

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(11) **PI0010321-7 B1**



* B R P I 0 0 1 0 3 2 1 B 1 *

(22) Data de Depósito: 03/05/2000
(45) Data da Concessão: 06/04/2010
(RPI 2048)

(51) Int.Cl.:
C08F 2/34 (2010.01)
C08F 10/00 (2010.01)
C08F 2/40 (2010.01)

(54) Título: **PROCESSO PARA A (CO-) POLIMERIZAÇÃO DE FASE GASOSA CONTÍNUA DE OLEFINAS EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO.**

(30) Prioridade Unionista: 07/05/1999 EP 99430008.5

(73) Titular(es): BP Chemicals Limited, Ineos Europe Limited, Innovene Europe Limited, O&D Trading Limited

(72) Inventor(es): Frederic Robert Marie Michel Morterol, Gacem Benazouzz, Jean-Pierre Isnard, John Paul McNally, Laurent Coupier, Michel Camoin, Renaud Viguiier

**PROCESSO PARA A (CO-)POLIMERIZAÇÃO DE FASE GASOSA CONTÍNUA
DE OLEFINAS EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO**

A presente invenção se refere a um processo para a (co)-polimerização de fase gasosa de olefinas em um reator de leito fluidizado usando-se um catalisador de metalloceno.

A presente invenção também se refere a um processo para prevenção de formação de incrustação, durante a (co)-polimerização de fase gasosa de olefinas em um reator de leito fluidizado, usando-se um catalisador de metalloceno.

A presente invenção ainda se refere a um processo para melhorar a capacidade de fluxo e as características de fluidização durante uma (co)-polimerização de fase gasosa de olefinas em um reator de leito fluidizado, usando-se um catalisador de metalloceno.

Os processos para a co-polimerização de olefinas na fase gasosa são bem conhecidos na técnica. Esses processos podem ser conduzidos, por exemplo, pela introdução do monômero gasoso e de um co-monômero em um leito fluidizado agitado e/ou de gás, compreendendo uma poliolefina e um catalisador para a polimerização.

Na polimerização de leito fluidizado de gás de olefinas, a polimerização é conduzida em um reator de leito fluidizado, onde um leito de partículas de polímero é mantido em um estado fluidizado por meio de um fluxo de gás ascendente, compreendendo o monômero de reação gasosa. O começo de uma polimerização como essa, geralmente, emprega um leito de partículas de polímero similar ao polímero o qual se deseja fabricar. No decorrer da polimerização, um polímero novo é gerado pela polimerização catalítica do monômero, e o produto de polímero é extraído, para se

manter o leito em um volume mais ou menos constante. Um processo industrialmente favorecido emprega uma grade de fluidização para a distribuição do gás de fluidização para o leito, e para atuar como um suporte para o leito, quando o suprimento de gás for cortado. O polímero produzido, geralmente, é extraído do reator através de um conduto de descarga disposto na porção inferior do reator, próximo à grade de fluidização. O leito fluidizado consiste em um leito de crescimento de partículas de polímero. Este leito é mantido em uma condição fluidizada pelo fluxo para cima contínuo a partir da base de um gás de fluidização.

A polimerização de olefinas é uma reação exotérmica e, portanto, é necessário prover um meio para resfriar o leito, para remover o calor de polimerização. Na ausência desse resfriamento, o leito poderia aumentar de temperatura e, por exemplo, o catalisador se tornaria inativo ou o leito começaria a fundir. Na polimerização de leito fluidizado de olefinas, o método preferido para a remoção de calor de polimerização é suprindo-se para o reator de polimerização um gás, um gás de fluidização, o qual está a uma temperatura menor do que a temperatura desejada de polimerização, passando-se o gás através do leito fluidizado, para retirar o calor de polimerização, removendo-se o gás do reator e resfriando-o pela passagem através de um trocador de calor externo, e recirculando-o para o leito. A temperatura do gás de recirculação pode ser ajustada no trocador de calor para se manter o leito fluidizado na temperatura de polimerização desejada. Neste método de polimerização de alfa-olefinas, o gás de recirculação, geralmente, compreende as olefinas de

monômero e co-monômero, opcionalmente juntamente com, por exemplo, um gás diluente inerte, tal como nitrogênio ou um agente de transferência de cadeia gasosa, tal como hidrogênio. Assim, o gás de recirculação serve para suprir
5 o monômero para o leito, para fluidizar o leito, e para manter o leito na temperatura desejada. Os monômeros consumidos pela reação de polimerização são substituídos, normalmente, pela adição de gás ou líquido de constituição à zona de polimerização ou ao laço de reação.

10 Também, é bem sabido que os catalisadores de metalloceno podem ser usados, vantajosamente, para a (co-)polimerização de olefinas. Em particular, foi reportado que os catalisadores de metalloceno podem, agora, ser usados de forma bem sucedida em um processo de
15 polimerização de suspensão ou de fase líquida em plantas industriais. Este, infelizmente, não é o caso para o processo de fase gasosa, onde ainda existem muitos problemas. Por exemplo, os catalisadores de metalloceno têm uma tendência à formação de incrustação no processo de
20 polimerização de fase gasosa. Pareceria que uma fluidização não uniforme bem como uma transferência de calor ruim no processo de polimerização são mais freqüentemente encontradas na fase gasosa, quando catalisadores de metalloceno são usados. Uma explicação poderia ser que as
25 partículas de polímero de metalloceno têm uma tendência a se aglomerar ou a aderir às paredes do reator e a continuar a polimerizar e, freqüentemente, se fundir em conjunto e a formarem nacos, o que pode ser prejudicial para um processo contínuo, particularmente um processo de leito fluidizado.
30 Um outro problema relacionado ao uso de catalisadores de

metaloceno em um processo de leito fluidizado ocorre no perfil cinético de atividade muito particular apresentado por seu catalisador; de fato, é reportado na literatura que o perfil cinético de atividade é responsável pela maioria dos problemas de polimerização encontrados quando este tipo de catalisador é introduzido no reator, problemas ainda mais exacerbados durante o começo da polimerização. Assim, há uma necessidade na técnica de se encontrar um processo para a produção, com sucesso, de poliolefinas em plantas industriais de fase gasosa, usando-se um catalisador de metaloceno.

Os Requerentes, inesperadamente, descobriram um processo simples e eficiente, o qual elimina os problemas encontrados com a polimerização de fase gasosa de olefinas, usando-se um catalisador de metaloceno.

De acordo com a presente invenção, foi descoberto, agora, um processo para a (co)-polimerização de fase gasosa de olefinas em um reator de leito fluidizado, usando-se um catalisador de metaloceno na presença de um aditivo de auxílio de processo, caracterizado pelo fato de o aditivo compreender pelo menos um dos componentes selecionado a partir de:

- (1) um copolímero de polissulfona,
- (2) uma poliamina polimérica, e
- (3) um ácido sulfônico solúvel em água.

Preferencialmente, o aditivo de auxílio de processo compreende pelo menos dois componentes selecionados a partir dos componentes (1), (2) e (3) acima. Mais preferencialmente, o aditivo de auxílio de processo compreende uma mistura de (1), (2) e (3).

O aditivo de auxílio de processo pode ser adicionado em qualquer local no sistema de polimerização de leito fluidizado, por exemplo, no reator em si, abaixo da grade de fluidização ou acima da grade no leito fluidizado, acima do leito fluidizado, na zona de desengate de pó do reator, em qualquer lugar no laço de reação ou na linha de recirculação, na linha de recirculação de finos (quando um separador de finos for usado, preferencialmente, um ciclone), etc... De acordo com uma montagem preferida da presente invenção, o aditivo de auxílio de processo é diretamente adicionado na linha de recirculação de finos (quando um separador de finos for usado, preferencialmente, um ciclone) ou diretamente na zona de polimerização, mais preferencialmente, de forma direta no leito fluidizado, de modo ideal, na parte inferior do leito (abaixo da meia altura do leito). Para as finalidades da presente invenção e das reivindicações em apenso, a zona de polimerização significa a zona que consiste no leito fluidizado em si, e a região acima do leito fluidizado, a qual consiste na zona de desengate de pó e/ou na zona de redução de velocidade. O aditivo de auxílio de processo é adicionado, preferencialmente, de forma direta na zona de reação de polimerização de leito fluidizado. Também é particularmente preferido, de acordo com a presente invenção, que o aditivo de auxílio de processo não seja adicionado em mistura com um componente de catalisador, como o catalisador em si ou o co-catalisador. De acordo com uma outra montagem preferida, o aditivo de auxílio de processo é adicionado no sistema de polimerização de leito fluidizado através dos bem conhecidos bocais de produtividade alta BP, os quais se

projetam através da grade de fluidização diretamente no leito fluidizado (veja, por exemplo, a WO9428032, cujo conteúdo é incorporado, desse modo, como referência).

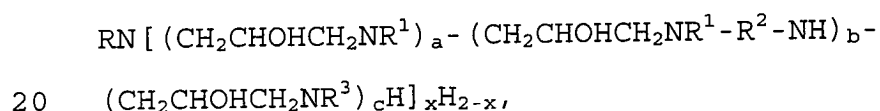
De acordo com a presente invenção, o componente de
5 copolímero de polissulfona do aditivo de auxílio de processo (frequentemente designado como um copolímero de dióxido de olefina-enxofre, polissulfonas de olefina ou poli(sulfona de olefina)) é um polímero, preferencialmente, um polímero linear, onde a estrutura é considerada como
10 sendo aquela de copolímeros alternativos de olefinas e dióxido de enxofre, tendo uma relação molar de um para um dos co-mônômeros com as olefinas em um arranjo de início para terminação. Preferencialmente, o copolímero de polissulfona consiste, essencialmente, em cerca de 50 moles
15 percentuais de unidades de dióxido de enxofre, cerca de 40 a 50 moles percentuais de unidades derivadas de um ou mais 1-alcenos, cada um tendo de cerca de 6 a 24 átomos de carbono, e de cerca de 0 a 10 moles percentuais de unidades derivadas de um composto olefínico tendo a fórmula $ACH=CHB$,
20 onde A é o grupo que tem a fórmula $-(C_xH_{2x})-COOH$, onde x é de 0 a cerca de 17, e B é hidrogênio ou carboxila, com a provisão de que quando B for carboxila, x seja 0, e onde A e B, em conjunto, podem ser um grupo de anidrido dicarboxílico.

