

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96 751

REQUERENTE: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial e comercial, com sede em Berlim e Bergkamen (endereço postal: 170-178 Müllerstrasse Berlin 65), República Federal da Alemanha.

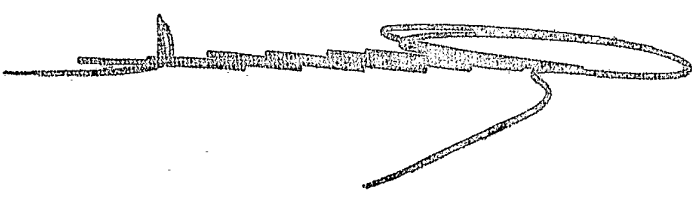
EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE METIL-ALUMINOXANAS OLIGÓMERAS".

INVENTORES: Dr. Jürgen Graefe, Dr. Stefan Gürtzgen, Dr. Karl Heinz Müller, Jürgen Schneider e Dr. Rolf Schrader.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

República Federal Alemã em 14 de Fevereiro de 1990, sob o N.º. P 40 04 477.7.

5 4

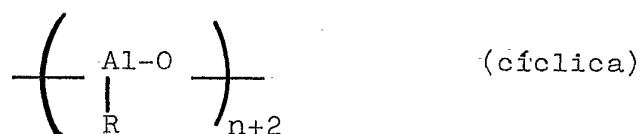
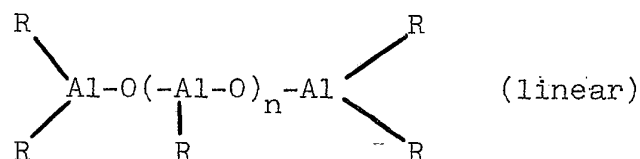


Descrição referente à patente de invenção de SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial e comercial, com sede em Berlim e Bergkamen (endereço postal: 170-178 Müllerstrasse, Berlin 65), República Federal da Alemanha, (inventores: Dr. Jürgen Graefe, Dr. Stefan Gürtzgen, Dr. Karl Heinz Müller, Jürgen Schneider e Dr. Rolf Schrader, residentes na República Federal Alemã), para "PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE METIL-ALUMINOXANAS OLIGÔMERAS"

DESCRIÇÃO

A presente invenção refere-se à preparação de soluções oligômeras, de metil-aluminoxanas apresentando eventualmente grupos alquila de cadeia longa, contendo trimetil-alumínio na sua forma livre e/ou complexada. Como solventes podem utilizar-se hidrocarbonetos alifáticos, ciclo-alifáticos ou aromáticos.

As alquil-aluminoxanas oligômeras e/ou polímeras de cadeia longa com as estruturas simplificadas



são compostos conhecidos, que são utilizados como componentes de catalizadores para a preparação de catalizadores altamente eficazes para poliolefinas, sendo citadas de preferência em parte metil-aluminoxanas (MAO) oligômeras com $\text{R}=\text{CH}_3$ (DE-A-30 07-725, EP-B-0 069 951, DE-A-32 40 382, EP-A-0 170 059, DE-A-34 43 087, EP-B-0 128 046, US-A-4 665 046, EP-A-0 232 595, US-A-4 668 838, US-A-4 665 047, EP-A-0 241 560 WO 87/03887, EP-A-0 237 294).

Como processo conhecido para preparação de alquil-aluminoxanas é referida a transformação de trialquilatos de alumínio com água, em hidrocarbonetos inertes. No entanto, sobretudo para a preparação de metil-aluminoxanas oligômeras (MAO) a partir de trimetil-alumínio (TMA) são referidos de preferência outros processos, pois sabe-se pela literatura que p.e. segundo o método descrito na US-A-3 242 099 da adição lenta de água a trimetil-alumínio (TMA) apenas se obtém o MAO com dificuldade e com um rendimento muito reduzido (EP-A-0 018 339) para além disso, obtêm-se dessa forma compostos que em conjunto com os componentes metais de transição não fornecem quaisquer sistemas catalizadores altamente eficazes (EP-B-0 069 951).

No J. Polymer Science, 23, Nº 8 (pág.2120) refere-se expressamente a este respeito: "Simple synthetic routes to the metil-aluminoxane $[-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)-]_n$ are not availa-

ble owing to the extremely high reactivity of the parent trimethyl-alane. This notwithstanding, the synthesis through direct reaction between $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ and H_2O in a 1:1 molar ratio in toluene solution has been reported. We found this method not very reliable. The degree of oligomerization of the resulting aluminosiloxane was scarcely reproducible and the reaction rather uncontrollable."

Essas deficiências eram supostamente eliminadas através da transformação de trimetil-alumínio (TMA) com sais contendo água de cristalização, tais como sulfato de alumínio hidratado (EP-A-0 108 561), ou num outro processo através da transformação de TMA com compostos inorgânicos que contenham água ligada por absorção ou adsorção, tais como dióxido de silício fino (WO-A-89/02453, óxido de alumínio (WO-A-89/02453), hidróxido de alumínio (EP-A-0 315 234) ou filtros moleculares (Diss. I. Herwig, Universidade de Hamburgo, 1979).

