



INPI
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0720610-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0720610-0

(22) Data do Depósito: 09/11/2007

(43) Data da Publicação do Pedido: 03/07/2008

(51) Classificação Internacional: C08F 10/00; C07C 2/08; C07C 11/107; C08F 2/44; C08F 4/69.

(30) Prioridade Unionista: JP 2006-351967 de 27/12/2006.

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UMA POLIOLEFINA, POLIOLEFINA E 1-HEXENO PARA SER USADO COMO MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE

(73) Titular: MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION, Pessoa Jurídica. Endereço: 6-41, KONAN 1-CHOME, MINATO-KU, Tokyo 108-0014, JAPÃO(JP), Japonesa

(72) Inventor: HIROKI EMOTO; KAZUYUKI YOKOYAMA; TAKASHI MONOI; KAZUHIRO YAMAMOTO.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 27/11/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 27/11/2018

Assinado digitalmente por:

Alexandre Gomes Ciano

Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

“PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UMA POLIOLEFINA, POLIOLEFINA E 1-
HEXENO PARA SER USADO COMO MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE
POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE”

Campo Técnico

[001]A presente invenção refere-se a um processo de produção de uma poliolefina, uma poliolefina e 1-hexeno para material em bruto de produção de polietileno linear de baixa densidade.

Antecedentes da Técnica

[002]Um processo de uso de um catalisador é conhecido como um processo de produção de uma poliolefina. Por exemplo, onde 1-hexeno é usado como uma olefina material bruto, um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) é obtido.

[003]Por outro lado, reação de trimerização de etileno usando um catalisador de série de cromo é conhecida como um processo de produção de 1-hexeno. O catalisador de série de cromo representativo é um catalisador de série de cromo compreendendo uma combinação de pelo menos um composto de cromo (a), um composto contendo nitrogênio (b), um composto contendo alumínio (c) e um composto contendo halogênio (d) (por exemplo, ver Documento de Patente 1).

[004]Reação de trimerização de etileno é conduzida em presença de um solvente de reação. Após término da reação, 1-hexeno obtido é tratado em uma coluna de destilação, e separado e recuperado do solvente de reação. Em tal caso, 1-hexeno pode conter uma leve quantidade de um organo-haleto.

[005]Convencionalmente, um organo-haleto em 1-hexeno é removido a partir de medo que o organo-haleto afete adversamente um catalisador para produção de polietileno linear de baixa densidade (catalisador de sítio simples). Há muito tempo, vários processos são conhecidos como o processo de remoção. Por exemplo, um processo de uso de uma resina de troca de íons (ver Documento de Patente 2) e um processo de uso de um adsorvente tal como alumina, sílica, sílica – alumina, ou argi-

la ativada (ver Documento de Patente 3) são conhecidos. Adicionalmente, um processo de uso de zeólito tendo um tamanho de poro de 5 angstroms ou mais como um adsorvente é conhecido como um processo que é aperfeiçoado de modo a remover sob condições suaves. Através deste processo, 2-cloro butano em 1-hexeno é removido até 0,1 ppm em peso ou menos (0,04 ppm em peso ou menos em termos de um átomo de cloro) (ver Documento de Patente 4).

[006]Documento de Patente 1:JP A 11 060511

[007]Documento de Patente 2:JP-A-53-103411

[008]Documento de Patente 3:JP-A-57-183726

[009]Documento de Patente 4:JP-A-3-99024

Exposição da Invenção

Problemas que a invenção tem de resolver

[0010]Entretanto, de acordo com a verificação dos presentes inventores, surpreendentemente, um organo-haleto em 1-hexeno nem sempre afeta adversamente um catalisador, mas no caso de um seu específico teor, o organo-haleto aumenta atividade de um catalisador. A presente invenção foi completada baseada em uma tal verificação. A presente invenção compreende as três invenções relacionadas, e o essencial de cada invenção é descrito abaixo.

