



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1102655-3 B1



(22) Data do Depósito: 08/06/2011

(45) Data de Concessão: 22/01/2019

(54) Título: SISTEMA CATALÍTICO DO TIPO METALOCENO SUPORTADO, PROCESSO DE SÍNTESE E USO DO MESMO

(51) Int.Cl.: B01J 31/12; C07F 17/00; C08F 10/02.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL; BRASKEM S.A..

(72) Inventor(es): MÁRCIA SILVA LACERDA MIRANDA; RODRIGO BRAMBILLA; JOÃO HENRIQUE ZIMNOCH DOS SANTOS.

(57) Resumo: SISTEMA CATALÍTICO DO TIPO METALOCENO SUPORTADO, PROCESSO DE SÍNTESE E USO DO MESMO, POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, E, POLIETILENO LINEAR DE BAIXA OU ULTRA BAIXA DENSIDADE. A presente invenção se refere a um sistema catalítico composto por metaloceno em um suporte de sílica-magnésia híbrida sintetizada pelo método sol-gel, ao processo de preparação do sistema catalítico à base de metaloceno suportado a partir de uma sílica-magnésia híbrida sintetizada pelo método sol-gel, e aos polímeros e copolímeros de etileno com elevado teor de incorporação de α -olefinas superiores preparados com o uso desse sistema catalítico.

“SISTEMA CATALÍTICO DO TIPO METALOCENO SUPORTADO, PROCESSO DE SÍNTESE E USO DO MESMO”

[1] Os processos de polimerização de olefinas com o uso de catalisadores podem ser classificados em: processo em solução, processo *slurry* (em português, lama) e processo em fase gás.

[2] Um tipo de catalisador utilizado na polimerização de olefinas é o metalloceno. Nos processos *slurry* e fase gás esse catalisador precisa estar suportado, caso contrário, o polímero adere às paredes do reator, danificando o equipamento, podendo ocasionar até a parada de uma planta. Contudo, ao suportar o metalloceno, a atividade catalítica é reduzida consideravelmente quando comparado com catalisadores metallocenos não suportados.

[3] Dentre os diferentes suportes existentes no estado da técnica, o suporte a base de sílica é um dos mais utilizados.

[4] Diversas rotas de imobilização de metalloceno sobre a superfície da sílica vêm sendo descritas na literatura e podem ser classificadas em: (i) imobilização direta, (ii) imobilização sobre sílica funcionalizada com metilaluminoxano (MAO) ou com outros tipos de cocatalisadores; (iii) imobilização sobre sílicas modificadas com espaçadores; (iv) síntese *in situ* sobre o suporte e (v) síntese sobre sílica híbrida.

[5] A rota (i) consiste na reação entre os grupos silanóis da sílica e o grupo abandonador do metalloceno (cloreto ou hidreto) na presença de um solvente orgânico. A rota (ii) compreende essencialmente o pré-contato do suporte com MAO ou alquilalumínios comuns, seguido da imobilização do metalloceno. Na rota (iii), os sítios catalíticos são gerados ou afastados da superfície (espaçadores verticais) ou entre si (espaçadores horizontais). Em ambos os casos, o objetivo é aumentar a atividade catalítica desses catalisadores metallocênicos suportados. Na rota (iv), os grupos silanóis da superfície da sílica são reagidos com compostos do tipo MCl_4 ($M=Ti, Zr$) e posteriormente com íons indenila ou ciclopentadienila ou os grupos silanóis

da superfície da sílica são reagidos organosilanos dotados de ligantes do tipo ciclopentadieno ou indeno, que por desprotonação geram íons aromáticos passíveis de serem metalados com reagentes do tipo MCl_4 ($M=Ti, Zr$). A rota (v) consiste na obtenção de uma sílica contendo grupos orgânicos na superfície do tipo ciclopentadienil ou indenil, obtida pelo método sol-gel, seguida da reação com cloreto de titânio ou cloreto de zircônio. Essa rota difere das rotas anteriores pelo fato que, enquanto nas outras rotas a sílica empregada é comercial, previamente sintetizada, nessa rota, a sílica é sintetizada já contendo os ligantes orgânicos (sílicas híbridas). No estado da técnica exemplos dessas cinco rotas encontram-se comentadas nas revisões bibliográficas de G.G. Hlatky, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1347 e de J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chem. Rev.* 105 (2005) 4073.

[6] Paralelamente ao desenvolvimento de rotas de imobilização, alternativas ao uso de sílica como suporte têm sido investigadas. Como exemplos de outros suportes encontrados na literatura têm-se a alumina (M.F.V. Marques, M. de Alcantara, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 42 (2003) 9), o cloreto de magnésio (M.F.V. Marques, A. Conte, *Eur. Polym. Journ.* 37 (2001) 1887), as zeólitas (M.F.V. Marques, S.C. Moreira, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 192 (2003) 93) e a MCM-41 (H. Rahiala, I. Beurroies, T. Eklund, K. Hakala, R. Gougeon, P. Trens and J.B. Rosenholm, *J. Catal.* 188 (1999) 14).

[7] Todos esses sistemas apresentam inconvenientes, tais como, lixiviação das espécies ativas durante o processo de polimerização, incompleta fragmentação do suporte e redução significativa de atividade catalítica em relação aos sistemas homogêneos. Na tentativa de melhorar o desempenho dos catalisadores metallocenos suportados, a utilização de bissuportes de sílica com óxidos metálicos, tais como titânia (A.G. Fisch, N.S.M. Cardozo, A.R. Secchi, F.C. Stedile, P.R. Livotto, D.S. de Sá, Z.N. da Rocha, J. H.Z. dos Santos, *Appl. Catal. A: General* 354 (2009) 88) e zircônia

(T. Pothirat, B. Jongsomjit, P. Praserttham, Catal. Lett. 121 (2008) 266) surgem como uma alternativa. Outra alternativa são os bissuportes de sílica-magnésia, que vêm sendo utilizados na preparação de sistemas catalíticos híbridos Ziegler-Natta/metalloceno (H.S. Cho, D.J. Choi, W.Y. Lee, J. App. Polym. Sci. 78 (2000) 2318). Esses bissuportes são preparados através de reações de precipitação de silicatos de sódio com cloreto de magnésio.

[8] O documento de patente EP0416815, de titularidade da DOW, descreve a preparação de um catalisador com geometria tensionada (CGC). Essa geometria confere ao metalloceno a propriedade de incorporar comonômeros, como 1-octeno ou 1-deceno, e tem o diferencial de não precisar ser suportado. Assim, esse catalisador é utilizado na copolimerização do etileno com α -olefinas, tais como propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno, porém somente em processos em solução.

[9] Já documento de patente EP0705849, de titularidade da Idemitsu Kosan Co. Ltd., descreve a síntese de um complexo catalítico do tipo metalloceno CGC e sua aplicação na copolimerização do etileno com α -olefinas. A patente também relata que o catalisador pode ser utilizado imobilizado em um suporte inorgânico como, por exemplo, sílica, alumina, magnésia e bissuportes desses óxidos. O copolímero resultante apresentou teor de incorporação de octeno de até 30% (base molar).

[10] Outro exemplo de metalloceno CGC suportado está descrito na Patente EP0662979 para a copolimerização do etileno com α -olefinas. A síntese do catalisador suportado consistiu basicamente na imobilização do complexo catalítico sobre uma sílica previamente modificada com metilaluminoxano. Porém, a ativação desse sistema foi realizada com organoboranos, que além de possuírem alto custo contêm grupos aromáticos que são poluentes e também causam danos à saúde.

[11] Na literatura aberta, a heterogeneização de catalisadores CGC vem sendo realizada através da síntese *in situ* sobre sílica comercial e

compreende no *grafting* de grupos aminosilanos na superfície da sílica, seguido da reação com alquilítio, reação com tetrametil-ciclopentadienil-clorosilano e metalação. Uma variação desse método utiliza sílica modificada com aminopropil preparada através da hidrólise de uma imina. Contudo, as atividades catalíticas desses sistemas, da ordem de 30 kg de PE (mol de Ti.h.atm^{-1}) (ou 12 g de PE (g de cat) $^{-1}$), são ainda muito baixas do ponto de vista industrial (M.W. McKittrick, C.W. Jones, J. Catal. 227 (2004) 186–201).

[12] Outro sistema catalítico suportado para a polimerização de etileno com α -olefinas de cadeia longa, particularmente 1-octeno, foi desenvolvido por Soga et. al., em Macromolecular Rapid Communications 18 (1997) 9. Nesse trabalho, uma sílica comercial foi modificada com grupos aminopropilsilano através do método de enxerto. Sobre esse suporte funcionalizado foi imobilizado o catalisador metalloceno. Esse sistema apresentou atividade catalítica na copolimerização do etileno com 1-octeno da ordem de 2 kg de polímero (mol de Ti.h.atm^{-1}). Os copolímeros de etileno com 1-octeno apresentaram teor de incorporação de comonômero de até 37%. Ainda, o produto das razões de reatividade $r_E \cdot r_O \geq 0,42$ indicaram a formação de copolímeros randômicos.