Estes últimos processos citados exigem naturalmente um maior dispêndio tecnológico e económico; apresentam a grande desvantagem de os compostos sólidos utilizados, para serem bem doseados, terem de ser em geral triturados e tamizados (em especial os sais contendo água de cristalização), e de o seu teor de humidade ter de ser acertado exactamente e controlado, para se obter uma transformação objectiva e reproduzível.

Para além disso exigem tempos de reacção prolongados e, pelo menos no início da reacção, temperaturas frequentemente reduzidas (EP-A-0 315 234, WO-A-89/02453), do que resultam não só um rendimento espaço / tempo reduzido, como também um maior dispêndio tecnológico e energético.

Desta forma verificava-se a necessidade de um processo simplificado para a preparação de MAO oligómeras, que fornecesse com um bom rendimento, um composto solúvel em hidrocarbonetos inertes e que formasse com compostos especiais de metais de transição, sistemas catalizadores altamente eficazes para a polimerização de olefinas.

Tal processo é proporcionado pela presente invenção. De acordo com o processo da presente invenção são preparadas soluções oligómeras, de metil-aluminoxanas (MAO) apresentando eventualmente grupos alquilo de cadeia longa, contendo trimetil-alumínio na sua forma livre e/ou complexadas, fazendo reagir uma solução de TMA e eventualmente outros alquil-alumínios, hidrocarbonetos inertes, alifáticos, ciclo-alifáticos ou aromáticos, de preferência tolueno, com água na proporção molar de H_2O/TMA de 0,65 a 0,75, e em seguida se separarem os compostos secundários insolúveis formados durante a reacção. As soluções límpidas obtidas de MAO oligómeras podem ser utilizadas directamente, sem quaisquer passos de purificação, na preparação de catalizadores de polimerização.

Os eductos são utilizados em quantidades tais que a concentração de MAO no solvente utilizado seja se situe entre 1-20% em peso, de preferência 1-10% em peso. AS concentrações podem em seguida ser aumentadas através de condensação do solvente em condições moderadas, de preferência para 10-50% em peso de MAO. Desta forma é mesmo possível obter metil-aluminoxanas sólidas (MAO), eliminando totalmente o solvente. O TMA não transformado, que em parte passa também quando da condensação do solvente, pode de novo ser utilizado com vantagem para a preparação de MAO.

Como solventes podem considerar-se hidrocarbonetos aromáticos, em especial alquil-benzóis, p.e. tolueno ou xilol, bem como hidrocarbonetos saturados alifáticos ou ciclo-alifáticos, p.e. heptano.

A reacção faz-se de preferência adicionando a água a uma solução de TMA num dos hidrocarbonetos acima referidos, mantendo-se a temperatura de reacção entre -50° e $+100^{\circ}C$. No entanto, em geral é suficiente trabalhar a uma temperatura de $0-50^{\circ}C$.

A fim de evitar reacções descontroladas devido à exotermia relativamente elevada da reacção de TMA com

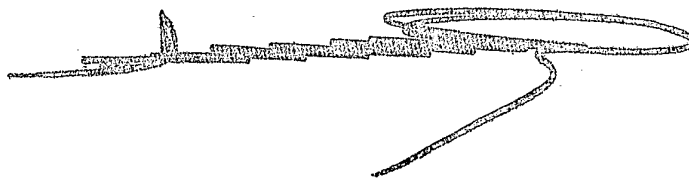
água, a adição da água à solução de TMA deve ser feita lentamente, tendo-se ao mesmo tempo o cuidado de manter um escape suficiente para o calor desenvolvido. Os compostos secundários insolúveis que se formam são eliminados da solução pelos processos usuais, tais como filtração, centrifugação ou decantação.

Devido à reactividade de TMA e MAO em relação ao oxigénio do ar, deve trabalhar-se sob atmosfera de gás inerte durante a preparação das MAO.

O produto de reacção obtido é uma solução de uma metil-aluminoxana (MAO) contendo TMA não transformado, a na sua forma livre e/ou complexada. Uma tal solução é especialmente adequada como componente de catalizadores para a preparação de catalizadores altamente eficazes para a produção de poliolefinas. A MAO pode também, tal como é descrito no exemplo 1 ser isolada na sua forma sólida, o composto sólido é um oligómero com um peso molecular médio de aprox. 800 - 3000 g/Mol.

De acordo com o processo da presente invenção é também possível preparar metil-aluminoxanas que apresentam ainda grupos alquila de cadeia mais longa (p.e. etilo, butilo, isobutilo, hexilo, octilo) na proporção de 5-20 Mol-% relativamente aos grupos metilo, de preferência 10-15 Mol-%. Da introdução de grupos alquila de cadeia mais longa resulta uma melhor solubilidade em hidrocarbonetos, que é em especial vantajosa nos hidrocarbonetos alifáticos, p.e. heptano (exemplo 7), pois a MAO pura só é dificilmente solúvel em tais solventes (exemplo 6).