Meios para resolução de problemas

[0011]Especificamente, um primeiro aspecto da presente invenção reside em um processo de produção de uma poliolefina, caracterizado em que na produção de uma poliolefina através de reação de polimerização de uma olefina material bruto na presença de um catalisador, a concentração de um organo-haleto para a olefina material bruto é de 0,05 a 10 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio.

[0012]Um segundo aspecto da presente invenção reside em uma poliolefina, caracterizada em que ela contém um organo-haleto em uma quantidade de 0,005 a 1 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio, e um terceiro aspecto da

presente invenção reside em 1-hexeno para material bruto para produção de polietileno linear de baixa densidade, caracterizado em que ele contém um organo-haleto em uma quantidade de 0,05 a 10 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio.

[0013] Ou seja, o essencial da presente invenção reside no seguinte (1) a (11).

(1) Um processo de produção de uma poliolefina, caracterizado em que na produção de uma poliolefina através de reação de polimerização de uma olefina material bruto na presença de um catalisador, a concentração de um organo-haleto para a olefina material bruto é de 0,05 a 10 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio.

(2) O processo de produção como descrito em (1), onde 1-hexeno é usado como a olefina material bruto, e a concentração do organo-haleto para 1-hexeno é de 0,05 a 10 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio.

(3) O processo de produção como descrito em (2), onde o 1-hexeno é obtido através de reação de trimerização de etileno usando um catalisador de série cromo compreendendo uma combinação de um composto de cromo (a), um composto contendo nitrogênio (b), um composto contendo alumínio (c) e um composto contendo halogênio (d).

(4) O processo de produção como descrito em qualquer um de (1) a (3), onde o organo-haleto é um organo-haleto insaturado.

(5) O processo de produção como descrito em (4), onde o organo-haleto insaturado é uma olefina halogenada.

(6) Uma poliolefina, caracterizada em que ela contém um organo-haleto em uma quantidade de 0,005 a 1 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio.

(7) A poliolefina como descrita em (6), que é um polietileno linear de baixa densidade.

(8) 1-hexeno para material em bruto de produção de polietileno linear de baixa densidade, caracterizado em que ele contém um organo-haleto em uma quantidade de 0,05 a 10 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio.

(9) O 1-hexeno como descrito em (8), onde o 1-hexeno é obtido através de reação de trimerização de etileno usando um catalisador de série de cromo compreendendo uma combinação de um composto de cromo (a), um composto contendo nitrogênio (b), um composto contendo alumínio (c) e um composto contendo halogênio.

(10) O 1-hexeno como descrito em (8) ou (9), onde o organo-haleto contido em 1-hexeno é um organo-haleto insaturado.

(11) O 1-hexeno como descrito em (10), onde o organo-haleto é uma olefina halogenada.

Vantagem da Invenção

[0014] De acordo com a presente invenção, atividade de catalisador é aumentada, e uma poliolefina tal como um polietileno linear de baixa densidade pode ser produzido industrialmente vantajosamente.

Breve Descrição do Desenho

[0015] A Fig. 1 é uma vista explanatória de um processo de produção de 1-hexeno usado em Exemplo Referência 1.

Descrição de Numerais de Referência e Sinais

10: reator de tipo de agitação e mistura completa

11: tubulação de suprimento de desativador

12: primeira tubulação de suprimento

12a: tubulação de suprimento de etileno

13: segunda tubulação de suprimento

13a: tubulação de suprimento de catalisador

14: terceira tubulação de suprimento

15:quarta tubulação de suprimento

16:compressor

20:tanque de desgaseificação

30:coluna de separação de etileno

40:coluna de separação de alta ebulição

50:coluna de separação de hexeno

70:tambor de solvente

Melhor Modo Para Realização da Invenção

[0016]A presente invenção é descrita em detalhes abaixo.