25 Preferencialmente, o copolímero de polissulfona empregado na presente invenção tem um peso molecular médio em peso na faixa de 10.000 a 1.500.000, preferencialmente, na faixa de 50.000 a 900.000. As unidades derivadas de um ou mais 1-alcenos são derivadas, preferencialmente, a
30 partir de alcenos de cadeia reta tendo de 6 a 18 átomos de

carbono, por exemplo, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno e 1-octadeceno. Os exemplos de unidades derivadas de um ou mais compostos tendo a fórmula ACH=CHB são unidades derivadas de ácido maléico, ácido acrílico, ácido 5-hexenóico. Para detalhes adicionais de polissulfonas particularmente adequadas para uso na presente invenção, pode-se fazer referência aos relatórios descritivos de patentes UK 1.432.265, 1.432.266 e aos relatórios descritivos de patentes US 3.811.848 e 3.917.466.

Um copolímero de polissulfona preferido é a polissulfona de 1-deceno, que tem uma viscosidade inerente (medida como uma solução a 0,5 por cento em peso em tolueno a 30 °C), variando de cerca de 0,04 dl/g a 1,6 dl/g.

De acordo com a presente invenção, o componente de poliamina polimérica do aditivo de auxílio de processo é, preferencialmente, uma poliamina polimérica que tem a fórmula geral:



onde R^1 é um grupo hidrocarbila alifático de 8 a 24 átomos de carbono,

R^2 é um grupo alquilenos de 2 a 6 átomos de carbono,

R^3 é o grupo $-\text{R}^2 - \text{HNR}^1$,

R é R^1 ou um grupo alquilenos de hidrocarbila N-alifático que tem a fórmula R^1NHR^2- ;

a , b e c são inteiros de 0 a 20, e x é 1 ou 2; com a provisão de que quando R for R^1 , então, a seja um inteiro de 2 a 20 e $b = c = 0$, e quando R for R^1NHR^2- , então a seja 0 e $b+c$ seja um inteiro de 2 a 20.

As poliaminas poliméricas, as quais são adequadamente empregadas no processo da presente invenção, são descritas na Patente US 3.917.466, em particular, na coluna 6, linha 42 até a coluna 9, linha 29.

5 A poliamina polimérica pode ser preparada, por exemplo, pelo aquecimento de uma monoamina primária alifática ou uma diamina de alquilenos de hidrocarbila N-alifática com epícloridrina na proporção molar de 1:1 a 1:1,5, a uma temperatura de 50 °C a 100 °C, na presença de
10 um solvente, por exemplo, uma mistura de xileno e isopropanol, adicionando-se uma base forte, por exemplo, hidróxido de sódio, e continuando-se o aquecimento a de 50 a 100 °C, por cerca de 2 horas. O produto contendo a poliamina polimérica pode, então, ser separado por
15 decantação e, então, lavando-se o solvente.

A poliamina polimérica é, preferencialmente, o produto de reação de uma diamina de alquilenos de hidrocarbila N-alifática ou uma amina primária alifática contendo pelo menos 8 átomos de carbono e, preferencialmente, pelo menos
20 12 átomos de carbono, com epícloridrina. Os exemplos dessas aminas primárias alifáticas são aquelas derivadas de óleo de eucalipto, sebo, óleo de soja, óleo de coco e óleo de semente de algodão. A poliamina polimérica derivada da reação de sebo-amina com epícloridrina é preferida. Um
25 método de preparação dessa poliamina é mostrado no relatório descritivo de patente US 3.917.466, coluna 12, preparação B.1.0.

As reações descritas acima de epícloridrina com aminas, para a formação de produtos poliméricos são bem
30 conhecidas e encontram uso extenso na tecnologia de resina

de epóxido.

Uma poliamina polimérica preferida é um produto de reação de relação molar 1:1,5 de N-sebo-1,3-diaminopropano com epicloroidrina. Um produto de reação como esse é
5 "Polyfluo 130", vendido pela Universal Oil Company.

De acordo com a presente invenção, o componente de ácido sulfônico solúvel em óleo do aditivo de auxílio de processo é, preferencialmente, um ácido sulfônico solúvel em óleo tal como um ácido alcanossulfônico ou um ácido
10 alquilarilsulfônico. Um ácido sulfônico útil é o ácido sulfônico de petróleo, resultante do tratamento de óleos com ácido sulfúrico.

Os ácidos sulfônicos solúveis em óleo preferidos são ácido dodecilbenzenossulfônico e ácido
15 dinonilnaftilsulfônico.

De acordo com a presente invenção, o aditivo de auxílio de processo, preferencialmente, compreende de 1 a 25 por cento em peso do copolímero de polissulfona, de 1 a 25 por cento em peso de poliamina polimérica, de 1 a 25 por
20 cento em peso do ácido sulfônico solúvel em óleo e de 25 a 95 por cento de um solvente. Desprezando-se o solvente, o aditivo de auxílio de processo, preferencialmente, compreende cerca de 5 a 70 por cento em peso de copolímero de polissulfona, de 5 a 70 por cento em peso de poliamina
25 polimérica, e de 5 a 70 por cento em peso de ácido sulfônico solúvel em óleo; o total, obviamente, sendo de 100 por cento.

Os solventes adequados incluem compostos aromáticos, de parafina e cicloparafina. Os solventes são selecionados,
30 preferencialmente, dentre benzeno, tolueno, xileno

ciclohexano, óleo combustível, isobutano, querosene e misturas dos mesmos, por exemplo.

De acordo com uma montagem preferida da presente invenção, o aditivo de auxílio de processo é diluído em um diluente de hidrocarboneto convencional, o qual pode ser o mesmo ou diferente daquele solvente acima, e o qual é, preferencialmente, butano, pentano ou hexano.

Quando um diluente é usado, o aditivo de auxílio de processo está presente, preferencialmente, em uma quantidade compreendida entre 0,5 e 500 g/l de diluente, preferencialmente entre 5 e 200 g/l de diluente.

De acordo com uma montagem preferida da presente invenção, o peso total dos componentes (1), (2), (3), do solvente e do diluente representa essencialmente 100% do peso do aditivo de auxílio de processo.

Uma composição útil, por exemplo, consiste em 13,3 por cento em peso de copolímero a 1:1 de 1-deceno e dióxido de enxofre, tendo uma viscosidade inerente de 0,05, determinada como acima, 13,3 por cento em peso de "Polyfluo 130" (um produto de reação de relação molar 1:1,5 de N-sebo-1,3-diaminopropano com epicloroidrina), 7,4 por cento em peso de ácido dodecilbenzilsulfônico ou ácido dinonilnaftilsulfônico, e 66 por cento em peso de um solvente aromático, o qual é, preferencialmente, tolueno ou querosene.

Uma outra composição útil, por exemplo, consiste em de 2 a 7 por cento em peso de um copolímero a 1:1 de 1-deceno e dióxido de enxofre, tendo uma viscosidade inerente de 0,05 determinada como acima, de 2 a 7 por cento em peso de "Polyfluo 130" (um produto de reação de relação molar 1:1,5

de N-sebo-1,3-diaminopropano com epícloroidrina), de 2 a 8 por cento em peso de ácido dodecilbenzilsulfônico ou ácido dinonilnaftilsulfônico, e de 78 a 94 por cento em peso de um solvente aromático, o qual é, preferencialmente, uma
5 mistura de 10 a 20 por cento em peso de tolueno e de 62 a 77 por cento em peso de querosene.

A composição de aditivo da presente invenção (incluindo o solvente para ela) é, preferencialmente, adicionada ao reator em uma quantidade variando de cerca de
10 5 a cerca de 200 ppm, mais preferencialmente, de cerca de 10 a cerca de 150 ppm, mais preferencialmente, de cerca de 10 a cerca de 100 ppm, com base no peso de olefina introduzida no reator.

Com base no peso total apenas do polímero de
15 polissulfona, de amina polimérica e ácido sulfônico solúvel em óleo, a concentração preferida do aditivo de auxílio é de cerca de 0,3 a cerca de 70, preferencialmente, de cerca de 0,9 a cerca de 35 partes em peso por partes por milhão em peso da olefina introduzida no reator.

20 O aditivo de auxílio de processo pode ser adicionado de forma contínua ou intermitente ao reator. No processo contínuo de polimerização de fase gasosa de acordo com a presente invenção, é preferido adicionar continuamente o aditivo ao reator. Um aditivo de auxílio de processo
25 suficiente é adicionado, para se manter sua concentração no nível desejado.

De acordo com uma montagem preferida da presente invenção, antes do catalisador de metalloceno ser introduzido no reator, o reator é pré-carregado com o
30 referido aditivo de auxílio de processo. Esta pré-carga

pode ser feita antes ou depois da introdução do polímero de leite de semente no reator; entretanto, é preferido executar a pré-carga unicamente no polímero de leite de semente.

5 Para a pré-carga, a composição de aditivo da presente invenção (incluindo o solvente para ela) é adicionada, preferencialmente, ao reator em uma quantidade variando de cerca de 2 a cerca de 100 ppm, mais preferencialmente, de cerca de 5 a cerca de 50 ppm, com base no peso do leite de
10 polímero de semente.

 Com base no peso total apenas do polímero de polissulfona, da amina polimérica e do ácido sulfônico solúvel em óleo, a concentração preferida do aditivo de auxílio é de cerca de 0,1 a cerca de 35, preferencialmente,
15 de cerca de 0,5 a cerca de 20 partes em peso por partes por milhão por peso do leite de polímero de semente.

 De acordo com uma montagem preferida da presente invenção, o aditivo de auxílio de processo é um material vendido pela Octel sob a marca comercial STADIS,
20 preferencialmente STADIS 450, mais preferencialmente, STADIS 425.

 De acordo com a presente invenção, também é provido um processo para prevenir a formação de incrustação durante a (co)-polimerização de fase gasosa de olefinas em um reator
25 de leite fluidizado usando-se um catalisador de metaloceno na presença de um aditivo de auxílio de processo, caracterizado pelo fato de o aditivo compreender uma mistura de:

- (1) um copolímero de polissulfona,
- 30 (2) uma poliamina polimérica, e

(3) um ácido sulfônico solúvel em óleo.

De acordo com a presente invenção, é ainda provido um processo para melhorar a capacidade de fluxo do polímero e/ou as características de fluidização do polímero, durante a (co)-polimerização de fase gasosa de olefinas em um reator de leito fluidizado, usando-se um catalisador de metaloceno, na presença de um aditivo de auxílio de processo, caracterizado pelo fato de o aditivo compreender uma mistura de:

- 10 (1) um copolímero de polissulfona,
 (2) uma poliamina polimérica, e
 (3) um ácido sulfônico solúvel em óleo.

De fato, embora não desejando estar limitado à explanação a seguir, os Requerentes acreditam que a capacidade de fluxo do polímero e/ou as características de fluidização do polímero são altamente críticas para o funcionamento dos catalisadores de metaloceno na polimerização de fase gasosa de olefinas. Essas descobertas são suportadas em detalhes nos exemplos a seguir.