Ao contrário da opinião generalizada até agora entre os especialistas, de que para a preparação de uma proporção molar de H_2O/TMA de aprox. 1 (US-A-3 242 099, EP-A-o 241 560, EP-A-o 208 561), e segundo a qual com a adição de água ao TMA (ver p.e. US-A-3 242 099 ou J. Polymer Science, 23, pág. 2120) não seria possível obter uma MAO cataliticamente eficaz, foi surpreendente que segundo o processo simples e económico a que se refere a presente invenção, da transformação de TMA com



água numa proporção molar de 0,65 - 0,75, se obtivéssem soluções de MAO que, quando associadas a complexos especiais de transição, se caracterizam por uma elevada actividade catalítica na polimerização de olefinas. Obtém-se com essa proporção, uma MAO muito activa, que apresenta um peso molecular médio suficiente elevado e uma boa solubilidade em alquil-benzóis, p.e. tolueno. Através do processo descrito nos exemplos 1 a 3 obtém-se MAO com um rendimento de 46-48%, relativamente aos compostos sólidos isolados. A percentagem de compostos secundários insolúveis é relativamente reduzida e pode ser facilmente separada.

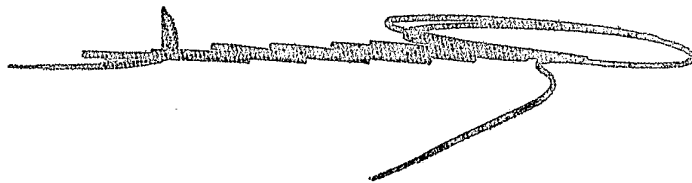
Descobriu-se que acima de uma proporção molar de H_2O/TMA de 0,75, em especial próximo da proporção molar de 1, o rendimento de MAO solúvel diminui de forma drástica. A reacção processa-se para além disso, com grande formação de espuma, e observa-se uma forte precipitação de um composto branco (exemplo de comparação 1).

Se pelo contrário, se reduzir a proporção molar abaixo dos limites da presente invenção, de 0,65-0,75, o rendimento da MAO diminui rapidamente, tornando assim o processo dispendioso (exemplos de comparação 2 e 3).

Uma vez que é vantajoso garantir uma boa mistura dos compostos em reacção, foram propostas diversas medidas técnicas, p.e. ultrasons (EP-A-0 257 695) ou o uso de agitadores com elevadas velocidades de rotação ("high shear-inducing impeller" -EP-A-0 258 824).

No entanto, não se observou com a utilização dessas técnicas, qualquer melhoria do processo a que se refere a presente invenção. Obtiveram-se apenas rendimentos de MAO respectivamente de 42% e 44% do valor teórico, em relação aos compostos sólidos isolados (exemplos de comparação 4 e 5).

Utilizando as técnicas de mistura de acordo com as EP-A-0 257 695 e EP-A-0 258 924, acima referidas, e seguindo as técnicas e proporções nelas indicadas, obtém-se soluções de MAO com uma concentração muito reduzida (1-2% em peso).

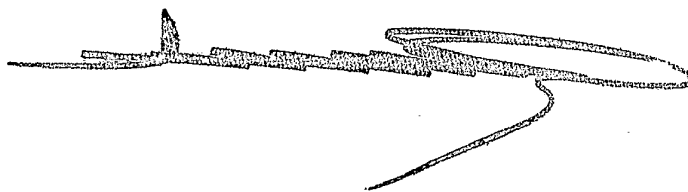


Surpreendentemente, obtêm-se bons resultados da transformação, e fora dos limites da proporção molar de H_2O/TMA de 0,65-0,75, adicionando à solução de TMA num hidrocarb^o boneto transportada no sistema circulatório, a água necessária à reacção, no campo de turbulência produzido no sistema circulatório externo de um sistema de transporte de líquidos. Para a formação de um tal campo de turbulência é adequada em especial um aparelho de reacção "rotor/estator". A construção e o funcionamento de um tal aparelho de reacção "rotor/estator" são descritos por exemplo na DE-A-2 363 888.

Conforme se pode verificar pela figura 2, encontram-se respectivamente numa bitácula (2.1) um jogo instrumental estator (2.2) e um jogo instrumental rotor (2.3). Ambos os jogos compõem-se de instrumentos individuais circulares, montados de forma concêntrica, que apresentam ranhuras fresadas ou furos em disposição radial. A sua construção é de forma a permitir que trabalhem com um reduzido intervalo das ranhuras entre si.

O jogo instrumental estator encontra-se montado de forma fixa no aparelho, enquanto que o jogo instrumental rotor é movido com um elevado número de rotações. Assim, o jogo instrumental rotor roda nas ranhuras dos anéis, entre os anéis individuais do jogo instrumental estator, de forma que um anel instrumental trabalhe no espaço entre dois outros anéis instrumentais.