[0017]No processo de produção de um polímero inferior alfaolefina ao qual a realização da invenção é aplicada, a alfa olefina usada como um material bruto inclui alfa olefinas substituídas ou não-substituídas tendo de 2 a 30 átomos de carbono. Exemplos específicos de uma tal alfa olefina inclui etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 3-metil-1-buteno, e 4-metil-1-penteno. Em particular, etileno é preferido como a alfa olefina de um material bruto, e quanto etileno é usado como o material bruto, 1-hexeno como um trímero de etileno é obtido em alto rendimento e alta seletividade. Além disso, quando etileno é usado como o material bruto, componentes de impurezas outros que não etileno podem estar contidos no material bruto. Específicas impurezas componentes incluem metano, etano, acetileno e dióxido de carbono. Aqueles componentes estão preferivelmente em uma quantidade de 0,1 mol % ou menos baseado em etileno do material em bruto.

[0018]Na seguinte descrição, 1-hexeno para material em bruto de produção de polietileno linear de baixa densidade é descrito a título de conveniência da descrição.

[0019]1-hexeno da presente invenção é obtido através de reação de trimerização de etileno usando um catalisador de série cromo. A reação de trimerização de etileno é basicamente conduzida de acordo com o processo descrito em, por exem-

plo, JP-A-11-060511.

[0020]O catalisador de série cromo compreende uma combinação de pelo menos um composto de cromo (a), um composto contendo nitrogênio (b) e um composto contendo alumínio (c). De acordo com a necessidade, o catalisador de série cromo ainda contendo um composto contendo halogênio (d) é usado.

[0021]O composto de cromo (a) inclui pelo menos um composto representado pela fórmula genérica CrX_n . Na fórmula genérica, X representa um opcional grupo orgânico, grupo inorgânico ou átomo negativo, e n é um inteiro de 1 a 6, e é preferivelmente 2 ou mais. Quando n é 2 ou mais, Xs podem ser idênticos ou diferentes.

[0022]Exemplos do grupo orgânico incluem um grupo hidrocarboneto tendo de 1 a 30 átomos de carbono, um grupo carbonila, um grupo alcoxi, um grupo carboxila, um grupo beta – dicetonato, um grupo beta – ceto carboxila, um grupo beta – ceto éster e um grupo amido. Exemplos do grupo inorgânico incluem grupos de formação de sal de cromo como grupo ácido nítrico ou um grupo ácido sulfúrico. Exemplos do átomo negativo incluem oxigênio e um halogênio. Um composto de cromo contendo halogênio não é incluído no composto contendo halogênio (d) descrito anteriormente.

[0023]O número de valência de cromo (Cr) é 0 a 6. O composto de cromo preferido (a) inclui um carboxilato de cromo (Cr). Específicos exemplos do carboxilato de cromo incluem acetato de cromo (II), acetato de cromo (III), n-octanoato de cromo (III), 2-etil hexanoato de cromo (III), benzoato de cromo (III) e naftenato de cromo (III). Destes, 2-etil hexanoato de cromo (III) é particularmente preferido.

[0024]O composto (b) contendo nitrogênio inclui pelo menos um composto selecionado do grupo consistindo em uma amina, uma amida e uma imida. Exemplos da amina incluem um composto amina primária, um composto amina secundária e uma mistura destas. Exemplos da amida incluem um composto amida de metal derivado de um composto amina primária ou um composto amida secundária, uma

mistura das mesmas, e um composto amida ácida. Destes, um composto amina secundária é preferido.