[13] A preparação de catalisadores metallocenos contendo grupamentos alquilalcóxissilanos e seu método de imobilização são descritos no documento de patente EP0839836. A rota de imobilização consiste no enxerto dos metallocenos sobre a sílica, onde os grupos alquilalcóxissilanos são os sítios para ligação com o suporte. Esses sistemas catalíticos podem ser utilizados para a copolimerização do etileno com α -olefinas de até oito átomos de carbono. Entretanto, os copolímeros obtidos apresentam distribuição randômica, e o teor de incorporação de α -olefina é da ordem de apenas 1%.

[14] Já a Patente EP0927201B1, de titularidade da Hyundai Petrochemical Co. Ltd., descreve a preparação de catalisadores metallocenos

suportados para a copolimerização de etileno com α -olefinas que podem ser ativados sem a utilização de metilaluminoxano. Esses sistemas catalíticos suportados podem ser preparados através de duas rotas distintas: (i) imobilização direta do complexo catalítico sobre alumina ou cloreto de magnésio e posterior reação com alquilalumínio (ii) modificação de sílica ou alumina com metilaluminoxano, imobilização do metalloceno sobre esse suporte modificado e reação com alquilalumínio. Porém, o teor de metalloceno fixado é limitado pela quantidade e acessibilidade de grupos hidroxila na superfície do suporte.

[15] Assim, apesar das diversas tentativas de síntese de sistemas catalíticos de metalloceno suportado, esses sistemas continuam apresentando o inconveniente da baixa atividade catalítica.

[16] Desta forma, a presente invenção vem superar os problemas do estado da técnica, apresentando um novo sistema catalítico que, além de ser sintetizado por um processo totalmente novo, tem como diferencial a alta atividade catalítica, quando comparado com outros catalisadores metallocenos suportados.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[17] A presente invenção se refere a um sistema catalítico composto por metalloceno em um suporte de sílica-magnésia híbrida sintetizada pelo método sol-gel, ao processo de preparação do sistema catalítico à base de metalloceno suportado a partir de uma sílica-magnésia híbrida sintetizada pelo método sol-gel, e aos polímeros e copolímeros de etileno com elevado teor de incorporação de α -olefinas superiores preparados com o uso desse sistema catalítico.

[18] Além da presença de Mg, que gera sítios ácidos de Lewis, o suporte da presente invenção apresenta grupamentos orgânicos com a funcionalidade amino para ancoramento do metalloceno. Nesse sistema catalítico, os grupos amino do composto orgânico ligado quimicamente ao

suporte compõe a esfera de coordenação do metal e a parte orgânica desempenha um papel de espaçador da superfície, que juntamente com as características do complexo metalloceno imobilizado, produz sítios menos impedidos estericamente para a coordenação de olefinas. As propriedades texturais desse catalisador suportado são idênticas às obtidas para o suporte catalítico de sílica-magnésia híbrida.

[19] O teor de metal do catalisador metalloceno suportado da presente invenção é até 10 vezes maior que os teores obtidos por uma rota de imobilização via *grafting* (convencional).

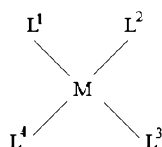
[20] O sistema catalítico suportado da presente invenção apresenta atividade catalítica na polimerização de etileno e na copolimerização de etileno com α -olefinas na faixa de 100 a 10.000 kg de polímero/(mol Ti.h.atm). Os homopolímeros de etileno obtidos com esse sistema apresentam massa molecular média na faixa de 1000 a 2000 kg/mol, e polidispersão entre 2 e 30. Assim, o sistema catalítico da presente invenção permite a obtenção de copolímeros de etileno com α -olefinas superiores com teores de incorporação na faixa de 1-70% (mol/mol) e distribuição alternada das unidades de comonômero.

Sistema Catalítico

[21] O sistema catalítico da presente invenção é composto por um suporte de sílica-híbrida (sílica/magnésia) sintetizada pelo processo sol-gel, contendo grupos orgânicos aminoalquil como sítios para ligação com metalloceno.

[22] Preferencialmente, os grupos orgânicos são aminoalquilas de 1 a 18 carbonos, mais preferencialmente, o grupo orgânico compreende de 1 a 9 carbonos.

[23] O metalloceno da presente invenção compreende uma estrutura de acordo com a fórmula I,



Fórmula I

onde,

M é um metal de transição dos grupos 4 ou 5,

L^1 é um ligante volumoso do tipo ciclopentadienil (Cp), indenil (Ind) ou fluorenil (Flu), substituído ou não por hidrogênio, alquila, cicloalquila, arila, alquenila, alquilarila, arilalquila ou arilalquenila,

L^2 , L^3 e L^4 podem ser grupos halogênicos, alcóxidos ou alquila.

[24] Preferencialmente, os metais de transição dos grupos 4 ou 5 são o Ti, Zr ou Hf.

[25] O teor de catalisador metalloceno da presente invenção é de cerca de 0,1 a 10% (p/p).

[26] O suporte catalítico de sílica-magnésia híbrida da presente invenção consiste de um material formado predominantemente por sílica gel, apresentando teores de Mg na superfície de cerca de 0,1 a 12% (p/p). O teor de recobrimento do suporte pelos grupos orgânicos aminoalquil na superfície do dito suporte é de cerca de 1 a 200 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. As áreas específicas e o diâmetro médio de poros desse suporte híbrido são de cerca de 10 a 500 m^2/g e 10 a 100 Å, respectivamente.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[27] O processo de síntese de um sistema catalítico metalloceno suportado a partir de uma sílica-magnésia híbrida sintetizada pelo método sol-gel da presente invenção é dividido em duas partes: (i) preparação do suporte catalítico híbrido e (ii) síntese do catalisador metalloceno suportado, as quais serão descritas adiante.

i. Preparação do suporte catalítico híbrido

(a) Preparação de uma solução de um ácido em um álcool;

(b) Reação de uma solução de tetraalquilortosilicato sobre com

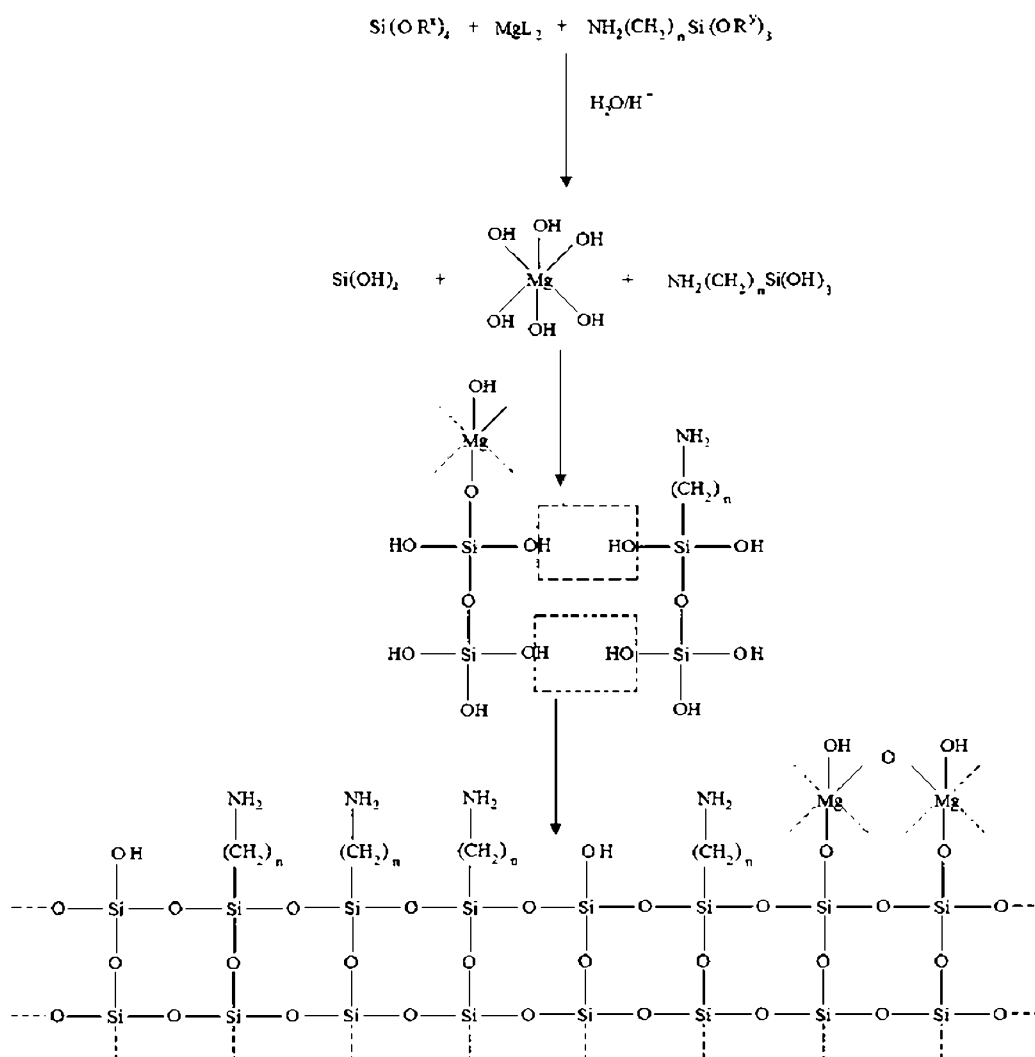
a solução obtida em (a);

(c) Reação de um sal de magnésio com a solução obtida em (b);

(d) Reação de um trialcóxidoorganosilano contendo funcionalidade amino com a suspensão obtida em (c);

(e) Remoção do solvente, lavagem e secagem do produto da reação obtida em (d).