Ao passar pelo aparelho, os componentes de reacção são alternadamente acelerados pela força centrífuga no jogo instrumental rotor, atingindo uma grande velocidade de périmetro, para no jogo instrumental estator fixo seguinte serem de novo desacelerados e dirigidos em direcção radial. Formam-se assim grandes forças de corte. Este processo verifica-se, graças ao número de rotações e à configuração do aparelho, tantas vezes que se obtém uma agitação dos compostos especialmente eficaz, o que permite que um composto reagente introduzido no sis-



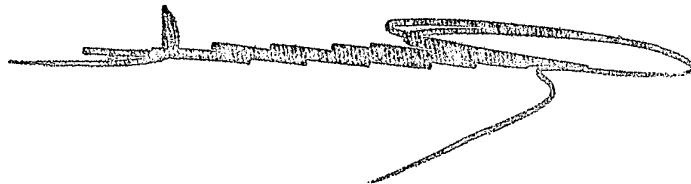
tema através de um orifício de dosagem (4) num ponto adequado da bitácula, seja incorporado em fracções de segundo de forma homogênea na mistura de reacção em circulação no aparelho, e levado a reagir de forma espontânea. É indiferente se o aparelho é colocado dentro de um agitador convencional ou montado externamente.

O processo a que se refere a presente invenção é melhor ilustrado com o auxilio da Figura 1.

De preferência, a solução de TMA é colocada num agitador convencional (1), que trabalha em ligação com o aparelho de reacção rotor/estator (2), sendo o conteúdo do recipiente de agitação introduzido no aparelho de reacção rotor/es-tator através de fluxo livre ou de uma bomba (3) e depois de deixar o aparelho de reacção rotor/estator, novamente conduzido para o recipiente de agitação.

A reacção do TMA com a água faz-se no aparelho de reacção montado externamente (2), para dentro do qual a água é doseada na zona do campo de turbulência com o auxilio de uma bomba de dosagem (6). A incorporação homogênea da água, anteriormente descrita, é suportada e potenciada através da formação de gás metano que se verifica quando da transformação de TMA. O conteúdo do recipiente de agitação (4) que circula através do aparelho de reacção, regressa novamente ao recipiente de agitação (1), onde o calor de reacção que se formou e o calor adicionalmente produzido pela potencia de funcionamento é evacuado através dos respectivos frascos de permuta de calor (5) e as quantidades de gases eventualmente formados são separados do líquido e eliminados através da tubagem de escape (7).

Conforme se pode verificar através dos exemplos 4 e 5, este processo com a utilização de um aparelho de reacção rotor/estator, constitui uma variante surpreendentemen-te simples para a preparação rentável de MAO a partir de TMA e água, à escala industrial. É caracterizada sobretudo pelo elevado rendimento de MAO por um elevado rendimento espaço-tempo.



Compostos secundários sólidos são apenas produzidos em escala reduzida. A construção técnica muito simples e, em simultâneo, a fácil condução da reacção, permitem a preparação de MAO com um tempo de reacção muito curto e com uma qualidade reprodutível. Desta forma é possível atingir um aumento do rendimento de MAO solúvel superior a 20%. Para além disso, a reacção pode ser comodamente realizada à temperatura ambiente, o que significa uma notável poupança de energia para arrefecimento.

EXEMPLO 1

Num balão de 2 litros com três gargalos, equipado com um agitador, um refrigerador, uma seringa de 10 ml com 3 anéis e um sistema tampão de azoto, colocar 1047 g de uma solução de 92,3 g (1,28 mol) de trimetil-alumínio (TMA) em 954,7 g de tolueno. Arrefecer a solução a 2°C. Arrefecendo exteriormente, juntar depois gota a gota por meio da seringa de 3 anéis, 15,8 g (0,88 mol) de água destilada ao longo de duas horas, agitando sempre e mantendo uma temperatura interna de 2-6°C. O gás metano formado durante a reacção é conduzido para uma ventaxa. A proporção molar de H₂O/TMA é de 0,7.

No início da reacção pode observar-se uma formação nebulosa no espaço gasoso e uma turvação da solução de reacção. Com a continuação da adição da água inicia-se a formação de um composto branco insolúvel na mistura de reacção.

Depois de terminada a adição da água, aquecer a mistura de reacção a 50°C e deixar ferver sob refluxo e pressão reduzida (aprox. 100 mbar), a fim de eliminar o metano dissolvido. Em seguida, separar os compostos secundários insolúveis por meio de filtração sob atmosfera de azoto. A quantidade de compostos secundários insolúveis era, após secagem no vácuo de 25 g ou 27% (relativamente ao TMA utilizado).

Como filtrado obtiveram-se 925,5 g de uma solução límpida e incolor, que contém MAO sob forma solúvel e



TMA não transformado. O teor de Al da solução de 2,5 % em peso. Assim, esta solução contém 23,1 g (0,86 g-átomo) de Al. O rendimento de Al em solução, relativamente ao TMA utilizado, era pois de 67%. A percentagem de Al que foi possível determinar por meio de titulação com isoquinolina, era de 1,0 % em peso, correspondente a uma quantidade de 9,24 g (0,34 g-átomo) de Al. Submeteram-se a uma destilação no vácuo, sob condições moderadas, 104 g da solução assim obtida. Desta forma isolaram-se 4,8 g de MAO sob a forma de composto sólido branco, correspondentes a um rendimento de 46%, relativamente ao Al no TMA utilizado. O teor de Al do composto sólido isolado era de 39,6 % em peso. Através de titulação com isoquinolina detectaram-se 8,3 % em peso de Al. Na hidrólise do composto sólido formaram-se 533 Nml/g de metano. O peso molecular médio foi calculado em 1500g/mol (crioscopia em benzeno).