20 Conseqüentemente, e como refletido nos exemplos em anexo, a presente invenção também se refere a um (co)polímero de etileno, que pode ser obtido pelo processo da presente invenção, isto é, um processo de (co)-polimerização de fase gasosa de etileno em um reator de leito fluidizado, usando um catalisador de metaloceno na presença de um aditivo de auxílio de processo, caracterizado pelo fato de o aditivo compreender uma mistura de:

- (1) um copolímero de polissulfona,
30 (2) uma poliamina polimérica, e

(3) um ácido sulfônico solúvel em óleo.

O processo de acordo com a presente invenção é adequado para a fabricação de polímeros em um processo de leito fluidizado de gás contínuo.

5 Em uma montagem vantajosa desta invenção, o polímero é uma poliolefina, preferencialmente, copolímeros de etileno e/ou propileno e/ou buteno. As alfa-olefinas preferidas usadas em combinação com etileno e/ou propileno e/ou buteno no processo da presente invenção são aquelas que têm de 4 a
10 8 átomos de carbono. Entretanto, pequenas quantidades de alfa-olefinas tendo mais de 8 átomos de carbono, por exemplo, de 9 a 40 átomos de carbono (por exemplo, um dieno conjugado) podem ser empregadas, se desejado. Assim, é possível produzir copolímeros de etileno e/ou propileno
15 e/ou buteno com uma ou mais alfa-olefinas C4 a C8. As alfa-olefinas preferidas são but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno, oct-1-eno e butadieno. Os exemplos de olefinas mais altas que podem ser copolimerizadas com o etileno primário e/ou com um monômero de propileno, ou como
20 uma substituição parcial para o monômero C4-C8, são dec-1-eno e norborneno de etilideno. De acordo com uma montagem preferida, o processo da presente invenção, preferencialmente, se aplica à fabricação de poliolefinas na fase gasosa pela copolimerização de etileno com but-1-
25 eno e/ou hex-1-eno e/ou 4-metilpent-1-eno.

O processo de acordo com a presente invenção pode ser usado para se preparar uma ampla variedade de produtos de polímero, por exemplo, um polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) baseado em copolímeros de etileno com but-1-
30 eno, 4-metilpent-1-eno ou hex-1-eno, e um polietileno de

alta densidade (HDPE), o qual pode ser, por exemplo, copolímeros de etileno com uma pequena porção de uma alfa-olefina mais alta, por exemplo, but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno ou 4-metilpent-1-eno.

5 Quando o líquido se condensa fora do fluxo gasoso de recirculação, ele pode ser um monômero condensável, por exemplo, but-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno ou octeno usado como um co-monômero e/ou um líquido condensável inerte opcional, por exemplo, hidrocarboneto(s) inerte(s),
10 tais como alceno(s) C₄-C₈ ou cicloalceno(s), particularmente, butano, pentano ou hexano.

O processo é particularmente adequado para a polimerização de olefinas em uma pressão absoluta entre 0,5 e 6 MPa e uma temperatura entre 30 °C e 130 °C. Por
15 exemplo, para a produção de LLDPE, a temperatura está, adequadamente, na faixa de 75 a 90 °C, e para o HDPE, a temperatura é, tipicamente, de 80 a 105 °C, dependendo da atividade do catalisador usado e das propriedades de polímero desejadas.

20 A polimerização é, preferencialmente, realizada de forma contínua em um reator de leito fluidizado vertical, de acordo com técnicas conhecidas por si, e em um equipamento tal como aquele descrito no pedido de patente europeia EP-0 855 411, na Patente Francesa N° 2.207.145 ou
25 na Patente Francesa N° 2.335.526. O processo da invenção é particularmente bem adequado para reatores de escala industrial de tamanho muito grande.

Em uma montagem, o reator usado na presente invenção é capaz de produzir mais de 300 kg/h a cerca de 80.000 kg/h
30 ou mais de polímero, preferencialmente, mais de 10.000

kg/h.

A reação de polimerização é realizada na presença de um catalisador de metalloceno.

Os exemplos de catalisadores de metalloceno de acordo com a presente invenção são, tipicamente, aqueles compostos de metal de transição de ligante volumoso, que podem ser derivados a partir da fórmula:



onde L é um ligante volumoso; A é um grupo de saída, M é um metal de transição e m e n são tais que a valência total do ligante corresponda à valência do metal de transição. Preferencialmente, o catalisador é de coordenada 4, de modo que o composto seja ionizável para um estado de carga 1+.

Os ligantes L e A podem ser ligados um ao outro, e se dois ligantes L e/ou A estiverem presentes, eles podem ser ligados. O composto de metalloceno pode ser compostos completamente intercalados tendo dois ou mais ligantes L, os quais podem ser ligantes de ciclopentadienila ou ligantes derivados de ciclopentadieno, ou compostos meio intercalados tendo um ligante L, o qual é um ligante de ciclopentadienila ou um ligante derivado.

Em uma montagem, pelo menos um ligante L tem uma multiplicidade de átomos ligados, preferencialmente, átomos de carbono, que, tipicamente, é uma estrutura cíclica, tal como, por exemplo, um ligante de ciclopentadienila, substituído ou não substituído, ou um ligante derivado de ciclopentadienila ou qualquer outro ligante capaz de uma ligação η -5 com o átomo de metal de transição. Um ou mais ligações de volume podem ter uma ligação π com o átomo de

metal de transição. O átomo de metal de transição pode ser um metal de transição do Grupo 4, 5 ou 6 e/ou um metal da série dos lantanídeos ou dos actinídeos. Outros ligantes podem ser ligados ao metal de transição, tal como um grupo de saída, tal como, mas não limitando, hidrocarbila, hidrogênio ou qualquer outro ligante aniônico univalente. Os exemplos não limitativos de catalisadores de metalloceno e de sistema de catalisador são discutidos, por exemplo, nas Patentes U.S. N° 4.30.914, 5.124.418, 4.808.561, 4.897.455, 5.278.264, 5.278.119, 5.304.614, todas as quais sendo aqui completamente incorporadas como referência. Também, as exposições da EP-A-0 129 368, EP-A-0 591 756, EP-A-0 520 732, EP-A-0 420 436, da WO 91/04257, WO 92/00333, WO 93/08221 e WO 93/08199 são todas completamente incorporadas aqui como referência.

Várias formas do sistema de catalisador do tipo metalloceno podem ser usadas no processo de polimerização desta invenção. O exemplo de catalisadores de metalloceno na técnica para a polimerização de etileno é a exposição das Patentes U.S. N° 4.871.705, 4.937.299 e 5.324.800, 5.017.714 e 5.120.867, todas as quais sendo completamente incorporadas como referência. Essas publicações ensinam a estrutura dos catalisadores de metalloceno e incluem alumoxano como o co-catalisador. Há uma variedade de métodos para a preparação de alumoxano, cujos exemplos não limitativos são descritos nas Patentes U.S. N° 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.157.137, 5.103.031 e EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 e WO 94/10180, todas as quais

incorporadas aqui como referência.

Ainda, o componente de catalisador de metaloceno da invenção pode ser um heteroátomo de monociclopentadienila contendo um composto. Este heteroátomo é ativado por um alumoxano, um ativador de ionização, um ácido de Lewis ou uma combinação dos mesmos, para a formação de um sistema de catalisador de polimerização ativa. Estes tipos de sistemas de catalisador são descritos, por exemplo, na Publicação Internacional PCT WO 92/00333, WO 94/07928 e WO 91/04257, WO 94/03506, Patentes U.S. N° 5.057.475, 5.096.867, 5.055.438, 5.198.401, 5.227.440 e 5.264.405 e EP-A-0 420 436, todas as quais sendo completamente incorporadas aqui como referência. Além disso, os catalisadores de metaloceno úteis nesta invenção podem incluir componentes de catalisador não de ciclopentadienila, ou ligantes ancilares, tais como boroles ou carboletos em combinação com um metal de transição. Adicionalmente, não está além do escopo desta invenção que os catalisadores e sistemas de catalisador possam ser aqueles descritos nas Patentes U.S. N° 5.064.802, 5.149.819, 5.243.001, 5.239.022, 5.276.208, 5.296.434, 5.321.106, 5.329.031 e 5.304.614, Publicações PCT WO/08221 e WO 93/08199 e EP-A-0 578 838, todas as quais sendo incorporadas aqui como referência.

O componente de metal de transição preferido do catalisador da invenção está dentre aqueles do Grupo 4, particularmente, zircônio, titânio e háfnio. O metal de transição pode estar em qualquer estado de oxidação, preferencialmente, +2, +3 ou +4, ou uma mistura dos mesmos.

Para as finalidades deste relatório descritivo de patente, o termo "metalloceno" é definido como contendo uma

ou mais ciclopentadienilas não substituídas ou substituídas ou uma porção de ciclopentadienila em combinação com um metal de transição. Em uma montagem, o componente de catalisador de metalloceno é representado pela fórmula geral

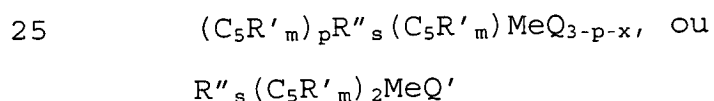
5 $(C_p)_m MR_n R'_p$, onde pelo menos um C_p é um anel de ciclopentadienila não substituído ou, preferencialmente, substituído, substituído de forma simétrica ou não simétrica; M é um metal de transição de Grupo 4, 5 ou 6; R e R' são independentemente selecionados a partir de

10 halogênio, um grupo hidrocarbila ou grupos hidrocarboxila, que têm de 1 a 20 átomos de carbono ou combinações dos mesmos; $m = 1-3$, $n = 0-3$, $p = 0-3$, e a soma de $m+n+p$ equivale ao estado de oxidação de M, preferencialmente, $m = 2$, $n = 1$ e $p = 1$. O C_p pode ser substituído por uma

15 combinação de substituintes, os quais podem ser os mesmos ou diferentes. Os exemplos não limitativos de substituintes incluem hidrogênio ou um radical alquila, alquenila ou arila linear, ramificado ou cíclico tendo de 1 a 20 átomos de carbono. Além disso, o C_p pode ser um sistema de anel

20 substituído ou não substituído, tal como uma porção indenila, uma porção benzindenila, uma porção fluorenila ou similar.