[0025]Específicos exemplos de compostos amina secundária incluem pirróis tais como pirrol, 2,4-dimetil pirrol, 2,5-dimetil pirrol, 2-metil-5-etil pirrol, 2,5-dimetil-3-etil pirrol, 3,4-dimetil pirrol, 3,4-dicloro pirrol, 2,3,4,5-tetra cloro pirrol, 2-acetil pirrol e dipirrol compreendendo dois anéis pirróis ligados através de um substituinte, e seus derivados. Exemplos do derivado incluem derivados de pirrolido de metal. Específicos exemplos do derivado de pirrolido de metal incluem pirrolido de dietil alumínio, dipirrolido de etil alumínio, tripirrolido de alumínio, pirrolido de sódio, pirrolido de lítio, pirrolido de potássio, (2,5-dimetil pirrolido) de dietil alumínio, bis-(2,5-dimetil pirrolido) de etil alumínio, tris-(2,5-dimetil pirrolido) alumínio, (2,5-dimetil pirrolido) de sódio, (2,5-dimetil pirrolido) de lítio, e (2,5-dimetil pirrolido) de potássio. Destes, 2,5-dimetil pirrol e (2,5-dimetil pirrolido) de dietil alumínio são preferidos. (Aqui, os pirrolidos de alumínio não são incluídos no composto contendo alumínio (c). Além disso, o composto (b) pirrol contendo halogênio não é incluído no composto contendo halogênio (d).

[0026]O composto contendo alumínio (c) inclui pelo menos um composto tal como um composto trialquil alumínio, um composto alcoxi alquil alumínio, e um composto alquil alumínio hidrogenado. Seus exemplos específicos incluem alumínio trimetila, alumínio trietila, alumínio triisobutila, etóxido de dietil alumínio, e hidreto de dietil alumínio. Destes, alumínio trietila é particularmente preferido.

[0027]Exemplos do composto contendo halogênio (d) incluem pelo menos um composto de um composto alquil alumínio halogenado, um halo hidrocarboneto linear com 2 ou mais átomos de carbono, tendo 3 ou mais átomos de halogênio e um halo hidrocarboneto cíclico com 3 ou mais átomos de carbono, tendo 3 ou mais átomos de halogênio. (O composto alumínio alquila halogenado não é incluído no composto contendo alumínio (c)). Específicos exemplos do composto contendo ha-

logênio (d) incluem cloreto de dietil alumínio, sesquicloreto de etil alumínio, tetracloreto de carbono, 1,1,1-tricloro etano, 1,1,2,2-tetra cloro etano, penta cloro etano, hexa cloro etano, 1,2,3-tricloro ciclo propano, 1,2,3,4,5,6-hexa cloro ciclo hexano e 1,4-bis-(tricloro metil)-2,3,5,6-tetra cloro benzeno.

[0028]A reação de trimerização de etileno é conduzida na presença de um solvente de reação. Exemplos do solvente de reação usado incluem hidrocarbonetos de cadeia saturada ou hidrocarbonetos saturados alicíclicos, tendo de 1 a 20 átomos de carbono, como butano, pentano, 3-metil pentano, hexano, heptano, 2-metil hexano, octano, ciclo hexano, metil ciclo hexano, 2,2,4-trimetil pentano e decalina; e hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno, xileno, etil benzeno, mesitileno e tetralina. Além disso, 1-hexeno formado por trimerização de etileno pode ser usado como um solvente. Aqueles podem ser usados como um solvente misto de dois ou mais dos mesmos. O solvente particularmente preferido é hidrocarboneto de cadeia satura ou hidrocarboneto alicíclico saturado, tendo de 4 a 10 átomos de carbono. Quando aqueles solventes são usados, polímero subprodutos como um polietileno podem ser suprimidos. Além disso, quando os hidrocarbonetos alicíclicos saturados são usados, alta atividade de catalisador tende a ser obtida.

[0029]A quantidade do composto de cromo usada é genericamente de $1,0 \times 10^{-7}$ a 0,5 mol, preferivelmente de $5,0 \times 10^{-7}$ a 0,2 mol, e mais preferivelmente de $1,0 \times 10^{-6}$ a 0,05 mol, por 1 litro de um solvente descrito anteriormente, em termos da quantidade por átomo de cromo do composto de cromo (a). Através de uso de um tal catalisador de série de cromo, por exemplo, quanto etileno é usado como o material bruto, hexeno que é um trímero de etileno pode ser obtido em seletividade de 90% ou mais. Além disso, neste caso, a proporção de 1-hexeno ocupada em hexeno pode ser 99% ou mais.