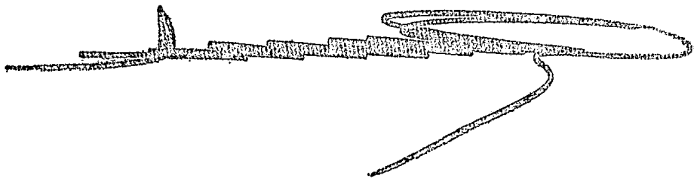
EXEMPLO 2

Em analogia com o exemplo 1, fizeram-se reagir água em TMA numa proporção molar de 0,65.

Como filtrado obtiveram-se 912 g de uma solução límpida e incolor, contendo MAO solúvel e TMA não transformado. O teor de Al da solução era de 2,7 % em peso.

Em seguida, o filtrado foi concentrado num aparelho de destilação, sendo destilados 501 g de tolueno sob pressão reduzida (aprox. 100 mbar). No tolueno destilado encontravam-se 8 g de TMA, ou seja, 8,7% do TMA utilizado.

Como concentrado obtiveram-se 400 g de uma solução límpida e incolor, contendo MAO solúvel e TMA residual. O teor de Al no concentrado era de 5,1 % em peso. Assim, o concentrado continha 20,4 g (0,76 g-átomo) de Al, correspondentes a um rendimento de 59%, relativamente ao Al no TMA utilizado. O teor de Al determinado através de titulação com isoquinolina era de 1,5 % em peso, correspondentes a uma quantidade de 6,0 g



(0,22 g-átomo) de Al. Dos 400 g de concentrado submeteram-se 60 g a uma destilação no vácuo, sob condições moderadas. Desta forma isolaram-se 6,7 g de MAO sob a forma de composto sólido branco. Assim, o rendimento de MAO oligómera isolada foi de 48% relativamente ao Al no TMA utilizado.

O teor de Al do composto sólido isolado era de 42,4 % em peso. Através de titulação com isoquinolina detectaram-se 7 % em peso de Al. Na hidrólise do composto formaram-se 515 Nml/g de metano. O peso molecular médio foi calculado em 1200 g/mol (crioscopia em benzeno).

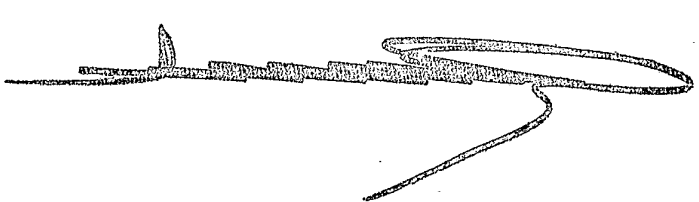
EXEMPLO 3

Em analogia com o exemplo 1, fizeram-se reagir água e TMA numa proporção molar de 0,75.

O rendimento de MAO oligómera isolada foi de 48%, relativamente ao Al no TMA utilizado. O peso molecular médio era de aprox. 2500 g/mol (crioscopia em benzeno).

EXEMPLO 4

Num reáctor de aço inoxidável de 100 l, acoplado a um aparelho rotor/estator (tipo Supraton, firma Krupp), fizeram-se reagir uma solução de 7,6 Kg (105,5 mol) de TMA em 40,0 Kg de tolueno, com 1,211 Kg (67,3 mol) de água destilada. O doseamento da água foi feito com o auxílio de uma bomba doseadora de êmbolo (tipo Lewa, 3 mm de diâmetro, duração da dosagem: 3,5 h, 30 minutos de tempo pós-reacção). Após filtração, obtiveram-se 41,5 Kg de solução de MAO com um teor de 5,5 % em peso de Al (82% do valor teórico rel. a Al). Através de destilação moderada no vácuo de uma parte aliquota da solução determinou-se um teor de MAO oligómera sólida de 11,1 % em peso (68% do valor teórico rel. a Al).



EXEMPLO 5

Procedeu-se em analogia com o exemplo 4, apenas com a diferença de que a proporção molar de H_2O/TMA era de 0,5. A solução obtida após tratamento contendo 5,4 % em peso de Al (87% do valor teórico rel. a Al). A eliminação do solvente de 155 g de filtrado forneceu 12,5 g de MAO sólida (51% do valor teórico rel. a Al).

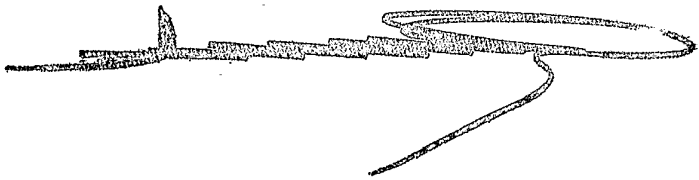
EXEMPLO 6

Em analogia com o exemplo 1, colocaram-se 150,0 g (2,083 mol) de trimetil-alumínio em 850 g de heptano e a 0°C, dosearam-se 23,8 g (1.322 mol) de água (proporção molar de $H_2O : TMA = 0,64$). Depois de terminado o doseamento, agitar a suspensão ainda durante cerca de 2 h à temperatura ambiente e filtrar em seguida. Obtêm-se 958 g de filtrado, cujo teor de Al determinado foi de 4,04 % em peso (rendimento: 65% do valor teórico rel. a Al). A eliminação do solvente através de destilação no vácuo forneceu 25,4 g de composto sólido (20% do valor rel a Al).