[28] As reações envolvidas no processo de preparação do suporte catalítico híbrido estão ilustradas no Esquema 1 abaixo.



Esquema 1

onde,

Rx e Ry são grupos alquila,

L pode ser íons haleto, nitrato ou grupos alcóxido, e

n é um número entre 1 e 6.

[29] Na etapa (a) da presente invenção uma solução aquosa de um ácido com concentração na faixa de 0,1 a 5 mol/L é diluída em um álcool. Preferencialmente é utilizado ácido com concentração de 2 mol/L. O fator de diluição é de cerca de 2 a 100. Preferencialmente o fator de diluição utilizado na presente invenção é 20.

[30] Na etapa (b) da presente invenção é realizada a adição de uma solução alcoólica de tetraalquilortosilicato sobre a solução obtida em (a).

[31] A proporção volumétrica de tetraalquilortosilicato em relação ao álcool é de cerca de 1:100 a 1:1. Preferencialmente, a proporção volumétrica de tetraalquilortosilicato e álcool utilizada na presente invenção é de cerca de 1:2.

[32] O tempo de reação é de cerca de 1 a 48 horas, sendo preferencialmente de cerca de 24 horas. Na etapa (c) da presente invenção é realizada a adição de uma suspensão aquosa de um sal de magnésio à suspensão obtida em (b).

[33] A proporção molar de sal de magnésio em relação ao tetraalquilortosilicato utilizada na presente invenção deve estar na faixa de 1:50 a 2:1. Preferencialmente, uma razão molar de 1:5 deve ser utilizada.

[34] Opcionalmente, esta etapa pode ser realizada concomitantemente com a etapa (b).

[35] O tempo de reação é de cerca de 1 a 48 horas, sendo preferencialmente de cerca de 8 horas.

[36] Na etapa (d) processo de preparação do sistema catalítico suportado da presente invenção é realizada a adição de um trialcóxidoorganosilano contendo funcionalidade amino na forma de uma solução alcoólica na suspensão obtida em (c).

[37] A proporção volumétrica de trialcóxidoorganosilano contendo funcionalidade amino em relação ao álcool é de cerca de 1:100 a 1:1.

Preferencialmente, a proporção volumétrica é de cerca de 1:2.

[38] Nas etapas (a), (b), (c) e (d), a velocidade de agitação da mistura é de cerca de 50 rpm a 40.000 rpm, sendo preferencialmente de cerca de 100 a 300 rpm, e a temperatura de reação (nas etapas (b), (c) e (d)) é de cerca de 0 a 70°C, sendo preferencialmente de cerca de 20 a 30°C.

[39] A razão molar de trialcóxidoorganosilano contendo funcionalidade amino em relação ao tetraalquilortosilicato utilizada na presente invenção é de cerca de 1:50 a 1:0. Preferencialmente, a razão molar é de cerca de 1:20.

[40] O tempo de reação (etapa (d)) é de cerca de 5 a 90 horas, sendo preferencialmente de cerca de 10 a 60 horas.

[41] Na etapa (e) é realizada a remoção do solvente, secagem e lavagem do produto da reação obtida em (d).

[42] A remoção do solvente pode ser realizada por evaporação à temperatura ambiente, filtração, centrifugação ou à pressão reduzida. Preferencialmente, é realizada a filtração e secagem à pressão reduzida por 12 horas.

[43] A lavagem do produto é realizada com álcool. Após a lavagem, o produto é seco a pressão reduzida por 12 horas.

[44] Os teores de nitrogênio nos suportes catalíticos obtidos na presente invenção ficaram compreendidos entre 0,1 e 30%, precisamente entre 0,5% e 20%.

[45] As áreas específicas dos suportes catalíticos obtidos na presente invenção ficaram compreendidas entre 10 e 500 m²/g.

[46] O diâmetro médio de poros ficou compreendido entre 20 e 100 Å.

[47] Assim, o suporte catalítico da presente invenção é preparado através da reação de sol-gel hidrolítico em meio ácido a partir de um tetraalquilortosilicato, de um sal de magnésio e de um

trialcóxidoorganosilano.

[48] Exemplos não limitantes de tetraalquilortosilicatos que podem ser utilizados na presente invenção incluem tetrametilortosilicato (TMOS), tetraetilortosilicato (TEOS), tetrapropilortosilicato (TPOS) e tetrabutilortosilicato (TBOS). Preferencialmente deve ser utilizado TEOS.

[49] Exemplos não limitantes de ácidos que podem ser utilizados na presente invenção incluem os ácidos clorídrico, fluorídrico e nítrico, ou misturas dos mesmos. Preferencialmente, o ácido utilizado na presente invenção é o ácido clorídrico.

[50] Exemplos não limitantes de trialcóxidoorganosilanos contendo funcionalidade amino que podem ser utilizados na presente invenção incluem aminometiltrimetoxissilano (AMTMS), 2-aminoetiltrimetoxissilano (AETMS), 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), 4-aminobutiltrimetoxissilano (ABTMS), 5-aminopentiltrimetoxissilano (APETMS), 6-aminohexiltrimetoxissilano (AHTMS), aminometiltrietoxissilano (AMTES), 2-aminoetiltrietoxissilano (AETES), 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), 4-aminobutiltrietoxissilano (ABTES), 5-aminopentiltrietoxissilano (APETES) e 6-aminohexiltrietoxissilano. Preferencialmente, o trialcóxidoorganosilano utilizado na presente invenção é o APTES.

[51] Exemplos não limitantes de alcoóis que podem ser utilizados na presente invenção incluem metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol e 2-hexanol, ou misturas dos mesmos. Preferencialmente, o álcool utilizado na presente invenção é o etanol.

[52] Exemplos não limitantes de sais de magnésio que podem ser utilizados na presente invenção incluem nitrato de magnésio, sulfato de magnésio e cloreto de magnésio. Preferencialmente, o sal de magnésio utilizado na presente invenção é o cloreto de magnésio.

[53] O cocatalisadores são usualmente aplicados na ativação de

catalisadores metallocenos, pois na polimerização geram a espécie catiônica devido ao seu caráter ácido de Lewis. Na presente invenção, esperava-se que a adição de grupos orgânicos aminoalquil reduzissem a ativação do catalisador devido ao seu caráter básico, inibindo os sítios ácido de Lewis. Porém, apesar da presença dos grupos aminoalquil, o sal de magnésio gerou alguns sítios ácidos de Lewis sobre a superfície do suporte híbrido e manteve a característica ácida dos sítios de ativação. E desta forma, os grupos aminoalquil presentes na superfície do suporte tornaram-se os sítios de ligação do complexo metalloceno.

II. Síntese do catalisador metalloceno suportado

(f) Tratamento térmico do produto obtido em (e);