Em uma outra montagem, o componente de catalisador de metalloceno é representado pelas fórmulas:



onde Me é um metal de transição do Grupo 4, 5, 6, pelo menos um $C_5R'_m$ é um ciclopentadienila substituído, cada R', o qual pode ser o mesmo ou diferente é radical de

30 hidrogênio, alquila, alquenila, arila, alquilarila ou

arilalquila, que tem de 1 a 20 átomos de carbono ou dois átomos de carbono unidos para formarem uma parte de um anel ou de anéis substituídos ou não substituídos tendo de 4 a 20 átomos de carbono, R" é um ou mais de uma combinação de um átomo de carbono, germânio, silício, fósforo ou nitrogênio, contendo um radical unindo dois anéis ($C_5R'_m$), ou ligando um anel ($C_5R'_m$) a M, quando $p = 0$ e $x = 1$, caso contrário "x" é sempre igual a 0, cada Q, o qual pode ser o mesmo ou diferente, é um radical arila, alquila, alquenila, alquilarila ou arilalquila tendo de 1 a 20 átomos de carbono, halogênio ou alcóxidos, Q' e um radical alquilideno tendo de 1 a 20 átomos de carbono, s é 0 ou 1, e quando s for 0, m será 5 e p será 0, 1 ou 2, e quando s for 1, m será 4 e p será 1.

Os catalisadores de metalloceno usados na presente invenção são usados, preferencialmente, em conjunto com um co-catalisador ou um ativador. Os termos "co-catalisadores" e "ativadores" são usados de forma intercambiável, e são definidos como sendo qualquer composto ou componente o qual pode ativar um composto de metal de transição de ligante de volume ou um metalloceno, como definido acima. Está no escopo desta invenção usar alumoxano como um ativador, e/ou usar também ativadores de ionização, neutros ou iônicos, ou compostos tais como tri(n-butil) amônio tetra (pentafluorofenil)boro ou um precursor metalóide de trisperfluoro fenil boro, os quais ionizam o composto de metalloceno neutro. Esses compostos de ionização podem conter um próton ativo, ou algum outro cátion associado, mas não coordenado ou apenas levemente coordenado com o íon remanescente do composto de ionização. Esses compostos e

similares são descritos na EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-A-0 426 637, EP-A-500 944, EP-A-0 277 003 e EP-A-0 277 004, e nas Patentes U.S. N° 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197 e 5.241.025, todas sendo
5 aqui completamente incorporadas como referência. As combinações de ativadores também são contempladas pela invenção, por exemplo, alumoxano e ativadores de ionização em combinações, veja, por exemplo, a WO 94/07928.

Em uma outra montagem da invenção, dois ou mais
10 componentes de catalisador de metalloceno podem ser combinados no sistema de catalisador da invenção. Por exemplo, aqueles catalisadores mistos descritos na Patente U.S. N° 5.281.679, incorporado aqui como referência. Também, em uma outra montagem da invenção, pelo menos um
15 catalisador de metalloceno pode ser combinado com um catalisador não de metalloceno ou Ziegler-Natta tradicional ou um sistema de catalisador, os exemplos não limitativos sendo descritos nas Patentes U.S. N° 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255 e 5.183.867, todas as quais sendo incorporadas
20 aqui como referência.

Para fins deste relatório descritivo de patente, os termos "portador" e "suporte" são intercambiáveis e podem ser qualquer material de suporte, preferencialmente, um material de suporte poroso, tal como, por exemplo, talco,
25 óxidos inorgânicos, cloretos inorgânicos, por exemplo, cloreto de magnésio e materiais de suporte de resina, tais como poliestireno ou poliolefinas de benzeno de divinila de poliestireno ou compostos poliméricos, ou qualquer outro material de suporte orgânico e similares, ou misturas dos
30 mesmos.

O sistema de catalisador da invenção pode ser feito em uma variedade de formas diferentes. Em uma montagem, o catalisador é não suportado, veja a Patente U.S. N° 5.217.036 e a EP-A-0 593 083, incorporadas aqui como referênci

5 Na montagem preferida, o sistema de catalisador da invenção é suportado. Os exemplos de suporte de sistema de catalisador usado na invenção são descritos nas Patentes U.S. N° 4.937.217, 4.912.075, 4.935.397, 4.937.301, 4.914.253, 5.088.228, 5.086.025, 5.147.949, 4.808.561,

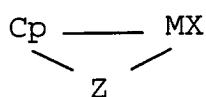
10 4.897.455, 4.701.432, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706 e WO 95/10542, publicada em 20 de abril de 1995, WO 95/07939, publicada em 3 de março de 1995, WO 94/26793, publicada em 24 de novembro de 1994, e WO 95/12622, publicada em 11 de maio de 1995.

15 De acordo com uma montagem mais preferida da presente invenção, a composição de catalisador de metalloceno compreende:

A) um suporte inerte,

B) um complexo de metal do Grupo 4-10, correspondente

20 à fórmula:



onde M é um metal de um dos Grupos 4 a 10 da Tabela Periódica de Elementos, o qual está no estado de oxidação

25 formal +2 ou +4,

Cp é um grupo de ligante aniônico de ligação π ;

Z é uma porção divalente ligada a Cp e ligada a M por ligações covalentes ou coordenadas / covalentes, compreendendo boro ou um elemento do Grupo 14 da Tabela

30 Periódica de Elementos, e também compreendendo nitrogênio,

fósforo, enxofre ou oxigênio;

X é um grupo de ligante de dieno conjugado neutro, que tem até 60 átomos, ou um derivado dianiônico do mesmo; e

C) um co-catalisador iônico capaz de converter o
5 complexo de metal em um catalisador de polimerização ativa.

Os complexos de metal adequados podem ser derivados de qualquer metal de transição, preferencialmente, de metais do Grupo 4, que estão no estado de oxidação formal +2 ou +4. Os compostos preferidos incluem complexos de metal de geometria restrita contendo um grupo de ligante aniônico de
10 ligação π , os quais podem ser grupos de ligante aniônico de ligação π deslocalizados cíclicos ou não cíclicos. Os exemplos desses grupos de ligante aniônico de ligação π são grupos de dienila conjugados ou não conjugados, cíclicos ou
15 não cíclicos, grupos alila, grupos boratabenzeno, e grupos areno. Pelo termo "de ligação π " se quer dizer que o grupo de ligante é unido ao metal de transição por meio de elétrons deslocalizados presentes em uma ligação π .

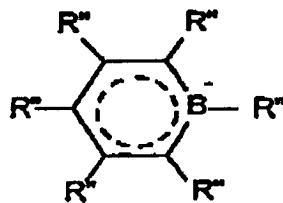
Cada átomo no grupo de ligação π deslocalizado pode
20 ser independentemente substituído por um radical selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, halogênio, hidrocarbila, halohidrocarbila, radicais contendo um heteroátomo do Grupo 15 ou 16, radicais metalóides substituídos com hidrocarbila, onde o metalóide
25 é selecionado a partir do Grupo 14 da Tabela Periódica dos Elementos, e esses radicais metalóides de hidrocarbila ou substituídos com hidrocarbila ainda substituídos com um heteroátomo do Grupo 15 ou 16 contendo uma porção. Estão incluídos no termo "hidrocarbila" os radicais alquila C1-
30 C20 retos, ramificados e cíclicos, os radicais aromáticos

C6-C20, os radicais aromáticos substituídos com alquila C7-C20, e os radicais de alquila substituídos com arila C7-C20. Além disso, dois ou mais desses radicais podem, em conjunto, formar um sistema de anel fundido, incluindo sistemas de anel fundido parcial ou completamente hidrogenados, ou eles podem formar um metalociclo com o metal. Os radicais organometalóides substituídos com hidrocarbila adequados incluem radicais organometalóides mono-, di- e tri-substituídos de elementos do Grupo 14, onde cada um dos grupos hidrocarbila contém de 1 a 20 átomos de carbono. Os exemplos de radicais organometalóides substituídos com hidrocarbila adequados incluem os grupos trimetilsilila, trietilsilila, etildimetilsilila, metildietilsilila, trifenilgermila e trimetilgermila. Os exemplos de heteroátomo do Grupo 15 ou 16 contendo porções incluem porções de amina, fosfina, éter ou tioéter ou derivados divalentes dos mesmos, por exemplo, grupos amida, fosfida, éter ou tioéter ligados ao metal de transição ou a um metal dos Lantanídeos, e ligados ao grupo hidrocarbila ou ao grupo contendo metalóide substituído com hidrocarbila.

Os exemplos de grupos de ligação π deslocalizados, aniônicos adequados incluem, mas não estão limitados aos grupos ciclopentadienila, indenila, fluorenila, tetraidroindenila, tetraidrofluorenila, octahidrofluorenila, pentadienila, dimetilciclohexadienila, dimetil diidroantracena, dimetilhexahidroantracena, demetildecáhidroantracena, e grupos boratabenzeno, bem como derivados substituídos de hidrocarbila C1-10 ou de silila substituídos com hidrocarbila C1-10 dos mesmos. Os grupos

preferidos de ligação π deslocalizados aniônicos são ciclopentadienila, tetrametilciclopentadienila, indenila, 2,3-dimetilindenila, fluorenila, 2-metilindenila, 2-metil-4-fenilindenila, tetraidrofluorenila, ocahidrofluorenila, 5 tetraidroindenila, 2-metil-s-indacenila, 3-(N-pirrolidinil)indenila, e ciclopenta(I)fenantrenila.

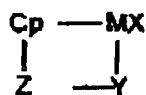
Os boratabenzenos são ligantes aniônicos, os quais são boro contendo análogos ao benzeno. Eles são previamente conhecidos na técnica, tendo sido descritos por G. 10 Herberich et al., em *Organometallics*, 1995, 14, 1, 471-480. Os boratabenzenos preferidos correspondem à fórmula:



15

onde cada R'' é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em radicais hidrocarbila, silila ou germila, cada referido R'' tendo até 20 átomos não de hidrogênio, e sendo opcionalmente substituído por um grupo 20 que contém um elemento do Grupo 15 ou 16. Em complexos envolvendo derivados divalentes desses grupos de ligação π deslocalizados, um átomo dos mesmos é ligado por meio de uma ligação covalente ou de um grupo divalente ligado de forma covalente a um outro átomo do complexo, desse modo 25 formando um sistema em ponte.