EXEMPLO 7

Em analogia com o exemplo 1, colocaram-se 46,0 g (0,634 mol) de trimetil-alumínio e 18,5 g (0,091 mol) de triisobutil-alumínio em 196 g de heptano e dosearam-se 8,48 g (0,471 mol) de água de modo que a temperatura não ultrapassasse 20°C. O tratamento em analogia com o exemplo 4, forneceu 213 g de filtrado com um teor de Al de 5,8 % em peso (63% do valor teórico rel a Al). A eliminação do solvente de 180 g do filtrado forneceu 21,0 g de composto sólido (36% do valor teórico rel a Al).

Exemplo de Comparação 1



Num balão de 1 litro com três gargalos, equipado como no exemplo 1, deitou-se uma solução de 39,6 g (0,55 mol) de TMA em 409,4 g de tolueno. Em seguida, adicionaram-se gota a gota, em condições análogas às do exemplo 1, 9,9g (0,55 mol) de água (proporção molar de $H_2O/TMA = 1,0$). Verificou-se após a adição de aprox. 8 g de água (proporção molar H_2O/TMA aprox. 0,8), uma forte formação de espuma, que impedia a boa agitação de toda a mistura de reacção, tornando necessária uma adição mais lenta da água. Após tratamento, 28% de MAO oligómera, relativamente ao TMA utilizado. A percentagem de composto secundário insolúvel em tolueno era de 54%, relativamente ao Al no TMA utilizado.

Exemplo de Comparação 2

Em analogia com o exemplo 1, fizeram-se reagir água e TMA numa proporção molar de 0,4.

O rendimento de MAO oligómera isolada foi de 29%, relativamente ao Al no TMA utilizado.

Exemplo de Comparação 3

Em analogia com o exemplo 1, fizeram-se reagir água e TMA numa proporção molar de 0,5.

O rendimento de MAO oligómera isolada foi de 26%, relativamente ao Al no TMA utilizado.

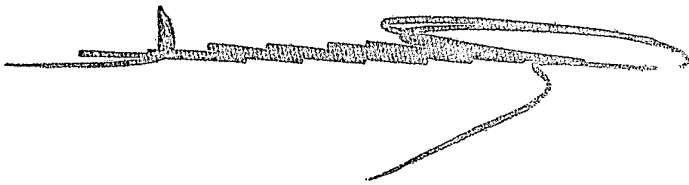
Exemplo de Comparação 4

Em analogia com o exemplo 1, fizeram-se reagir 39 g (0,54 mol) de TMA, dissolvidos em 156 g de tolueno, com 6,3 g (0,35 mol) de água destilada, correspondendo a uma proporção molar de $H_2O:TMA$ de 0,65. Em vez do agitador KPG utilizou-se uma sonda ultrasónica (20 KHz, 150 W). Obtiveram-se 160 g de um filtrado incolor, absolutamente límpido, cujo teor

de Al determinado foi de 5,22 % em peso (58% do valor teórico rel. a Al no TMA). Eliminou-se o solvente de 100 g de filtrado, através de destilação no vácuo. Obtiveram-se assim 11,0 g de composto sólido (= 42% do valor teórico rel. a Al no TMA).

Exemplo de Comparação 5

Em analogia com o exemplo 1, fizeram-se reagir 61 g (0,83 mol) de TMA, dissolvidos em 244 g de tolueno, com 9,7 g (0,54 mol) de água destilada, correspondendo a uma proporção molar de $H_2O:TMA$ de 0,65. Em vez do agitador KPG utilizou-se um agitador Ultraturrax. Após filtração, obtiveram-se 258 g de um filtrado incolor, absolutamente límpido, com um teor de Al de 5,6% em peso (65% do valor teórico rel. a Al no TMA). Eliminou-se o solvente de 177 g de filtrado, através de destilação no vácuo. Obtiveram-se assim 18,0 g de composto sólido (=44% do valor teórico rel. Al no TMA).



REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para preparação de solução de metil-aluminoxanas oligômeras, contendo eventualmente grupos alquilo de cadeia longa, que contêm trimetil-alumínio sob forma livre e/ou complexada, em hidrocarbonetos, caracterizado por se fazer reagir água com trimetil-alumínio e eventualmente outros alquil-alumínios, em hidrocarbonetos alifáticos, ciclo-alifáticos ou aromáticos, na proporção molar de 0,65 a 0,75, e se separarem em seguida os compostos secundários insolúveis.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se utilizarem como solventes alquil-benzóis.

- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 e 2, caracterizado por a reacção se efectuar a temperaturas de -50°C a 100°C, em especial de 0°C a 50°C.