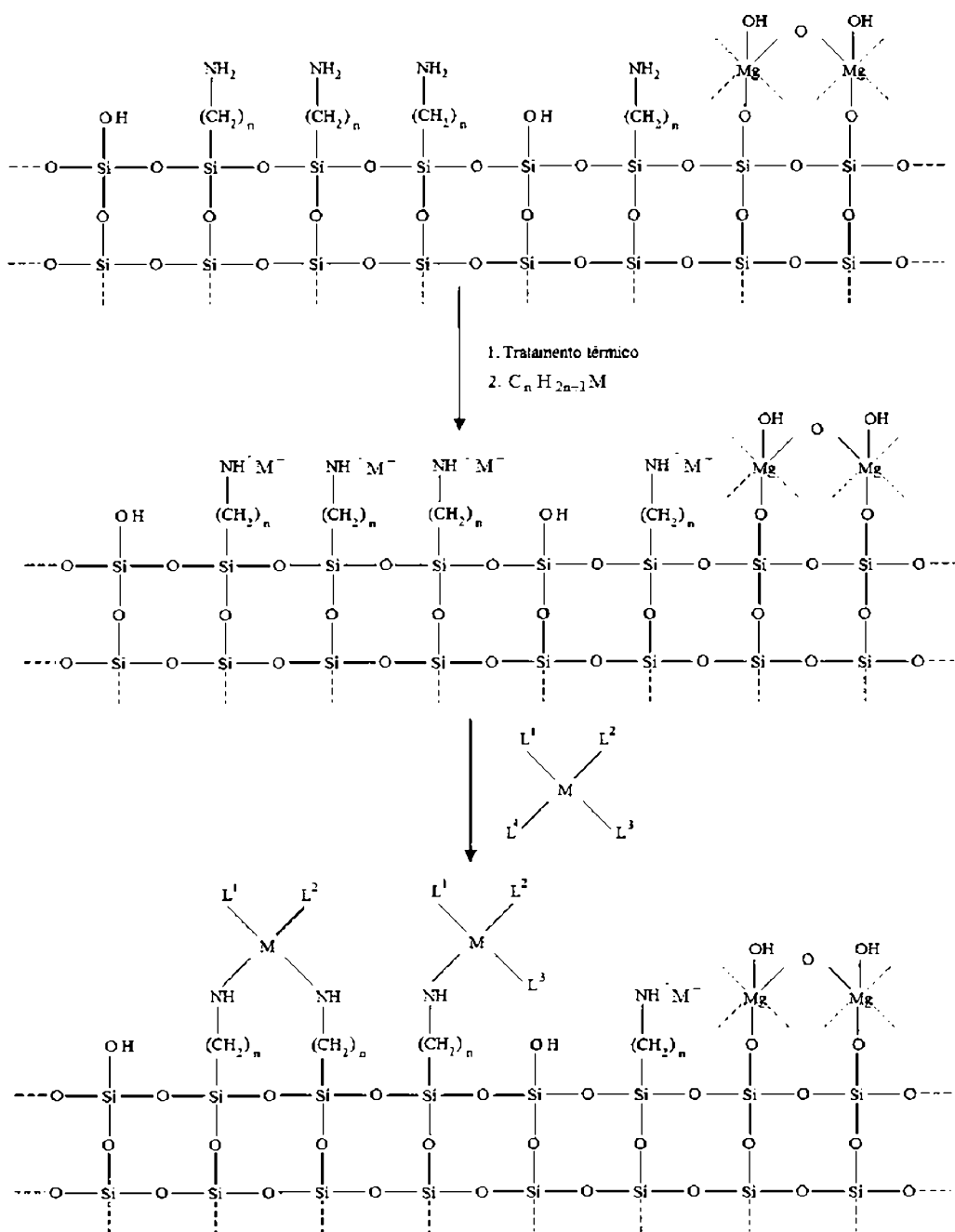
(g) Reação do produto obtido em (f) com um composto organometálico à base de metal de transição do grupo I em um solvente orgânico inerte;

(h) Remoção do solvente do produto obtido em (g);

(i) Reação do produto sólido obtido em (h) com uma solução de metalloceno à base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica em um solvente orgânico inerte;

(j) Lavagem e remoção do solvente do produto da reação obtida em (i).

[54] O Esquema 2 ilustra a síntese do catalisador metalloceno com o suporte catalítico com posterior imobilização do complexo ML_4 .



onde,

M é um metal de transição dos grupos 4 ou 5,

L^1 é um ligante volumoso do tipo ciclopentadienil (Cp), indenil (Ind) ou fluorenil (Flu), substituído ou não por hidrogênio, alquila, cicloalquila, arila, alquenila, alquilarila, arilalquila ou arilalquenila,

L^2 , L^3 e L^4 podem ser grupos halogênicos, alcóxidos ou alquila,

e

n é um número entre 1 e 6.

[55] Na etapa (f) do processo de preparação do sistema catalítico suportado da presente invenção é realizado um tratamento térmico do produto obtido após a etapa (e).

[56] A temperatura de tratamento é de cerca de 40 a 220°C. Preferencialmente, a temperatura é de cerca de 90 a 200°C.

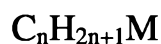
[57] O tempo de tratamento é de cerca de 1 a 200 horas, sendo preferencialmente de cerca de 8 a 24 horas.

[58] O tratamento térmico pode ser realizado a pressão atmosférica ou pressão reduzida.

[59] Na etapa (g), reage-se o produto obtido em (f) com um composto organometálico à base de metal de transição do grupo I em um solvente orgânico inerte, seguida de um resfriamento numa faixa de temperatura de cerca de 0 a -80°C.

[60] Exemplos não limitantes de solventes orgânicos inertes que podem ser utilizados para a suspensão do produto obtido em (f) são ciclohexano, n-hexano, n-heptano e n-octano. Preferencialmente deve ser utilizado n-hexano.

[61] O composto organometálico a base de metal de transição do grupo I utilizado na presente invenção compreende a Fórmula II:



Fórmula II

onde,

M é um metal de transição do grupo 1;

n é um número entre 1 e 6.

[62] Exemplos não limitantes de compostos organometálicos da presente invenção são metil-lítio, 2-etil-lítio, 3-propil-lítio e n-butil-lítio. Preferencialmente, o composto organometálico da presente invenção é o n-butil-lítio. A quantidade desse composto utilizada é dependente da quantidade de trialcóxidoorganosilano contendo funcionalidade amino adicionada na

etapa (d). Deve ser adicionado um excesso de composto organometálico em relação a esse último.

[63] Alternativamente ao uso de composto organometálico do grupo I podem ser utilizados hidretos de metal do grupo I. Exemplos não limitantes desses compostos são hidreto de sódio, hidreto de potássio e hidreto de lítio. A quantidade desse composto utilizada é dependente da quantidade de trialcóxidoorganosilano contendo funcionalidade amino adicionada na etapa (d). Deve ser adicionado um excesso de hidreto de metal do grupo I em relação a esse último.

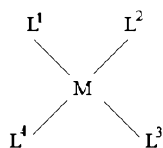
[64] O tempo de reação é de cerca de 1 a 20 horas. Preferencialmente, tempo de reação é de cerca de 4 a 16 horas.

[65] Na etapa (h) da presente invenção é realizada a remoção do solvente do produto obtido em (g);

[66] A remoção do solvente pode ser realizada por evaporação à temperatura ambiente, filtração, centrifugação ou à pressão reduzida. Preferencialmente, remoção do solvente é feita por secagem à pressão reduzida por cerca de 2 horas.

[67] Na etapa (i) do processo da presente invenção é realizada a reação do produto sólido obtido em (h) com uma solução de metalloceno em um solvente orgânico inerte.

[68] O metalloceno da presente invenção compreende uma estrutura de acordo com a Fórmula I:



Fórmula I

onde,

M é um metal de transição dos grupos 4 ou 5,

L^1 é um ligante volumoso do tipo ciclopentadienil (Cp), indenil (Ind) ou fluorenil (Flu), substituído ou não por hidrogênio, alquila,

cicloalquila, arila, alquenila, alquilarila, arilalquila ou arilalquenila,

L^2 , L^3 e L^4 podem ser grupos halogênicos, alcóxidos ou alquila.

[69] Preferencialmente, os metais de transição dos grupos 4 ou 5 são o Ti, Zr ou Hf. Preferencialmente, L^1 é um ciclopentadienil. Preferencialmente, L^2 , L^3 e L^4 são halogênicos.

[70] Exemplos representativos, mas não limitantes, de compostos tendo a Fórmula I incluem $CpTiCl_3$, $CpZrCl_3$, $CpHfCl_3$, $CpVCl_3$, $IndTiCl_3$, $IndZrCl_3$, $IndHfCl_3$, $IndVCl_3$, $FluTiCl_3$, $FluZrCl_3$, $FluHfCl_3$, $FluVCl_3$, $(MeCp)TiCl_3$, $(MeCp)ZrCl_3$, $(MeCp)HfCl_3$, $(MeCp)VCl_3$, $(nBuCp)TiCl_3$, $(nBuCp)ZrCl_3$, $(nBuCp)HfCl_3$, $(nBuCp)VCl_3$, $(Me_5Cp)TiCl_3$, $(Me_5Cp)ZrCl_3$, $(Me_5Cp)HfCl_3$, $(Me_5Cp)VCl_3$, $(4,7-Me_2Ind)TiCl_3$, $(4,7-Me_2Ind)ZrCl_3$, $(4,7-Me_2Ind)HfCl_3$, $(4,7-Me_2Ind)VCl_3$, $(2-MeInd)TiCl_3$, $(2-MeInd)ZrCl_3$, $(2-MeInd)HfCl_3$, $(2-MeInd)VCl_3$, $(2-arilInd)TiCl_3$, $(2-arilInd)ZrCl_3$, $(2-arilInd)HfCl_3$, $(2-arilInd)VCl_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)TiCl_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)ZrCl_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)HfCl_3$, $(4,5,6,7-H_4Ind)VCl_3$, $(9-MeFlu)TiCl_3$, $(9-MeFlu)ZrCl_3$, $(9-MeFlu)HfCl_3$, $(9-MeFlu)VCl_3$.