Uma classe preferida desses complexos de coordenação de metal do Grupo 4 usados de acordo com a presente invenção corresponde à fórmula:

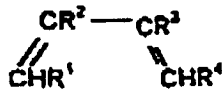


30

onde Cp é um grupo de ligação π deslocalizado aniônico, que é ligado a M, contendo até 50 átomos não de hidrogênio;

M é um metal do Grupo 4 da Tabela Periódica de Elementos no estado de oxidação formal +2 ou +4;

X é um dieno conjugado C4-30 representado pela fórmula:



10 onde R1, R2, R3 e R4 são, cada um, independentemente, um radical de hidrogênio, aromático, aromático substituído, aromático fundido, aromático fundido substituído, alifático, alifático substituído, aromático contendo heteroátomo, aromático fundido contendo heteroátomo ou
15 silila;

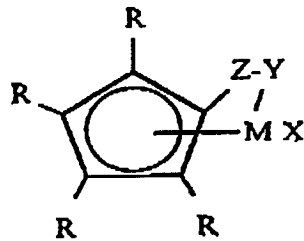
Y é -O-, -S-, -NR- ou -PR-; e

Z é SiR2, CR2, SiR2SiR2, CR2CR2, CR=CR, CR2SiR2 ou GeR2, BR2, B(NR2)2, BR2BR2, B(NR2)2B(NR2)2,

20 onde R é, em cada ocorrência, independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halogênio e combinações dos mesmos, o referido R tendo até 20 átomos não de hidrogênio, ou os grupos R adjacentes em conjunto formam um derivado divalente (isto é, um grupo
25 hidrocarbadiila, siladiila ou germadiila), desse modo formando um sistema de anel fundido.

Uma classe mais preferida desses complexos de coordenação de metal de Grupo 4 usados de acordo com a presente invenção corresponde à fórmula:

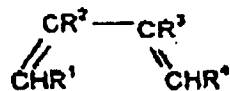
5



onde:

M é titânio ou zircônio no estado de oxidação formal +2 ou +4;

10 X é um dieno conjugado C5-30 representado pela fórmula:



15 onde R1, R2, R3 e R4 são, cada um, independentemente, um radical de hidrogênio, aromático, aromático substituído, aromático fundido, aromático fundido substituído, alifático, alifático substituído, aromático contendo heteroátomo, aromático fundido contendo heteroátomo ou silila;

20 Y é -O-, -S-, -NR*- ou -PR*-; e

Z é SiR*2, CR*2, SiR*2SiR*2, CR*2CR*2, CR*=CR*, CR*2SiR*2 ou GeR*2,

25 R e R* são, em cada ocorrência, independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halogênio e combinações dos mesmos, o referido R tendo até 20 átomos não de hidrogênio, ou os grupos R adjacentes em conjunto formam um derivado divalente (isto é, um grupo hidrocarbadiila, siladiila ou germadiila), desse modo
30 formando um sistema de anel fundido.

Os complexos de metal do Grupo 4 ilustrativos, que podem ser empregados na prática da presente invenção incluem:

- (terc-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)
 5 dimetilsilanotitânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido) (2-metilindenil) dimetilsilanotitânio
 (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido) (2-metilindenil) dimetilsilanotitânio
 (IV) 1,3-butadieno,
 10 (terc-butilamido) (2,3-dimetilindenil) dimetilsilano
 titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido) (2,3-dimetilindenil) dimetilsilano
 titânio (IV) 1,3-butadieno,
 (terc-butilamido) (2,3-dimetilindenil) dimetilsilano
 15 titânio (II) 1,3-pentadieno,
 (terc-butilamido) (2-metilindenil) dimetilsilanotitânio
 (II) 1,3-pentadieno,
 (terc-butilamido) (2-metil-4-fenilindenil) dimetilsilano
 titânio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 20 (terc-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)
 dimetilsilanotitânio (IV) 1,3-butadieno,
 (terc-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)
 dimetilsilanotitânio (II) 1,4-dibenzil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)
 25 dimetilsilanotitânio (II) 2,4-hexadieno,
 (terc-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)
 dimetilsilanotitânio (II) 3-metil-1,3-pentadieno,
 (terc-butilamido) (tetrametilciclopentadienil)
 dimetilsilanotitânio-1,3-pentadieno,
 30 (terc-butilamido) (3-(N-pirrolidinil)inden-1-

il) dimetilsilanotitânio-1,3-pentadieno,

(terc-butilamido) (2-metil-s-indacen-1-il) dimetilsilano
titânio-1,3-pentadieno, e

(terc-butilamido) (3,4-ciclopenta(I) fenantren-2-il)
5 dimetilsilanotitânio-1,4-difenil-1,3-butadieno.

Os co-catalisadores de ativação adequados para uso
aqui incluem compostos de formação de íon (incluindo o uso
desses compostos sob condições de oxidação), especialmente
o uso de sais de amônio, fosfônio, oxônio, carbônio,
10 silílio, sulfônio ou ferrocênio de ânions não de
coordenação compatíveis, ácidos de Lewis, tais como
compostos do Grupo 13 substituídos com hidrocarbila C1-30,
especialmente compostos de tri(hidrocarbila)alumínio- ou
tri(hidrocarbila)boro e derivados halogenados (incluindo
15 perhalogenados) dos mesmos, tendo de 1 a 20 carbonos em
cada grupo hidrocarbila ou hidrocarbila halogenado, mais
especificamente, compostos perfluorados de tri(aril)boro,
e, mais especificamente, tris(pentafluorofenil)borano, e
combinações dos co-catalisadores de ativação precedentes.
20 Os co-catalisadores de ativação precedentes foram
previamente ensinados em relação a diferentes complexos de
metal nas referências a seguir: Patentes U.S. N° 5.132.380,
5.153.157, 5.064.802, 5.321.106, 5.721.185 e 5.350.723.

As combinações de ácidos de Lewis, especialmente a
25 combinação de um composto de trialquil alumínio tendo de 1
a 4 carbonos em cada grupo alquila e um composto de
tri(hidrocarbila)boro halogenado tendo de 1 a 20 carbonos
em cada grupo hidrocarbila, especialmente tris
(pentafluorofenil)borano, combinações adicionais dessas
30 misturas de ácido de Lewis com um alumoxano polimérico ou

oligomérico, e combinações de um ácido de Lewis único neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano com um alumoxano polimérico ou oligomérico, também podem ser usadas.

5 Os compostos iônicos adequados úteis como co-catalisadores em uma montagem da presente invenção compreendem um cátion, o qual é um ácido de Bronsted, capaz de doar um próton, e um ânion não de coordenação compatível, A-. Como usado aqui, o termo "não de
10 coordenação" significa um ânion ou uma substância a qual não se coordena com o metal do Grupo 4 contendo um complexo precursor e com o derivado catalítico derivado do mesmo, ou o qual é apenas fracamente coordenado para esses complexos, desse modo permanecendo suficientemente lábil para ser
15 deslocado por uma base de Lewis, tal como um monômero de olefina. Um ânion não de coordenação especificamente se refere a um ânion o qual, quando funcionando como um ânion de equilíbrio de carga em um complexo de metal catiônico, não transfere um substituinte aniônico ou um fragmento do
20 mesmo para o referido cátion, desse modo formando complexos neutros. Os "ânions compatíveis" são ânions os quais não se degradam até a neutralidade, quando o complexo inicialmente formado se decompõe e não interferem com a polimerização subsequente desejada ou com outros usos do complexo.

25 Os ânions preferidos são aqueles que contêm um complexo de coordenação compreendendo um ou mais átomos de metal ou metalóides portando carga, cujo ânion é capaz de equilibrar a carga das espécies de catalisador ativo (o cátion de metal), a qual pode ser formada quando os dois
30 componentes são combinados. Também, o referido ânion deve

ser suficientemente lábil para ser deslocado por componentes olefínicos, diolefínicos e insaturados em termos de acetileno, ou outras bases de Lewis, tais como éteres ou nitrilas. Os metais adequados incluem, mas não estão limitados a alumínio, ouro e platina. Os metalóides adequados incluem, mas não estão limitados a boro, fósforo e silício. Os compostos contendo ânions, os quais compreendem complexos de coordenação contendo um átomo único de metal ou metalóide, são, obviamente, bem conhecidos e muitos, particularmente esses compostos contendo um átomo único de boro na porção de ânion, estão disponíveis comercialmente.

Preferencialmente, esses co-catalisadores podem ser representados pela fórmula geral a seguir:



onde:

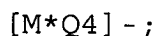
L^* é uma base de Lewis neutra;

$(L^*-H)^+$ é um ácido de Bronsted;

A'^{d-} é um ânion compatível não de coordenação, que tem uma carga de d^- , e

d é um inteiro de 1 a 3.

Mais preferencialmente, A'^{d-} corresponde à fórmula:

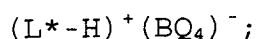


onde:

M^* é boro ou alumínio no estado de oxidação formal +3; e

Q independentemente de cada ocorrência é selecionado a partir de hidreto, dialquilamido, haleto, hidrocarbila, halohidrocarbila, halocarbila, hidrocarbiloxi, hidrocarbila substituído com hidrocarbiloxi, hidrocarbila

substituído com organometal, hidrocarbila substituído com organometalóide, hidrocarbiloxi substituído com organometal, halohidrocarbiloxi, hidrocarbila substituído com halohidrocarbiloxi, hidrocarbila substituído com halocarbila e radicais sililhidrocarbila substituídos com halogênio (incluindo radicais hidrocarbila perhalogenados, hidrocarbiloxi perhalogenados e sililhidrocarbila perhalogenados), o referido Q tendo até 20 carbonos com a provisão de que não mais de uma ocorrência seja haletos de Q. Os exemplos de grupos Q adequados são mostrados na Patente U.S. N° 5.296.433 e WO 8/27119, bem como em qualquer lugar. Em uma montagem mais preferida, d é um, isto é, o contra-íon tem uma única carga negativa e é A'-. Os co-catalisadores de ativação compreendendo boro, os quais são particularmente úteis na preparação de catalisadores desta invenção, podem ser representados pela fórmula geral a seguir:



onde:

L* é como previamente definido;

B é boro em um estado de oxidação formal de 3; e

Q é um grupo hidrocarbila, hidrocarbiloxi, hidrocarbiloxi substituído com organometal, hidrocarbila fluorado, hidrocarbiloxi fluorado ou sililhidrocarbila fluorado de até 20 átomos não de hidrogênio, com a provisão de que em não mais do que uma ocasião Q seja hidrocarbila.

Mais preferencialmente, Q em cada ocorrência é um grupo arila fluorado, ou um grupo dialquilaluminiooxifenila, especialmente, um grupo pentafluorofenila ou dietilaluminiooxifenila.