- 4ª -

Processo de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado por se concentrar as soluções de metil-aluminoxanas assim obtidas através de destilação do solvente.

- 5ª -

Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por se acertar a concentração das soluções a 10-50% em peso de metil-aluminoxana.

- 6ª -

Processo para preparação de metil-aluminoxanas oligômeras, solúveis em hidrocarbonetos, caracterizado por

se isolarem na sua sólida as metil-aluminoxanas das soluções das reivindicações 1 a 5, por meio de eliminação do solvente.

- 7ª -

Processo para preparação de soluções de metil-aluminoxanas oligómeras, contendo eventualmente grupos alquilo de cadeia longa, que contenham trimetil-alumínio em forma livre e/ou complexada, em hidrocarbonetos, caracterizado por se introduzir numa solução de trimetil-alumínio e eventualmente outros alquil-alumínios em hidrocarbonetos alifáticos, ciclo-alifáticos ou aromáticos, transportada no sistema circulatório água no campo de turbulência produzido no sistema circulatório externo de um sistema de transporte de líquidos.

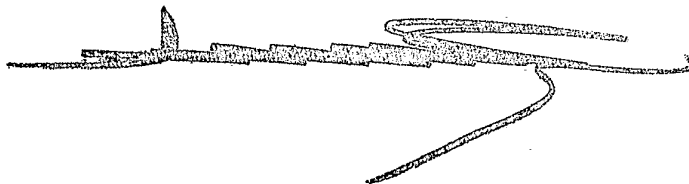
- 8ª -

Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por se manter durante a transformação uma proporção molar de água/alquil-alumínio, de 0,65 a 0,75.

A requerente reivindica a prioridade do pedido alemão apresentado em 14 de Fevereiro de 1990, sob o Nº. P 40 04 477.7.

Lisboa, 13 de Fevereiro de 1991
O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL





R E S U M O

"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE METIL-ALUMINOXANAS OLIGÓMERAS"

A invenção, refere-se a um processo para preparação de solução de metil-aluminoxanas oligômeras, contendo eventualmente grupos alquilo de cadeia longa, que contém tri metil-alumínio sob forma livre e/ou complexada, em hidrocarbonetos, que compreende fazer-se reagir água com trimetil-alumínio e eventualmente outros alquil-alumínios, em hidrocarbonetos alifáticos, ciclo-alifáticos ou aromáticos, na proporção molar de 0,65 a 0,75, e se separarem em seguida os compostos secundários insolúveis.