[71] Exemplos não limitantes de solventes orgânicos inertes que podem ser utilizados para a suspensão do dito metaloceno são: hexano, tolueno, o-xileno e p-xileno. Deve ser utilizado preferencialmente tolueno.

[72] A quantidade do dito metaloceno da presente invenção é de cerca de 0,1-10% em peso de metal em relação à massa do suporte híbrido catalítico, sendo preferencialmente de cerca de 0,1-5%.

[73] A temperatura da reação é de cerca de 0 a 60°C, sendo preferencialmente de cerca de 10 a 30°C.

[74] O tempo da reação é de cerca de 0,1h a 24h, sendo preferencialmente de cerca de 0,5 a 5 horas.

[75] Na etapa (j) do processo da presente invenção é realizada a lavagem do metaloceno suportado obtido na etapa (i). Essa lavagem é realizada com 5 a 10 alíquotas de 10 a 50 mL de solvente orgânico. A

temperatura de lavagem pode variar da temperatura ambiente até cerca de 70°C.

[76] Exemplos não limitantes dos solventes orgânicos que podem ser usados para a lavagem do catalisador metalloceno suportado obtido na etapa (i) incluem: tolueno, o-xileno e p-xileno. A remoção do solvente do produto da reação obtida em (i) é feita com pressão reduzida em cerca de 1 a 24 horas.

[77] Os catalisadores metallocenos suportados da presente invenção são apropriados para serem utilizados em processo de homopolimerização de etileno e copolimerização de etileno com α -olefinas em fases gás ou *slurry*.

[78] O cocatalisador usado no processo de homopolimerização de etileno e copolimerização de etileno com α -olefinas, utilizando o complexo suportado da presente invenção, é um alquilalumínio, preferencialmente MAO, TMAL, TEAL ou TIBAL. A razão molar Al/M no processo de homopolimerização e copolimerização de etileno é de cerca de 150 a 700, preferencialmente de cerca de 200 a 650. Uma vantagem dos catalisadores metallocenos suportados descritos na presente invenção em relação à maioria dos outros catalisadores metallocenos suportados presente no estado da técnica é a possibilidade de ativação com o uso de baixa quantidade de cocatalisador sem perda significativa da atividade catalítica. Essa redução na quantidade de cocatalisador utilizada em polimerização possivelmente irá se traduzir em um menor custo para utilização desses catalisadores em processos industriais em comparação a outros catalisadores metallocenos suportados. Variações nas ordens de adição dos cocatalisadores não foram investigadas, mas futuramente poderão ser realizadas.

[79] Os catalisadores metallocenos suportados da presente invenção são vantajosamente utilizados na homopolimerização de etileno e copolimerização de etileno com α -olefinas tais como, propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, até 1-

octadeceno. Ainda, o sistema catalisador da presente invenção permite a obtenção de copolímeros com teor de incorporação de α -olefina de cadeia longa de até 70%, que é um teor considerado alto em comparação com a maioria dos outros catalisadores metallocenos suportados. Essa maior incorporação ocorre sem redução da atividade catalítica dos sistemas suportados em comparação ao desempenho dos mesmos em reações de homopolimerização de etileno, ou seja, mesmo adicionando-se um alto teor de comonômero não há uma redução da atividade catalítica e a atividade é da mesma ordem da homopolimerização.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[80] A Figura 1 ilustra um espectro de emissão de fluorescência na região de 350 a 550 nm para o PBA na superfície dos suportes da presente invenção, onde (a) é referente ao PBA do Exemplo 1; (b) é referente ao PBA do Exemplo 2 e (c) é referente ao PBA do Exemplo 3.

[81] A Figura 2 ilustra as curvas de DSC para os copolímeros de etileno-1-octeno e etileno-1-deceno obtidos com o sistema catalítico do exemplo 6.

EXEMPLOS

[82] Exemplos da presente invenção são fornecidos a seguir. Os exemplos aqui descritos não devem ser considerados limitativos da invenção.

[83] Nos exemplos da presente invenção, TEOS (Merck, > 98% de pureza), cloreto de magnésio (Sigma Aldrich, >99,9% de pureza), 3-aminopropiltriethoxissilano (Aldrich, 98% de pureza), etanol (Merck, 99,8% de pureza), ácido clorídrico (Merck, 37% em HCl), n-butil-lítio (Sigma Aldrich, solução 1,6 M em hexano) TEAL (Akzo), MAO (Akzo) e cloreto de ciclopentadienil titânio (IV) (Sigma Aldrich, > 97% de pureza) são utilizados sem prévia purificação. O tolueno (Nuclear, 98% de pureza) e o 1-octeno (Merck, 98% de pureza), utilizado na preparação do sistema catalítico e na copolimerização de etileno com alfa-olefinas, são secos de acordo com as

técnicas usuais. Todas as manipulações foram realizadas utilizando atmosfera inerte de nitrogênio com limite máximo de 1,5 ppm de umidade.

Preparação do suporte catalítico híbrido

Exemplo 1

[84] Este exemplo ilustra o uso de TEOS e 3-aminopropilsilano, na razão molar de 20: 1, como reagentes de preparação do suporte catalítico híbrido.

[85] Em uma solução de etanol, ácido clorídrico e água com pH em torno de 2,0, sob agitação de 250 rpm é adicionado TEOS diluído em etanol. A suspensão é deixada sob agitação mecânica de 250 rpm por 24 horas. Após esse período, quantidade pré-calculada de cloreto de magnésio suspenso em água é adicionada à suspensão. A razão molar TEOS:MgCl₂ adicionada é de 5:1. Após 8 horas de reação, 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) diluído em etanol foi adicionado ao sistema reacional. A razão molar TEOS:APTES adicionada é de 20:1. A mistura reacional é mantida sob agitação de 250 rpm até a formação do produto (16 horas adicionais). A suspensão é filtrada e o produto lavado com 10 alíquotas de 5 mL de etanol. Após a lavagem, o produto é seco a pressão reduzida por 12 horas.

[86] O composto obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

- Teor de N: 0,8% (p/p)
- Teor de Mg: 4,3 (p/p)
- Área específica (S_{BET}): 235 m²/g
- Diâmetro médio de poros (D_p): 94 Å
- Teor de APTES: 0,6 mmol/g

Exemplo 2

[87] Este exemplo ilustra o uso de TEOS e 3-aminopropilsilano, na razão molar de 5:1, como reagentes de preparação do suporte catalítico híbrido.

[88] Em uma solução de etanol, ácido clorídrico e água com pH em torno de 2,0, sob agitação de 250 rpm é adicionado TEOS diluído em etanol. A suspensão é deixada sob agitação mecânica de 250 rpm por 24 horas. Após esse período, quantidade pré-calculada de cloreto de magnésio suspenso em água é adicionada à suspensão. A razão molar TEOS:MgCl₂ adicionada é de 5:1. Após 8 horas de reação, 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) diluído em etanol é adicionado ao sistema reacional. A razão molar TEOS:APTES adicionada é de 5:1. A mistura reacional é mantida sob agitação de 250 rpm até a formação do produto (16 horas adicionais). A suspensão é filtrada e o produto lavado com 10 alíquotas de 5 mL de etanol. Após a lavagem, o produto é seco a pressão reduzida por 12 horas.

[89] O componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

- Teor de N: 1,5% (p/p)
- Teor de Mg: 4,3 (p/p)
- Área específica (S_{BET}): 43 m²/g
- Diâmetro médio de poros (D_p): 40 Å
- Teor de APTES: 1,1 mmol/g

Exemplo 3

[90] Este exemplo ilustra o uso de TEOS e 3-aminopropilsilano, na razão molar de 2:1, como reagentes de preparação do suporte catalítico híbrido.

[91] Em uma solução de etanol, ácido clorídrico e água com pH em torno de 2,0, sob agitação de 250 rpm é adicionado TEOS diluído em etanol. A suspensão é deixada sob agitação mecânica de 250 rpm por 24 horas. Após esse período, quantidade pré-calculada de cloreto de magnésio suspenso em água é adicionada à suspensão. A razão molar TEOS:MgCl₂ adicionada é de 5:1. Após 8 horas de reação, 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) diluído em etanol é adicionado ao sistema reacional. A razão molar TEOS: APTES

adicionada é de 2:1. A mistura reacional é mantida sob agitação de 250 rpm até a formação do produto (16 horas adicionais). A suspensão é filtrada e o produto lavado com 10 alíquotas de 5 mL de etanol. Após a lavagem, o produto é seco a pressão reduzida por 12 horas.

[92] O componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

- Teor de N: 3,3% (p/p)
- Teor de Mg: 4,3 (p/p)
- Área específica (S_{BET}): 25 m²/g
- Diâmetro médio de poros (D_p): 32 Å
- Teor de APTES: 2,4 mmol/g

Exemplo 4-Exemplo comparativo

[93] Este Exemplo ilustra o uso de TEOS como reagente de preparação do suporte catalítico, diretamente na sílica.