[0030]A razão molar de (a):(b):(c):(d) do composto de cromo (a), o composto contendo nitrogênio (b), o composto contendo alumínio (c) e o composto contendo

halogênio (d) é genericamente 1:(1 a 50):(1 a 200):(1 a 50), e preferivelmente 1:(1 a 30):(10 a 150):(1 a 30). Através de combinação de tais condições específicas, hexeno pode ser produzido em rendimento de 90% ou mais (proporção para a quantidade total de formação), e pureza de 1-hexeno em hexeno pode ser aumentada para 99% ou maior.

[0031] Razão molar de 1-hexeno para etileno em um líquido de reação em reação de trimerização de etileno ((1-hexeno em líquido de reação) / (etileno em líquido de reação)) é genericamente de 0,05 a 1,5, e preferivelmente de 0,10 a 1,0. É preferido que no caso de uma reação contínua, concentração de catalisador, pressão de reação e outras condições sejam ajustadas de modo que a razão molar de etileno e 1-hexeno no líquido de reação caia dentro da faixa acima, e no caso de uma reação em batelada, a reação é interrompida no momento em que a razão molar caiu dentro da faixa acima. Através disto, há uma tendência que a sub-produção de componentes tendo um ponto de ebulição maior que aquele de 1-hexeno seja suprimida, e seletividade de 1-hexeno seja ainda aumentada.

[0032] A temperatura de reação está em uma faixa de genericamente 0 a 250°C, preferivelmente de 50 a 200°C, e ainda preferivelmente de 80 a 170°C. Por outro lado, a pressão de reação pode ser selecionada de uma faixa de pressões comuns a 250 kgf/cm², mas em geral, pressão de 100 kgf/cm² é suficiente. O tempo de reação está em uma faixa de genericamente 1 minuto a 20 horas, e preferivelmente de 0,5 a 6 horas. O formato de reação pode ser qualquer um de um processo de batelada, um processo de semi – batelada e um processo contínuo. Após término da reação, o líquido de reação é tratado em uma coluna de destilação e separado em uma alfa olefina compreendendo principalmente 1-hexeno e um solvente de reação. Uma leve quantidade de alfa olefina é componente C4, componente C6 outro que não 1-hexeno, componente C8, componente C10, componente C14 e semelhantes.

[0033] 1-hexeno da presente invenção é caracterizado por conter um organo-haleto em uma quantidade de 0,05 a 10 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio. Na produção de 1-hexeno, o 1-hexeno da presente invenção pode ser obtido através de permanência de uma pequena quantidade de um organo-haleto contido em 1-hexeno sem remoção de um organo-haleto que é conduzido para 1-hexeno (a alfa olefina descrita acima) separado e recuperado do solvente de reação. Além disso, a partir do ponto de vista de controle de teor de um organo-haleto, um processo pode ser empregado que após remoção de um organo-haleto, uma quantidade constante de um organo-haleto é adicionada a 1-hexeno recuperado.

[0034] Exemplos do organo-haleto contido em 1-hexeno da presente invenção incluem haletos orgânicos subproduzidos através de produto de decomposição do composto contendo halogênio (d) usado como um componente do catalisador de série cromo, e/ou haletos orgânicos subproduzidos por aqueles átomos de halogênios gerados a partir do composto contendo halogênio (d) é reagido por substituição com átomos de hidrogênio de um etileno material bruto. Exemplos daqueles haletos orgânicos subproduzidos incluem mono cloro metano, mono cloro etano, mono cloro etileno, 1,1-dicloro etileno, 1,2-dicloro etileno (formas cis- e trans-), tricloro etileno, tetra cloro etileno, cloreto de alila e 3,3-dicloro-1-propeno. O organo-haleto contido em 1-hexeno da presente invenção é um organo-haleto onde um átomo de cloro é difícil de ser retirado por um catalisador de sítio simples para produção de poliolefina, preferivelmente um organo-haleto insaturado, e ainda preferivelmente a olefina halogenada descrita acima como um organo-haleto subproduzido. A olefina halogenada genericamente tem um ponto de ebulição de 150°C ou menor, e é por isso difícil de separar de 1-hexeno através de destilação.