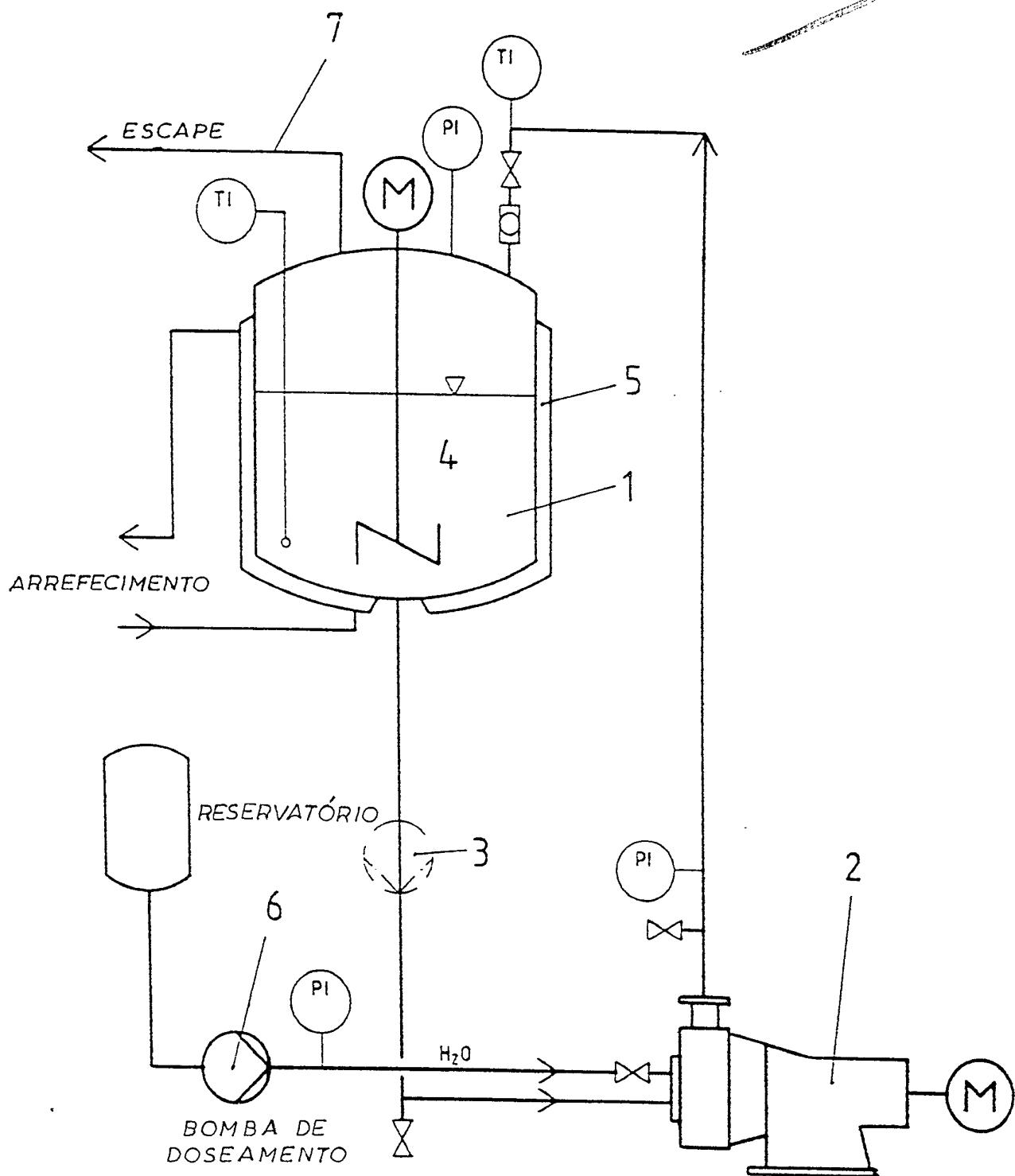


Fig.1

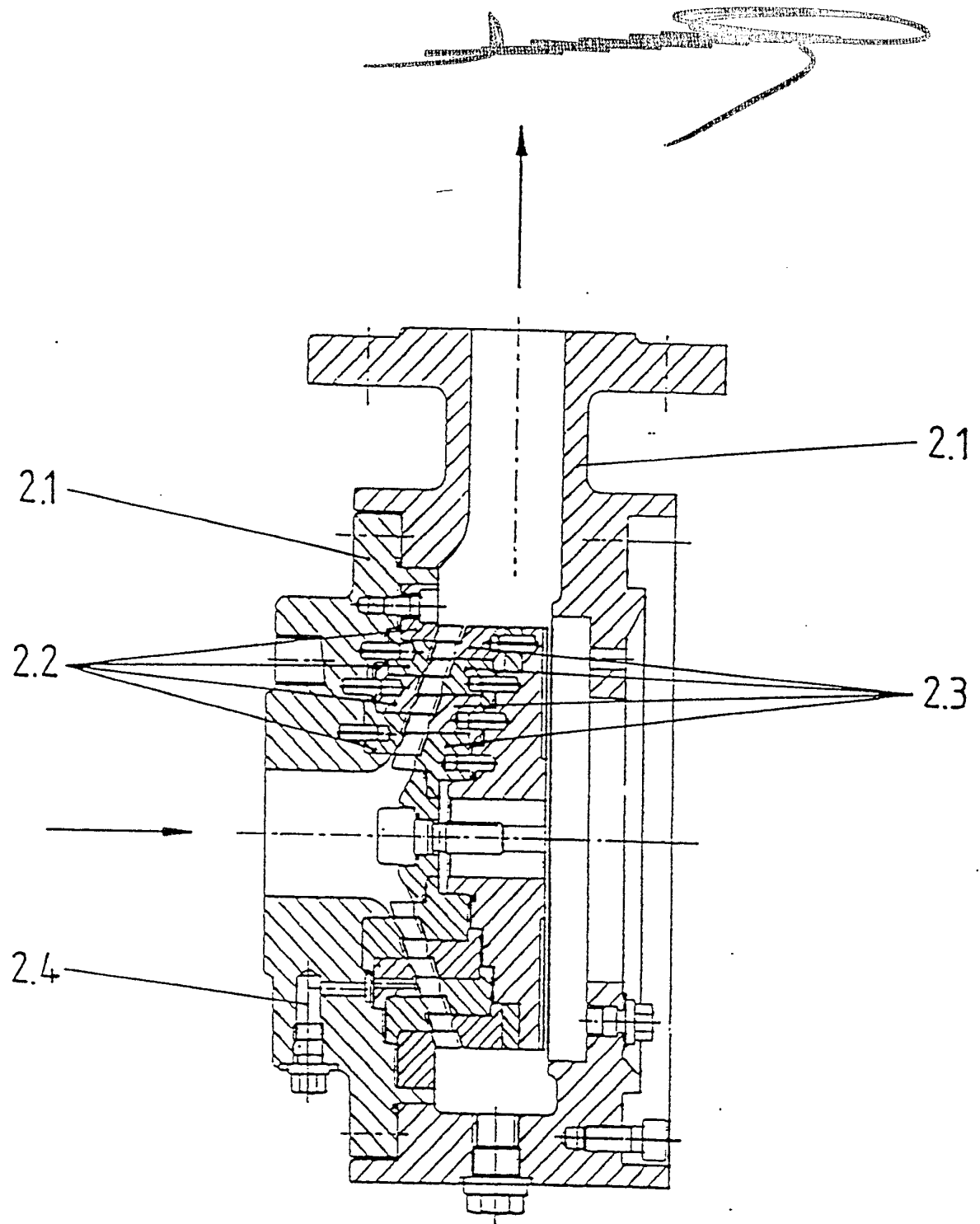


Fig. 2