[94] Em uma solução de etanol, ácido clorídrico e água com pH em torno de 2,0, sob agitação de 250 rpm é adicionado TEOS diluído em etanol. A mistura reacional é deixada sob agitação mecânica de 250 rpm até a formação do produto (48 h). A suspensão é filtrada e o produto lavado com 10 alíquotas de 5 mL de etanol. Após a lavagem, o produto é seco a pressão reduzida por 12 horas.

[95] O componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

- Área específica (S_{BET}): 105 m²/g
- Diâmetro médio de poros (D_p): 60 Å

Exemplo 5-Exemplo comparativo

[96] Este Exemplo ilustra o uso de TEOS e MgCl₂, na razão molar de 5:1, como reagentes de preparação do suporte catalítico.

[97] Em uma solução de etanol, ácido clorídrico e água com pH em torno de 2,0, sob agitação de 250 rpm é adicionado TEOS diluído em etanol.

A suspensão é deixada sob agitação mecânica de 250 rpm por 24 horas. Após esse período, quantidade pré-calculada de cloreto de magnésio suspenso em água é adicionada à suspensão. A razão molar TEOS: MgCl_2 adicionada é de 5:1. A mistura reacional é deixada sob agitação mecânica de 250 rpm até a formação do produto (24 horas adicionais). A suspensão é filtrada e o produto lavado com 10 alíquotas de 5 mL de etanol. Após a lavagem, o produto é seco a pressão reduzida por 12 horas.

[98] O componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

- Teor de Mg: 4,3 (p/p)
- Área específica (S_{BET}): 379 m^2/g
- Diâmetro médio de poros (D_p): 30 Å

[99] Com o objetivo de determinar a separação relativa entre os grupos aminopropilsilano presentes nos suportes catalíticos da presente invenção, foram obtidos os espectros de emissão de fluorescência, através da excitação a 330 nm, dos suportes enxertados com ácido 1-pirenobutírico (PBA), como mostrado na Figura 1.

[100] Assim, de acordo com a Figura 1, o espectro de emissão fluorescência do PBA enxertado na superfície do suporte do Exemplo 1 apresenta três bandas bem definidas em 377, 397 e 419 nm, que podem ser atribuídas a forma monomérica do PBA. Além dessas bandas, observa-se, também, uma banda larga entre 425-550 nm, que pode ser atribuída a presença de excímeros. Para o sistema PBA/Exemplo 2 (Figura 1b), pode-se observar no espectro uma redução na intensidade das bandas atribuídas a forma monomérica do PBA e um aumento da intensidade da banda atribuída aos excímeros. Finalmente, para o sistema PBA/Exemplo 3 (Figura 1c), pode-se notar no espectro de fluorescência uma redução bastante significativa nas bandas atribuídas a forma monomérica do PBA e um aumento de intensidade e largura da banda de excímeros. As razões entre as intensidades da banda de

excímeros (em 425-550 nm) e da banda de monômeros (em 377 nm) foram calculadas para os diferentes sistemas, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1

Sistema	Teor de aminopropilsilano (mmol NH ₂ g ⁻¹ suporte)	I _{exc} /I _{mon}
PBA/Exemplo 1	0,6	0,42
PBA/Exemplo 2	1,1	0,91
PBA/Exemplo 3	2,4	5,98

[101] De acordo com a Tabela 1, o aumento do teor de aminopropilsilano nos suportes de sílica-magnésia-aminopropil acarreta em um acréscimo da razão I_{exc}/I_{mon}, ou seja, da quantidade de excímeros nos materiais. Por exemplo, o sistema PBA/Exemplo 1 apresenta uma razão I_{exc}/I_{mon} igual a 0,42, que é, aproximadamente, 14 vezes inferior àquela observada para o sistema PBA/Exemplo 3, cuja razão é de 5,98. Esse resultado pode ser atribuído a uma maior população de moléculas de PBA monoméricas, que estão mais afastadas que 10 Å, no sistema PBA/Exemplo 1, em comparação ao sistema PBA/Exemplo 3. Portanto, considerando que os grupos aminopropilsilano são os sítios de ligação das moléculas de PBA, pode-se inferir que o aumento do teor de APTES nos suportes resulta em um aumento da população de grupos aminopropilsilano com espaçamento inferior a 10 Å. Portanto, o suporte do exemplo 1 obteve o melhor espaçamento.

Preparação do catalisador metalloceno suportado

Exemplos 6-10

[102] O suporte catalítico híbrido obtido conforme os exemplos descritos acima é tratado a uma temperatura de 200°C por 8 horas sob vácuo. Esse suporte tratado é suspenso em hexano e a suspensão é resfriada a -10°C. O sistema é mantido sob agitação mecânica de 250 rpm. Um volume pré-calculado de solução de n-butil-lítio 1,6 M é adicionado a essa suspensão. A quantidade em mol que é utilizada desse reagente é superior ao número de mols de aminopropil presente no suporte. A reação é mantida sob agitação por 4 horas. Após esse período, o solvente é removido através de pressão reduzida. Em seguida, o sólido é suspenso em tolueno e a essa suspensão é

adicionada uma solução de cloreto de ciclopentadienil titânio (IV). A quantidade molar desse complexo catalítico que é utilizada é equivalente ao número de mols de n-butil-lítio anteriormente adicionado. A suspensão é deixada sob agitação à temperatura ambiente por 4 horas. O solvente é removido por decantação/sifonação e o sólido é lavado com 5 alíquotas de 10 mL de tolueno. Após a lavagem, o catalisador suportado é seco sob vácuo por 8 horas. Os resultados de teor de Ti (medido pela técnica de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford) e energia de ligação do Ti 2p (EL) (determinada através da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X) para os catalisadores metallocenos suportados obtidos com os suportes catalíticos híbridos dos exemplos 1-5 são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2

Suporte catalítico híbrido	Catalisador metalloceno suportado	Teor de Ti/SiO ₂ (%p/p)	Ti 2p EL (eV)
Exemplo 1	Exemplo 6	1,6	459,1
Exemplo 2	Exemplo 7	3,5	458,5
Exemplo 3	Exemplo 8	4,4	458,4
Exemplo 4	Exemplo 9	0,9	458,8
Exemplo 5	Exemplo 10	0,7	459,6

[103] De acordo com a Tabela 2, os catalisadores suportados preparados de acordo com os exemplos 6-8 possuem maior teor de fixação de metalloceno em comparação aos catalisadores dos exemplos comparativos 9 e 10. Além disso, os catalisadores dos exemplos 6-8 apresentam sítios catalíticos diferenciados em relação àqueles dos sistemas dos exemplos comparativos 9 e 10. Essas diferenças podem ser evidenciadas através das diferenças nas energias de ligação do Ti 2p.

Polimerizações

[104] Em um reator de aço da marca Parr® com 0,1 L de capacidade, equipado com controlador de temperatura e pressão e agitação mecânica, é adicionado hexano sob atmosfera de nitrogênio. Uma quantidade de 10 mL de TEA é adicionada para a lavagem do reator. O tempo de lavagem é de no mínimo trinta minutos. O líquido de lavagem é removido do reator por sifonação. Após a lavagem, são adicionados ao reator tolueno e mistura

TEA:MAO na proporção de 1:1 a uma temperatura de 40°C, e então o reator é purgado com etileno. Efetuada a purga, o pré-catalisador dissolvido em tolueno é adicionado ao reator, formando um sistema catalítico com $[Ti] = 5 \times 10^{-6}$ mol e razão molar Al/Ti igual a 500. Nas copolimerizações, são adicionados 10 mL de 1-octeno ou 1-deceno. A pressão de etileno é ajustada para 1,5 bar e a agitação para 250 rpm. Passado período de 1 hora, o reator é drenado em uma solução de etanol acidificado a 10% (v/v) com HCl em um copo de Becker, para desativação do sistema catalítico e precipitação do polímero. A mistura é filtrada e lavada com água destilada, sucessivas vezes até a eliminação do tolueno e resíduos catalíticos. O polímero retido no filtro é seco sob vácuo a 40°C e 10^{-1} bar, até apresentar peso constante. Os resultados de atividade catalítica dos catalisadores suportados dos exemplos 6-10 são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3

Catalisador metalloceno suportado	Atividade catalítica (kg pol/mol Ti.h.atm)	T _m (°C)	X _c (%)	M _w (kg mol ⁻¹)	M _w /M _n
Exemplo 6	520	138	51	1380	2,8
Exemplo 7	310	138	58	ND	ND
Exemplo 8	170	140	58	1720	26,2
Exemplo 9	20	134	38	170	2,3
Exemplo 10	110	138	43	220	2,7

ND = não determinado.

[105] De acordo com a Tabela 3, as atividades dos catalisadores dos exemplos 6-8 são superiores àquelas observadas para os catalisadores dos exemplos comparativos 9-10. Por exemplo, o catalisador suportado do exemplo 6 apresenta atividade 26 vezes superior àquela observada para o sistema do exemplo comparativo 9.