Os exemplos ilustrativos, mas não limitativos de compostos de boro, os quais podem ser úteis como um co-catalisador de ativação na preparação dos catalisadores melhorados desta invenção, são sais de amônio tri-

5 substituídos, tais como:

tetrafenilborato de trimetilamônio,

tetrafenilborato de metildioctadecilamônio,

tetrafenilborato de trietilamônio,

tetrafenilborato de tripropilamônio,

10 tetrafenilborato de tri(n-butil)amônio,

tetrafenilborato de metiltetradeciloctadecilamônio,

tetrafenilborato de N,N-dimetilanilínio,

tetrafenilborato de N,N-dietilanilínio,

tetrafenilborato de N,N-dimetil(2,4,6-trimetil

15 anilínio),

tetraquis(pentafluorofenil)borato de trimetilamônio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de metilditetradecil

amônio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildioctadecil

20 amônio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamônio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de tripropilamônio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)

amônio,

25 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)

amônio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil

anilínio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietil

30 anilínio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetil
(2,4,6-trimetilanilínio),

tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trimetil
amônio,

5 tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de trietil
amônio,

tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tripropil
amônio,

10 tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de tri(n-
butil)amônio,

tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de dimetil
(t-butil)amônio,

tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-
dimetilanilínio,

15 tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-
dietilanilínio, e

tetraquis(2,3,4,6-tetrafluorofenil)borato de N,N-
dimetil(2,4,6-trimetilanilínio).

Sais de amônio de dialquila, tais como:

20 tetraquis(pentafluorofenil)borato de dioctadecil
amônio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de ditetradecil
amônio, e

25 tetraquis(pentafluorofenil)borato de dicitclohexil
amônio.

Sais de fosfônio tri-substituído, tais como:

tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfônio,

tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildiocetadecil
fosfônio, e

30 tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetil

fenil)fosfônio.

São preferidos aqueles co-catalisadores os quais são referidos neste pedido como sais de armeênio de boro contendo ânions, mais particularmente, sais de triamônio, 5 contendo um ou dois grupos alquila C14-C20 no cátion de amônio, e ânions, os quais são tetraquispentafluoro fenilborato. Os co-catalisadores de sal de armeênio preferidos são tetraquis(pentafluorofenil)borato de metil di(octadecil)amônio e tetraquis(pentafluorofenil)borato de 10 metildi(tetradecil)amônio, ou misturas incluindo os mesmos. Essas misturas incluem cátions de amônio protonados derivados de aminas, compreendendo dois grupos alquila C14, C16 ou C18 e um grupo metila. Essas aminas são referidas aqui como armeenos, e os derivados das mesmas são referidos 15 como cátions de armeênio. Eles estão disponíveis pela Witco Corp., sob o nome comercial Kemamine™9701, e pela Akzo-Nobel, sob o nome comercial Armeen™ M2HT.

Um outro sal de amônio adequado, especialmente para uso em componentes de catalisador heterogêneas é formado 20 mediante uma reação de um composto de organometal ou organometalóide, especialmente um composto de tri(C1-6alquila)alumínio com um sal de amônio de um composto de hidroxiariltris(fluoroaril)borato. O composto resultante é um composto de organometaloxiariltris(fluoroaril)borato, o 25 qual é, geralmente, insolúvel em líquidos alifáticos. Tipicamente, esses compostos são vantajosamente precipitados em materiais de suporte, tais como sílica, alumina ou sílica passivada com trialquilalumínio, para a formação de uma mistura de co-catalisador suportada. Os 30 exemplos de compostos adequados incluem o produto de reação

de um composto de tri(C1-6alquila)alumínio com o sal de amônio de hidroxiariltris(fluoroaril)borato. Os grupos fluoroarila de exemplo incluem perfluorofenila, perfluoronaftila e perfluorobifenila.

5 Os hidroxiariltris(fluoroaril)-boratos particularmente preferidos incluem os sais de amônio, especialmente os sais de armeênio a seguir de:

(4-dimetilaluminioóxi-1-fenil)tris(pentafluorofenil) borato,

10 (4-dimetilaluminioóxi-3,5-di(trimetilsilil)-1-fenil) tris(pentafluorofenil)borato,

(4-dimetilaluminioóxi-3,5-di(t-butil)-1-fenil)tris (pentafluorofenil)borato,

15 (4-dimetilaluminioóxi-1-benzil)tris(pentafluorofenil) borato,

(4-dimetilaluminioóxi-3-metil-1-fenil)tris(pentafluoro fenil)borato,

(4-dimetilaluminioóxi-tetrafluoro-1-fenil)tris(penta fluorofenil)borato,

20 (5-dimetilaluminioóxi-2-naftil)tris(pentafluorofenil) borato,

4-(4-dimetilaluminioóxi-1-fenil)feniltris(pentafluoro fenil)borato,

25 4-(2-(4-(dimetilaluminiooxifenil)propano-2-il)fenil óxi)tris(pentafluorofenil)borato,

(4-dietilaluminioóxi-1-fenil)tris(pentafluorofenil) borato,

(4-dietilaluminioóxi-3,5-di(trimetilsilil)-1-fenil) tris(pentafluorofenil)borato,

30 (4-dietilaluminioóxi-3,5-di(t-butil)-1-fenil)tris

(pentafluorofenil)borato,

(4-dietilaluminioóxi-1-benzil) tris (pentafluorofenil)

borato,

(4-dietilaluminioóxi-3-metil-1-fenil) tris (pentafluoro

5 fenil)borato,

(4-dietilaluminioóxi-tetrafluoro-1-fenil) tris (penta
fluorofenil)borato,

(5-dietilaluminioóxi-2-naftil) tris (pentafluorofenil)

borato,

10 4-(4-dietilaluminioóxi-1-fenil) feniltris (pentafluoro
fenil)borato,

4-(2-(4-(dietilaluminiooxifenil)propano-2-il)fenilóxi)
tris (pentafluorofenil)borato,

15 (4-diisopropilaluminioóxi-1-fenil) tris (pentafluoro
fenil)borato,

(4-diisopropilaluminioóxi-3,5-di(trimetilsilil)-1-
fenil) tris (pentafluorofenil)borato,

(4-diisopropilaluminioóxi-3,5-di(t-butil)-1-fenil) tris
(pentafluorofenil)borato,

20 (4-diisopropilaluminioóxi-1-benzil) tris (pentafluoro
fenil)borato,

(4-diisopropilaluminioóxi-3-metil-1-fenil) tris (penta
fluorofenil)borato,

25 (4-diisopropilaluminioóxi-tetrafluoro-1-fenil) tris
(pentafluorofenil)borato,

(5-diisopropilaluminioóxi-2-naftil) tris (pentafluoro
fenil)borato,

4-(4-diisopropilaluminioóxi-1-fenil) feniltris (penta
fluorofenil)borato, e

30 4-(2-(4-(diisopropilaluminiooxifenil)propano-2-il)

fenilóxi)tris(pentafluorofenil)borato.

Um composto de amônio especialmente preferido é o (4-dietilaluminioóxi-1-fenil)tris(pentafluorofenil)borato de metildi(tetradecil)amônio, o (4-dietilaluminioóxi-1-fenil)tris(pentafluorofenil)borato de metildi(hexadecil)amônio, o (4-dietilaluminioóxi-1-fenil)tris(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amônio, e misturas dos mesmos. Os complexos precedentes são mostrados na WO 96/28480, a qual é equivalente ao Pedido de Patente U.S. N° de Série 10 08/610.647, depositado em 4 de março de 1996, e na WO 98/27119, depositada em 18 de dezembro de 1996.

Um outro co-catalisador de ativação adequado compreende um sal de um agente de oxidação catiônico e um ânion compatível não de coordenação, representado pela fórmula:

$(Oxe^+)d(A'd^-)_e$, onde:

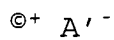
Oxe^+ é um agente de oxidação catiônico, que tem uma carga e^+ ;

e é um inteiro de 1 a 3; e

20 $A'd^-$ e d são como previamente definido.

Os exemplos de agentes de oxidação catiônicos incluem: ferrocênio, ferrocênio substituído com hidrocarbila, Ag^+ ou Pb^{+2} . As montagens preferidas de $A'd^-$ são aqueles ânions previamente definidos em relação ao ácido de Bronsted contendo co-catalisadores de ativação, especialmente 25 tetraquis(pentafluorofenil)borato.

Um outro co-catalisador de ativação adequado compreende um composto o qual é um sal de um íon de carbênio e um ânion compatível não de coordenação, 30 representado pela fórmula:

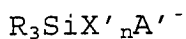


onde:

C^+ é um íon de carbênio C1-20; e

A' - é um ânion compatível não de coordenação, que tem
5 uma carga de -1. Um íon de carbênio preferido é o cátion de tritila, isto é, trifenilmetílio.

Um outro co-catalisador de ativação adequado
compreende um composto o qual é um sal de um íon de silício
e um ânion compatível não de coordenação representado pela
10 fórmula:



onde:

R é hidrocarbila C1-10;

X' é uma base de Lewis;

15 n é 0, 1 ou 2, e

A' - é como previamente definido.

Os co-catalisadores de ativação de sal de silício
preferidos são tetraquispentafluorofenilborato de
trimetilsilício, tetraquispentafluorofenilborato de
20 trietilsilício e aductos substituídos com éter dos mesmos.
Os sais de silício foram previamente mostrados, de forma
geral, em J. Chem Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, bem como
em Lambert, J. B. et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-
2443. O uso dos sais de silício acima como co-catalisadores
25 de ativação, para a adição de catalisadores de
polimerização é reivindicado na Patente U.S. N° 5.625.087.

Certos complexos de álcoois, mercaptanos, silanóis e
oximas com tris(pentafluorofenil)borano também são co-
catalisadores efetivos, e podem ser usados de acordo com a
30 presente invenção. Esses co-catalisadores são mostrados na

Patente U.S. N° 5.296.433.

Em uma montagem preferida, o co-catalisador compreenderá um composto correspondente à fórmula:
 $(A+a)b(EJ_j)-cd,$

5 onde:

A é um cátion de carga +a,

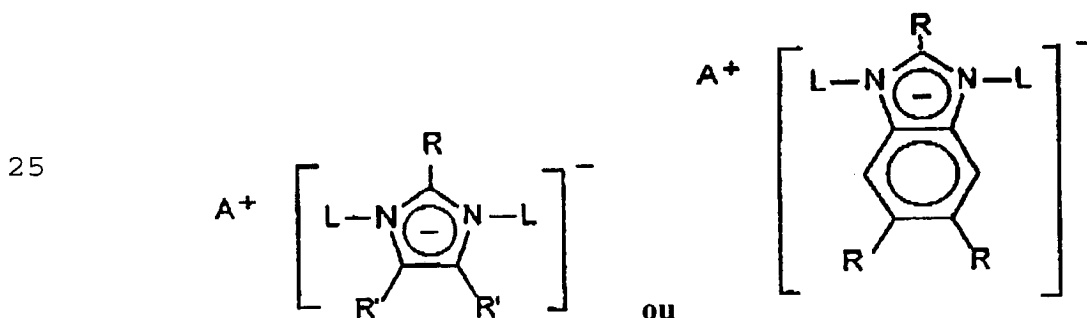
E é um grupo de ânion com de 1 a 30 átomos, não contando átomos de hidrogênio, ainda contendo dois ou mais locais de base de Lewis;

10 J, independentemente de cada ocorrência, é um ácido de Lewis coordenado para pelo menos um local de base de Lewis de E e, opcionalmente, dois ou mais desses grupos J podem ser unidos em conjunto em uma porção tendo múltipla funcionalidade acídica de Lewis;

15 j é um número de 2 a 12; e

a, b, c e d são inteiros de 1 a 3, desde que $a \times b$ seja igual a $c \times d$. Esses compostos são mostrados e reivindicados no Pedido de Patente U.S. N° 09/251664, depositado em 17 de janeiro de 1999.

20 Os exemplos de co-catalisadores mais preferidos desta classe são ânions de imidizolida substituída tendo as estruturas a seguir:



onde:

30 A^+ é como previamente definido e, preferencialmente, é

um cátion de amônio de triidrocarbila, contendo um ou dois grupos alquila C10-40, especialmente, um cátion de metildiocadecilamônio,

R' é, em cada ocorrência, independentemente
5 selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halogênio e combinações dos mesmos, cada referido R' tendo até 30 átomos não de hidrogênio (especialmente um grupo metila ou um hidrocarbila C10 ou mais alto), e

10 L é um composto de trisfluoroarilboro ou trisfluoroarilalumínio contendo três grupos fluoroarila C6-20, especialmente grupos pentafluorofenila.

A relação molar de catalisador / co-catalisador empregada, preferencialmente, varia de 1:10 a 10:1, mais
15 preferencialmente, de 1:5 a 5:1, mais preferencialmente, de 1:1,5 a 1,5:1. Preferencialmente, o catalisador e o co-catalisador de ativação estão presentes no suporte em uma quantidade de 5 a 200, mais preferencialmente, de 10 a 75 micromoles por grama de suporte.

20 Os suportes preferidos para uso na presente invenção incluem sílicas altamente porosas, aluminas, aluminossilicatos, e misturas dos mesmos. O material de suporte mais preferido é sílica. O material de suporte pode ser granular, aglomerado, pelotizado ou em qualquer outra
25 forma física. Os materiais adequados incluem, mas não estão limitados a sílicas disponíveis pela Grace Davison (divisão da W. R. Grace & Co.), sob as designações SD 3216.30, Davison Syloid 245, Davison 948 e Davison 952, e a partir da Crossfield, sob a designação ES70, e a partir da Degussa
30 AG, sob a designação Aerosil 812; e aluminas disponíveis

pela Akzo Chemicals Inc., sob a designação Ketzen Grau B.

Os suportes adequados para a presente invenção, preferencialmente, têm uma área superficial como determinado por uma porosimetria com nitrogênio, usando-se
5 o método B.E.T. de 10 a cerca de 1000 m²/g e, preferencialmente, de cerca de 100 a 600 m²/g. O volume de poro do suporte, como determinado por adsorção de nitrogênio, vantajosamente, é de cerca de 0,1 a 3 cm³/g, preferencialmente, de cerca de 0,2 a 2 cm³/g. O tamanho de
10 partícula médio depende do processo empregado, mas, tipicamente, é de 0,5 a 500 μm, preferencialmente, de 1 a 100 μm.

Tanto a sílica quanto a alumina são conhecidas por possuírem, inerentemente, pequenas quantidades de
15 funcionalidade hidroxila. Quando usados como um suporte aqui, esses materiais são, preferencialmente, submetidos a um tratamento térmico e/ou a um tratamento químico, para se reduzir a quantidade de hidroxila dos mesmos. Os tratamentos térmicos típicos são realizados a uma
20 temperatura de 30 °C a 1000 °C (preferencialmente, de 250 °C a 800 °C, por 4 horas ou mais), por uma duração de 10 minutos a 50 horas em uma atmosfera inerte ou no ar, ou sob uma pressão reduzida, isto é, a uma pressão de menos de 26,66 kPa. Quando a calcinação ocorre sob uma pressão
25 reduzida, as temperaturas preferidas são de 100 a 800 °C. Os grupos hidroxila residuais são, então, removidos através de um tratamento químico. Os tratamentos químicos típicos incluem um contato com agentes de alquilação de ácido de Lewis, tais como compostos de triidrocarbiloalumínio,
30 compostos de triidrocarbiloclorossilano, compostos de

triidrocarbilaralcoxissilano, ou agentes similares.

O suporte pode ser funcionalizado com um agente de funcionalização de silano ou clorossilano, para afixar a ele um silano pendente $-(Si-R)=$, ou uma funcionalidade clorossilano $-(Si-Cl)=$, onde R é um grupo hidrocarbilar Cl-
 5 Os agentes de funcionalidade adequados são compostos que reagem com grupos hidroxila de superfície do suporte ou que reagem com o silício ou o alumínio da matriz. Os exemplos de agentes de funcionalidade adequados incluem
 10 fenilsilano, difenilsilano de hexametildissilazano, metilfenilsilano, dimetilsilano, dietilsilano, diclorossilano e diclorodimetilsilano. As técnicas para a formação desses compostos de sílica ou de alumina funcionalizados foram previamente mostradas nas Patentes
 15 U.S. N° 3.687.920 e 3.879.368.

Na alternativa, o agente de funcionalização pode ser um componente de alumínio selecionado a partir de um composto de alumoxano ou de alumínio da fórmula $AlR_1x'R_2y'$, onde:

20 R^1 independentemente de cada ocorrência é um hidreto ou $R^\#$,

R^2 é hidreto, $R^\#$ ou $OR^\#$,

$R^\#$ é, em cada ocorrência, independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, hidrocarbilar, silila, o referido $R^\#$ tendo até 20 átomos não
 25 de hidrogênio,

x' é 2 ou 3,

y' é 0 ou 1,

e a soma de x' e y' é 3.

30 Os exemplos de grupos R_1 e R_2 adequados incluem

metila, metóxi, etila, etóxi, propila (todos os isômeros), propóxi (todos os isômeros), butila (todos os isômeros), butóxi (todos os isômeros), fenila, fenóxi, benzila e benzilóxi. Preferencialmente, o componente de alumínio é selecionado a partir do grupo que consiste em compostos de tri(C1-4 hidrocarbila)alumínio. Os componentes de alumínio mais preferidos são trimetilalumínio, trietilalumínio, triisobutilalumínio e misturas dos mesmos.

Esse tratamento ocorre, tipicamente, por:

10 (a) adição à sílica calcinada de solvente suficiente para a obtenção de uma suspensão;

(b) adição à suspensão do agente em uma quantidade de 0,1 a 5 mmol de agente por grama de sílica calcinada, preferencialmente, de 1 a 2,5 mmol de agente por grama de sílica calcinada, para a formação de um suporte tratado;

15 (c) lavagem do suporte tratado para a remoção do agente não reagido, para a formação de um suporte lavado, e

(d) secagem do suporte lavado por aquecimento e/ou por submissão a uma pressão reduzida.

20 Em uma montagem do processo da presente invenção, olefina(s), preferencialmente etileno ou propileno ou combinações dos mesmos, é (são) pré-polimerizada(s) na presença do catalisador ou do sistema de catalisador da invenção, antes da polimerização principal. A pré-polimerização pode ser realizada em formato de lote ou continuamente em uma fase de gás, solução ou suspensão, incluindo a pressões elevadas. A pré-polimerização pode ocorrer com qualquer monômero de alfa-olefina ou com e/ou na presença de qualquer agente de controle de peso molecular, tal como hidrogênio. Para detalhes da pré-

polimerização, veja as Patentes U.S. N° 4.923.833, 5.283.278 e 4.921.825 e na EP-B-0 279 863, todas as quais são aqui completamente incorporadas como referência.

Em uma outra montagem da invenção, o sistema de catalisador suportado da invenção inclui um agente antiestático, por exemplo, aqueles descritos na Patente U.S. N° 5.283.278, a qual é completamente incorporada aqui como referência. Os exemplos não limitativos de agentes antiestáticos incluem compostos de álcool, tiol, silanol, diol, éster, cetona, aldeído, ácido, amina, e éter. As aminas terciárias, aminas etoxilatadas e compostos de poliéter são preferidos. O agente antiestático pode ser adicionado em qualquer estágio na formação do sistema de catalisador suportado da invenção.

Em uma outra montagem da invenção, o sistema de catalisador suportado da invenção inclui uma cera de poliolefina ou um espessante ou similar.

Os exemplos não limitativos a seguir ilustram a presente invenção.

20 Exemplos

Preparação de sílica tratada com TEA.

Uma amostra de 450 kg de sílica 948 (disponível a partir da Grace-Davison) foi fluidizada em nitrogênio e aquecida a 250 °C, por 5 horas. Uma amostra de 63,5 kg foi adicionada a um vaso de 750 L, sob nitrogênio, e 150L de hexano sem oxigênio seco foram adicionados, para a formação de uma suspensão. STADIS foi adicionado a uma concentração de 150 ppmw/kg de sílica. Em seguida, 61,6 kg de uma solução de 1,21 M de trietilalumínio em hexano foram adicionados, durante 30 minutos, com resfriamento, para

manter a temperatura da suspensão em 30 ± 2 °C. Quando do término da adição, a mistura foi agitada por 30 minutos adicionais, e o solvente livre foi removido por filtração. 217 L adicionais de hexano foram introduzidos, a mistura foi agitada por 10 minutos, e o solvente foi novamente retirado por filtração. Este processo foi repetido até que o alumínio residual no solvente de lavagem fosse de menos do que 0,5 mmol de Al/L de solvente (aproximadamente 4 lavagens no total). A sílica tratada foi recolocada em suspensão em 217 L de hexano, STADIS foi introduzido a uma concentração de 150 ppmw/kg de sílica tratada, e a suspensão foi transferida para um secador rotativo horizontal de 800 L. A sílica tratada foi seca sob vácuo ($\sim 1,33$ kPa) a uma temperatura máxima de 60 °C, até que o solvente residual fosse de menos de 1% em peso.

Preparação do Catalisador

Em um reator de Pfaudler de 180 L sob nitrogênio, foram adicionados 25,9 kg de uma solução a 10% em peso de bis(sebo alquil hidrogenado)metil amônio tris(pentafluorofenil)(4-hidroxifenil)borato, preparada como descrito no PCT 98/27119. À solução agitada foram adicionados 25,8 kg de tolueno sem oxigênio seco, para levar a concentração da solução para 0,04 M. Após 10 minutos, 2,1 kg de uma solução de tolueno de trietilalumínio (1,01 M) foram adicionados. A solução foi misturada por 30 minutos, enquanto se mantinha uma temperatura de 20 ± 2 °C.