[106] A maior atividade catalítica dos sistemas dos exemplos 6-8 em comparação ao sistema do exemplo 9 pode ser atribuída à redução do caráter catiônico dos centros de Ti com a presença dos grupos aminopropilsilano. Apesar de um caráter catiônico moderado sobre o Ti favorecer a coordenação da olefina e acarretar em acréscimo da atividade catalítica, o caráter catiônico muito forte do centro metálico tende a coordenar fortemente a olefina, o que

por sua vez deve ser traduzir em uma diminuição da velocidade de propagação do crescimento da cadeia, reduzindo a atividade catalítica. Portanto, a redução do caráter catiônico do Ti com a presença de aminopropilsilano deve aumentar a velocidade de propagação do crescimento da cadeia, resultando em um aumento da atividade catalítica. Entretanto, o aumento do teor de grupos aminopropilsilano nos suportes resultou em uma queda da atividade dos catalisadores suportados. Esse comportamento pode ser atribuído a três fatores principais. O primeiro é a redução da área específica dos suportes e catalisadores suportados com o aumento do teor de grupos aminopropilsilano. Outro fator que pode estar contribuindo para a redução da atividade catalítica é a diminuição do espaçamento médio entre os grupos aminopropilsilano com o aumento do teor desses grupos nos suportes. Um menor espaçamento desses grupos na superfície pode resultar em um maior número de espécies catalíticas tridentadas, inativas à polimerização. Além disso, esse menor espaçamento deve causar um aumento das reações de desativação molecular devido à maior proximidade entre os centros metalocênicos. O terceiro fator é o acréscimo da densidade eletrônica do átomo de Ti com o aumento do teor de grupos aminopropilsilano, acarretando em uma menor tendência de coordenação da olefina e, conseqüentemente, diminuição da atividade catalítica.

[107] As temperaturas de fusão e cristalinidade dos polietilenos obtidos com esses sistemas são características de polietileno de alta densidade. Os polietilenos obtidos com os sistemas catalíticos da presente invenção apresentam peso molecular entre 1000 e 2000 kg mol⁻¹ e polidispersão na faixa de 2-30.

[108] As atividades do sistema catalítico do exemplo 6 em reações de copolimerização do etileno com 1-octeno e 1-deceno foram 490 e 470 kg pol/mol de Ti.h.atm, respectivamente, que são até 250 vezes superiores às atividades observadas para o sistema catalítico suportado de Soga et. al., em

Macromolecular Rapid Communications 18 (1997) 9.

[109] Os copolímeros de etileno com α -olefinas foram caracterizados em termos das temperaturas de fusão e cristalinidade pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). A Figura 2 apresenta as curvas de DSC para os copolímeros de etileno-1-octeno e etileno-1-deceno obtidos com o sistema catalítico do exemplo 6.

[110] De acordo com a Figura 2, os copolímeros de etileno-1-octeno e etileno-1-deceno apresentam curvas de DSC alargadas e com máximos centrados entre 50-100°C. As baixas magnitudes das endotermas de fusão evidenciam a formação de polímeros amorfos e são características de copolímeros com elevado teor de comonômero. Os valores de temperatura de fusão e cristalinidade para os copolímeros de etileno-1-octeno e etileno-1-deceno, obtidos com alguns dos sistemas catalíticos, são apresentados na Tabela 4. Para fins comparativos os valores de temperatura cristalinidade dos homopolímeros de etileno também foram adicionados à tabela.

Tabela 4

Sistema	Polímero	T _m (°C)	X _c (%)
CpTiCl ₃	Polietileno	133	44
	Copolímero etileno-1-octeno	55	<1
	Copolímero etileno-1-deceno	56	<1
Exemplo 10	Polietileno	134	43
	Copolímero etileno-1-octeno	118	19
	Copolímero etileno-1-deceno	105	12
Exemplo 6	Polietileno	137	51
	Copolímero etileno-1-octeno	57	<1
	Copolímero etileno-1-deceno	88	6

[111] De acordo com a Tabela 4, os copolímeros de etileno-1-octeno e etileno-1-deceno apresentam temperaturas de fusão (T_m) na faixa de 55-118°C. As cristalinidades dos copolímeros ficaram compreendidas entre 1 e 19%. Esses valores de T_m e X_c são inferiores àqueles observados para os homopolímeros de etileno e esse decréscimo é atribuído a inserção de ramificações na cadeia dos polietilenos, as quais tornam esses polímeros mais amorfos. A comparação entre os valores de temperatura e cristalinidade dos copolímeros obtidos com os diferentes sistemas catalíticos permite inferir que,

para uma mesma quantidade de α -olefina de cadeia longa adicionada na alimentação, os sistemas CpTiCl_3 e do exemplo 6 produzem copolímeros que podem ser classificados como polietilenos de baixíssima densidade. Já os copolímeros obtidos com o sistema do Exemplo 10 exibem valores de T_m e X_c característicos de polietilenos lineares de baixa densidade.

[112] Os resultados referentes ao teor e distribuição de 1-octeno ou 1-deceno nos copolímeros de etileno obtidos com alguns catalisadores são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5

Sistema	Copolímero	[CCC]	[ECC]	[ECE]	[EEE]	[CEC]	[CEE]	[C]	r_E	r_C	$r_E \cdot r_C$
CpTiCl_3	Etileno-1-octeno	-	-	-	-	-	-	28,6 ^a	-	-	-
	Etileno-1-deceno	3,0	8,8	16,3	32,9	6,4	32,6	28,1	9,9	0,08	0,79
Exemplo 10	Etileno-1-octeno	0	0	5,4	83,7	0	10,9	5,4	89,2	0	0
	Etileno-1-deceno	0	0	9,2	72,4	0	18,4	9,2	38,6	0	0
Exemplo 6	Etileno-1-octeno	2,4	2,3	21,2	16,8	8,8	48,5	26,1	8,1	0,02	0,16
	Etileno-1-deceno	0,8	5,8	15,2	43,1	4,6	30,5	21,8	13,3	0,04	0,53
Comparativo ^b	Etileno-1-octeno	6,7	13,7	16,3	8,0	14,1	41,2	36,8	4,5	0,1	0,45

^a: Determinado por Espectroscopia de RMN de ^1H ;

^b: Dados da referência 13. Sistema catalítico preparado através da imobilização de Cp^*TiCl_3 sobre sílica comercial modificada com grupos aminopropilsilano via *grafting*. Condições de polimerização: $[\text{Ti}] = 10^{-4}$ mol; Cocatalisador= MAO; $\text{Al/Ti} = 500$; Meio reacional: tolueno (100 mL); Temperatura= 40°C. Pressão de eteno= 1 atm; Volume de comonômero= 7 mL; Tempo= 60 min. Atividade catalítica da ordem de 2,0 kg PE (mol Ti.h.atm)⁻¹

[113] De acordo com a Tabela 5, o sistema CpTiCl_3 não suportado produz um copolímero de etileno-1-octeno com 28,6% de octeno incorporado. Para esse polímero, não foi possível realizar a análise de RMN de ^{13}C , e conseqüentemente, o cálculo das percentagens relativas de cada tríade, devido ao elevado teor de resíduo catalítico. O sistema suportado do exemplo 10, apesar de mais ativo na copolimerização do etileno com 1-octeno em comparação ao sistema CpTiCl_3 , produz um copolímero com baixo teor total de 1-octeno incorporado (5,4%). Em relação à distribuição de octeno, pode-se observar que o copolímero é exclusivamente formado pelas tríades [ECE] e [EEE], o que resulta em um produto das razões de reatividade de comonômero ($r_E \cdot r_C$) igual a zero, que é característico de um copolímero alternado. No caso do copolímero de etileno-1-octeno obtido com o sistema catalítico do exemplo 6, um teor de incorporação de octeno de 26,1% pode ser observado. Esse teor é da mesma ordem de grandeza daquele obtido para o

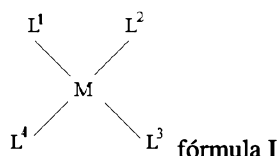
copolímero preparado com o catalisador CpTiCl_3 não suportado. Com respeito a distribuição de octeno, pode-se verificar que as tríades [ECE], [EEE] e [CEE] são majoritárias, levando a um produto das razões de reatividade de comonômero ($r_E \cdot r_C$) igual a 0,16. Quanto mais próximo de zero é o valor de $r_E \cdot r_C$, mais alternada é a distribuição das ramificações de comonômero no copolímero. Desta forma, o uso de catalisadores da presente invenção na copolimerização de etileno com 1-octeno resulta em polímeros com maior teor de octeno em comparação àqueles obtidos com o uso de catalisadores de CpTiCl_3 suportados em sílica-magnésia. Entretanto, a adição de aminopropilsilano ao suporte catalítico acarreta em uma distribuição mais randômica de octeno no copolímero resultante. Em comparação ao catalisador suportado de Soga et. al. (1997), o catalisador do exemplo 6, preparado através da imobilização do CpTiCl_3 sobre o suporte de sílica-magnésia modificado com grupos aminopropilsilano, produz um copolímero de etileno 1-octeno menos randômico, ou seja, mais alternado, o que pode ser verificado pelo valor de $r_E \cdot r_C$ mais próximo de zero. Outra diferença entre o desempenho na copolimerização do etileno com 1-octeno do catalisador do exemplo 6 e do catalisador de Soga et. al. (1997) é observada na atividade catalítica. O catalisador do exemplo 6 é, aproximadamente, 250 vezes mais ativo que o catalisador de Soga et. al. (1997). Portanto, o sistema catalítico da presente invenção apresenta atividade alta na copolimerização do etileno com 1-octeno e produz copolímero com elevado teor de octeno. Cabe salientar que essas são características de catalisadores com geometria tensionada (CGC), o que não é esperado para um catalisador metalloceno suportado. O sistema catalítico do exemplo 6, portanto, pode ser aplicado em processos fase gás ou suspensão (lama), visto que se trata de um catalisador suportado.