A solução foi, em seguida, introduzida no secador rotativo, através de bocais de atomização, com uma agitação rápida da sílica tratada. Ao término da adição, o material

impregnado foi deixado se misturar por 30 minutos. Neste momento, o solvente foi removido sob vácuo (~ 1,33 kPa), a uma temperatura de até no máximo 40 °C. Os sólidos foram secos para um teor de solvente residual máximo de $\leq 0,2\%$ em

5 peso.

Com uma mistura constante da sílica modificada, 9,85 kg de uma solução a 8,32% em peso de (t-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilano titânio(II) η^4 -3-metil-1,3-pentadieno (preparada como

10 descrito na Patente U.S. N° 5.470.993, exemplo 17) em heptano foi introduzida no secador rotativo, através de bocais de atomização. Ao término da adição, o sólido seco foi agitado por 1 hora adicional. Neste momento, os sólidos foram secos para um teor de solvente residual de $\leq 0,2\%$ em

15 peso. Um total de 74,7 kg de catalisador acabado foi recuperado.

Exemplo 1

O processo é realizado em um reator de polimerização de fase gasosa de leito fluidizado consistindo em um

20 cilindro vertical de 0,74 m de diâmetro e altura de 7 m e circundado por uma câmara de redução de velocidade. Nesta parte inferior, o reator é equipado com uma grade de fluidização e uma linha externa de gás de recirculação, conectando-se o topo da câmara de redução de velocidade à

25 parte inferior do reator, situada sob a grade de fluidização. A linha de recirculação de gás é equipada com um compressor e com um meio de transferência de calor. Abrindo-se para a linha de recirculação de gás, há, em particular, as linhas de alimentação para etileno, 1-

30 hexeno, hidrogênio e nitrogênio, os quais representam os

constituintes principais da mistura de reação de gás que passa através do leito fluidizado.

Acima da grade de fluidização, o reator contém um leito fluidizado que consiste em um pó de etileno de baixa
5 densidade linear. A mistura de reação de gás, a qual contém etileno, 1-hexeno, hidrogênio e nitrogênio, passa através do leito fluidizado a uma pressão de 2 MPa, a 75 °C, e com uma velocidade de fluidização para cima de 0,36 m/s.

STADIS 425 é usado como o aditivo de auxílio de
10 processo. Ele é diluído em pentano em uma relação de 15 g de STADIS 425 por litro de pentano.

O reator de leito fluidizado é pré-carregado introduzindo-se diretamente o STADIS 425 no leito em uma
15 quantidade igual a 50 ppm de STADIS 425 versus o peso total do leito, cuja altura inicial é de 3 m.

A introdução de catalisador (preparado como acima) no reator começa imediatamente após o procedimento de pré-carga acima.

Simultaneamente, o STADIS 425 (mesma diluição que
20 acima) é diretamente introduzido no reator de leito fluidizado, em uma quantidade igual a 50 ppm de STADIS 425 versus a introdução total de olefina.

A polimerização começa suavemente com uma pressão de etileno de 600 kPa. A altura do leito, então, é aumentada
25 para 5 m. Neste estágio, uma amostra S1 de polímero é tirada do reator. A pressão de etileno, então, é aumentada em paralelo com a taxa de produção para 800 kPa, então, para 1 MPa e acima.

Sob essas condições, um polietileno de baixa densidade
30 linear com uma densidade de 0,918, um índice de fusão de

1,2 g/10 minutos sob uma carga de 2,16 kg a 190 °C é fabricado com sucesso a uma produção de 110 kg/h, com uma produtividade de catalisador de 3000 kg de polímero por g de catalisador, sem quaisquer perturbações.

5 Ao final da rodada, o reator foi aberto / inspecionado, e não revelou nenhuma indicação de incrustação, isto é, a parede do reator (seção cilíndrica, bem como o bulbo) estava perfeitamente limpa.

Exemplo Comparativo 1

10 O processo é realizado exatamente no mesmo reator que no exemplo 1, sob as mesmas condições de operação que aquelas prevalecentes no exemplo 1 (composição de fase gasosa, pressão, temperatura, catalisador, ...), exceto pelo fato de que nenhum aditivo de auxílio de processo é
15 usado.

A polimerização começa, de novo, com uma pressão de etileno de 600 kPa. A altura do leito é, então, aumentada para 5 m. Neste estágio, uma amostra SC1 de polímero é retirada do reator. A pressão de etileno é, então,
20 aumentada em paralelo com a taxa de produção para 800 kPa.

Sob essas condições, um polietileno de baixa densidade linear com uma densidade de 0,918, um índice de fusão de 1,2 g/10 minutos sob uma carga de 2,16 kg a 190 °C é fabricado com sucesso a uma produção de 100 kg/h, com uma
25 produtividade de catalisador limitada a 2000 kg de polímero por g de catalisador.

A operação de reação é caracterizada por perturbações significativas como flutuações de temperatura no leito e produção de aglomerados de polímero.

30 Ao final da rodada, o reator foi aberto /

inspecionado, e revelou uma clara indicação de incrustação, isto é, a parede do reator estava incrustada com pó de polímero, uma grande quantidade de finos estava acumulada no bulbo, e alguns aglomerados grandes foram encontrados na
5 grade.

Uma das vantagens principais destacadas no decorrer do uso do aditivo de auxílio de processo, de acordo com a presente invenção, se baseia na possibilidade de aumentar a pressão de etileno para níveis nunca atingidos antes sem o
10 uso do aditivo de auxílio de processo e sem encontrar problemas de processo. Isso significa a possibilidade de atingir produtividades mais altas de catalisador do que no passado, como refletido nos exemplos acima.

No decorrer da análise dos resultados obtidos, após
15 ter repetido com sucesso os exemplos acima, os requerentes também descobriram, surpreendentemente, que seu processo de invenção mostra uma resposta de hidrogênio muito menor, quando o aditivo de auxílio de processo é usado. Este fato pode ser traduzido, diretamente, em uma vantagem
20 significativa para o processo da presente invenção, isto é, que, agora, é possível operar o reator a concentrações mais altas de hidrogênio, desse modo tornando o controle do reator mais fácil e mais confiável; de fato, quando da repetição dos exemplos acima, os Requerentes perceberam que
25 eles poderiam operar a invenção de processo em uma concentração de hidrogênio mais alta e com um processo de controle correspondente confiável. Isso foi refletido, por exemplo, pelos valores de índice de fusão instantânea do LLDPE para o exemplo 1 e para o exemplo comparativo 1
30 acima; no exemplo 1, esses valores instantâneos estavam

flutuando em torno do valor 1,2 entre os valores de índice de fusão de 1,05 e 1,35; no exemplo comparativo 1, esses valores instantâneos estavam flutuando em torno do valor 1,2 a valores de índice de fusão de 0,5 e 1,9. Isso
5 representa uma outra amostra dos benefícios trazidos pelo uso do processo, de acordo com a presente invenção.

Análise de amostras S1 e SC1 de pó de polímero

A propriedade de compressibilidade das amostras de polímero foi medida com um aparelho típico "Johanson
10 Indicizer™ System". Maiores informações sobre o referido aparelho e seu princípio podem ser encontrados em "Bulk Solids Handling", Vol. 12, Nº 2, Maio de 1992, páginas 237-240, e em "Part E: Journal of Process Mechanical Engineering", 1996, páginas 1 a 8, cujo conteúdo é aqui
15 incorporado como referência.

O valor de compressibilidade (%) é calculado a partir da equação a seguir:

$$C = (BDI - FDI) * 100 / BDI$$

onde:

20 C é a Compressibilidade (%);

BDI é o Índice de Densidade de Lote, o qual representa a densidade volumétrica dentro de um lote típico;

FDI é o Índice de Densidade de Alimentação, o qual representa a densidade volumétrica em uma saída de tremonha
25 típica (silo de 3 m de diâmetro; abertura de cone de 30 cm; ângulo de ½ cone de 20°).

Todas as medições foram feitas a uma temperatura de 55 °C, de modo a refletirem melhor as condições de processo de operação.

30 Os valores de compressibilidade das amostras de pó de

polímero foram:

$C = 8,08$ para S1, o qual é indicativo de uma capacidade de fluxo muito boa.

$C = 13,08$ para SC1, o qual é um indicativo de uma
5 capacidade de fluxo ruim.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para melhorar a capacidade de fluxo de polietileno e/ou as características de fluidização de polietileno durante uma (co)-polimerização de fase gasosa contínua de etileno em uma zona de polimerização, caracterizado pelo fato de compreender um reator de leito fluidizado usando um catalisador de metalloceno e um co-catalisador na presença de um aditivo de auxílio de processo, onde o aditivo não é adicionado na mistura com o catalisador ou o co-catalisador e onde o aditivo compreende pelo menos um dos componentes selecionados a partir de:

- (a) um copolímero de polissulfona,
- (b) uma poliamina polimérica, ou
- (c) um ácido sulfônico solúvel em óleo.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do aditivo de auxílio de processo ser diretamente adicionado na zona de polimerização.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato do aditivo de auxílio de processo ser diretamente adicionado na zona de reação de polimerização de leito fluidizado.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, ou 3, caracterizado pelo fato da adição do aditivo de auxílio de processo ser contínua.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato do aditivo de auxílio de processo compreender pelo menos dois componentes selecionados a partir dos componentes (a), (b) e (c) da reivindicação 1.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5,

caracterizado pelo fato do aditivo de auxílio de processo compreender uma mistura dos componentes (a), (b) e (c) da reivindicação 1.

5 7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato do aditivo de auxílio de processo compreender de 5 a 70 por cento em peso de copolímero de polissulfona, de 5 a 70 por cento em peso de poliamina polimérica e de 5 a 70 por cento em peso de ácido sulfônico solúvel em óleo.

10 8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato do aditivo de auxílio de processo representar de 0,3 a 70, preferencialmente, de 0,9 a 35 partes em peso por partes por milhão em peso da olefina total introduzida no
15 reator.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, caracterizado pelo fato do reator ser pré-carregado com o referido aditivo de auxílio de processo antes do catalisador de metaloceno ser
20 introduzido no reator.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato da pré-carga ser realizada unicamente no polímero de leito de semente.

25 11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de empregar um co-monômero opcional, onde esse co-monômero é selecionado a partir de but-1-eno, hex-1-eno ou 4-metilpent-1-eno.

**PROCESSO PARA A (CO-)POLIMERIZAÇÃO DE FASE GASOSA CONTÍNUA
DE OLEFINAS EM UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO**

A presente invenção se refere a um processo para a (co-)polimerização de fase gasosa de olefinas em um reator de leito fluidizado, usando um catalisador de metalloceno, caracterizado pelo fato de a polimerização ser realizada na presença de um aditivo de auxílio de processo.