[114] O mesmo comportamento observado para os diferentes sistemas catalíticos na copolimerização do etileno com 1-octeno é verificado na copolimerização do etileno com 1-deceno, ou seja, que o uso de

catalisadores sintetizados através da imobilização de CpTiCl_3 em suportes de sílica-magnésia modificados com grupos aminopropilsilano na copolimerização de etileno com 1-deceno resulta em copolímeros com maior teor de deceno em comparação àqueles obtidos com o uso de catalisadores de CpTiCl_3 suportados em sílica-magnésia. Ainda, a adição de aminopropilsilano ao suporte catalítico acarreta em uma distribuição mais randômica de deceno no copolímero resultante.

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema catalítico do tipo metalloceno suportado, caracterizado pelo fato de compreender um suporte de sílica-magnésia híbrida sintetizada pelo processo sol-gel e grupamentos orgânicos com funcionalidade amino, ditos grupamentos sendo aminoalquilas de 1 a 18 carbonos, em que o dito metalloceno é definido conforme a fórmula I:



onde,

M é um metal de transição dos grupos 4 ou 5,

L^1 é um ligante volumoso do tipo ciclopentadienil (Cp), indenil (Ind) ou fluorenil (Flu), substituído ou não por hidrogênio, alquila, cicloalquila, arila, alquenila, alquilarila, arilalquila ou arilalquenila,

L^2 , L^3 e L^4 podem ser grupos halogênicos, alcóxidos ou alquila.

2. Sistema catalítico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os grupamentos orgânicos compreendem de 1 a 9 carbonos.

3. Sistema catalítico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o teor de recobrimento do suporte pelos grupamentos orgânicos na superfície do dito suporte é de 1 a 200 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$.

4. Sistema catalítico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o metal de transição dos grupos 4 ou 5 é Ti, Zr ou Hf.

5. Sistema catalítico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o teor de catalisador metalloceno é de 0,1 a 10% (p/p).

6. Sistema catalítico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o suporte catalítico de sílica-magnésia híbrida consiste em um material formado predominantemente

por sílica gel, apresentando teores de Mg na superfície de 0,1 a 12% (p/p).

7. Sistema catalítico, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que compreende área específica e diâmetro médio de poros de 10 a 500 m²/g e 10 a 100 Å, respectivamente.

8. Processo de síntese do sistema catalítico do tipo metalloceno suportado, como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

(i) preparação do suporte catalítico híbrido que compreende:

a. preparação de uma solução de um ácido com concentração na faixa de 0,1 a 5 mol/L em um álcool, com fator de diluição de 2 a 100;

b. reação de uma solução de tetraalquilortosilicato com a solução obtida em (a), de modo que a proporção volumétrica de tetraalquilortosilicato sobre o álcool é de 1:100 a 1:1;

c. reação de um sal de magnésio com a solução obtida em (b), por um tempo de reação de 1 a 48 horas, em que a proporção molar do sal de magnésio em relação ao tetraalquilortosilicato encontra-se na faixa de 1:50 a 2:1;

d. reação de um trialcóxidoorganosilano contendo funcionalidade amino com a suspensão obtida em (c), em que a proporção volumétrica do trialcóxidoorganosilano em relação ao álcool é de 1:100 a 1:1;

e. remoção do solvente, lavagem e secagem do produto da reação obtida em (d); e

(ii) Síntese do catalisador metalloceno suportado que compreende:

f. tratamento térmico do produto obtido em (e) a uma temperatura de 40 a 220°C, por um tempo de 1 a 200 horas;

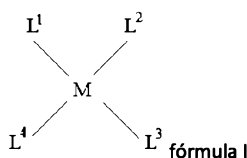
g. reação do produto obtido em (f) com um composto organometálico à base de metal de transição do grupo I em um solvente orgânico inerte, por um tempo de 1 a 20 horas, seguida de resfriamento a uma temperatura entre 0 e -80°C, em que dito composto organometálico compreende a fórmula II:



onde M é um metal de transição do grupo 1 e n é um número entre 1 e 6;

h. remoção do solvente do produto obtido em (g);

i. reação do produto sólido obtido em (h) com uma solução de metalloceno à base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica em um solvente orgânico inerte, a uma temperatura entre 0 e 60°C, por um período de tempo entre 0,1h e 24h, em que o metalloceno é definido conforme a fórmula I:



onde,

M é um metal de transição dos grupos 4 ou 5,

L^1 é um ligante volumoso do tipo ciclopentadienil (Cp), indenil (Ind) ou fluorenil (Flu), substituído ou não por hidrogênio, alquila, cicloalquila, arila, alquenila, alquilarila, arilalquila ou arilalquenila,

L^2 , L^3 e L^4 podem ser grupos halogênicos, alcóxidos ou alquila;

j. lavagem e remoção do solvente do produto da reação obtida em (i).

9. Processo de síntese, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o tetraalquilortosilicato empregado na etapa b. do processo de preparação do suporte catalítico híbrido é selecionado dentre o

grupo que compreende: tetrametilortosilicato (TMOS), tetraetilortosilicato (TEOS), tetrapropilortosilicato (TPOS) e tetrabutylortosilicato (TBOS).

10. Processo de síntese, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o tetraalquilortosilicato empregado na etapa b. do processo de preparação do suporte catalítico híbrido é o tetraetilortosilicato (TEOS).

11. Processo de síntese, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizado pelo fato de que a etapa (c) é realizada concomitantemente com a etapa (b).

12. Processo de síntese, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o trialcóxidoorganosilano empregado na etapa (d) do processo de preparação do suporte catalítico híbrido é selecionado dentre o grupo que compreende: aminometiltrimetoxissilano (AMTMS), 2-aminoetiltrimetoxissilano (AETMS), 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), 4-aminobutiltrimetoxissilano (ABTMS), 5-aminopentiltrimetoxissilano (APETMS), 6-aminohexiltrimetoxissilano (AHTMS), aminometiltrietoxissilano (AMTES), 2-aminoetiltrietoxissilano (AETES), 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), 4-aminobutiltrietoxissilano (ABTES), 5-aminopentiltrietoxissilano (APETES) e 6-aminohexiltrietoxissilano.

13. Processo de síntese, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o trialcóxidoorganosilano empregado na etapa (d) do processo de preparação do suporte catalítico híbrido é o 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES).

14. Processo de síntese, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 13, caracterizado pelo fato de que a velocidade de agitação da mistura nas etapas (a), (b), (c) e (d) é de 50 rpm a 40.000 rpm e a temperatura de reação nas etapas (b), (c) e (d) é de 0 a 70°C.

15. Processo de síntese, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 14, caracterizado pelo fato de que a razão molar de

trialcóxiidoorganosilano contendo funcionalidade amino em relação ao tetraalquilortosilicato é de 1:50 a 1:0.

16. Processo de síntese, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o composto organometálico à base de metal de transição do grupo I é selecionado dentre metil-lítio, 2-etil-lítio, 3-propil-lítio e n-butil-lítio.

17. Processo de síntese, de acordo com a reivindicação 8 ou 16, caracterizado pelo fato de que o composto organometálico à base de metal de transição do grupo I é substituído por um hidreto de metal do grupo I.

18. Processo de síntese, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o metal de transição dos grupos 4 ou 5 é Ti, Zr ou Hf.

19. Processo de síntese, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o teor de catalisador metalloceno é de 0,1 a 10% (p/p).

20. Uso do sistema catalítico do tipo metalloceno suportado como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser no processo de homopolimerização de etileno ou copolimerização de etileno com α -olefinas de cadeia longa em fase gás ou lama.

21. Uso do sistema catalítico, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o processo de homopolimerização ou copolimerização emprega como cocatalisador um alquilalumínio.

22. Uso do sistema catalítico, de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o processo de homopolimerização ou copolimerização emprega como cocatalisador o metilaluminoxano (MAO).