[0035] A quantidade do organo-haleto contido em 1-hexeno da presente invenção é de 0,05 a 10 ppm em peso, preferivelmente de 0,1 a 10 ppm em peso, e mais preferivelmente de 0,5 a 10 ppm em peso, em termos de um átomo de halogê-

nio. Onde o conteúdo do organo-haleto é muito pequeno, o efeito de aumento de atividade de um catalisador de sítio simples não é suficientemente exibido, e onde a quantidade é muito grande, o organo-haleto pode atuar como uma substância venenosa para o catalisador de sítio simples.

[0036]O processo de produção de uma poliolefina de acordo com a presente invenção é descrito abaixo. Na presente invenção, uma poliolefina é produzida por reação de polimerização de uma olefina usando um catalisador. O catalisador é preferivelmente um catalisador de sítio simples.

[0037]O catalisador de sítio simples pode usar os catalisadores convencionais sem limitação. Por exemplo, um catalisador (catalisador metalloceno) compreendendo um complexo metalloceno (componente A), um cocatalisador (componente B) e se necessário, um composto de alumínio orgânico (componente C) pode ser usado. Dependendo das características de processo de polimerização de olefina, um carreador (componente D) pode ser ainda usado como um constituinte para partículação.

[0038]O complexo metalloceno inclui complexos metallocenos de compostos de metais de transição de grupos 4 a 6 na tabela periódica (tipo período curto, daqui por diante o mesmo), tendo um ligante de anel de cinco membros conjugado. Destes, complexos representados pelas seguintes fórmulas genéricas (1) ou (2) são preferidos.

[0039]Na fórmula genérica (1) ou (2), A e A' representam um grupo ciclo pentadienila que pode ter um substituinte. Exemplos do substituinte incluem um grupo hidrocarboneto tendo de 1 a 30 átomos de carbono. O grupo hidrocarboneto pode ser ligado como um grupo monovalente ao grupo ciclo pentadienila, e quando grupos hidrocarbonetos plurais estão presentes, dois destes grupos podem ser ligados na respectiva outra extremidade (extremidade- ω) para formação de um anel junto com uma parte de ciclo pentadienila. Outros exemplos do substituinte incluem um

grupo indenila, um grupo fluorenila, e um grupo azrenila. Aqueles grupos ainda podem ter um substituinte sobre um sub-anel. Destes, um grupo indenila e um grupo azrenila são preferidos.

[0040]Q representa um grupo ligante que reticula dois ligantes de anel de cinco membros conjugados em uma posição arbitrária, e seus exemplos específicos incluem um grupo alquilenos, um grupo silileno e um grupo germileno. Estes grupos ainda podem ter um substituinte.

[0041]M representa um átomo de metal de um metal de transição selecionado de grupos 4 a 6 da tabela periódica, e seus exemplos incluem titânio, zircônio e háfnio. Destes, zircônio ou háfnio é preferido.

[0042]X e Y são um ligante auxiliar, e reagem com o componente (B) para formação de um metaloceno ativo tendo capacidade de polimerização de olefina. Por isso, o tipo de X e Y não é limitado tanto quanto este objeto seja alcançado. Específicos exemplos de X e Y cada um representa um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo hidrocarboneto, e um grupo hidrocarboneto que pode ter um heteroátomo. Destes, um grupo hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono ou um átomo de halogênio é preferido.

[0043]O promotor (componente agente ativante) é um componente que ativa um complexo metaloceno, e é um composto que reage com um ligante auxiliar de um complexo metaloceno e pode converter o complexo metaloceno em uma espécie ativa tendo uma capacidade de polimerização de olefina. Exemplos específicos do promotor incluem os seguintes (B-1) a (B-4).

(B-1):composto alumíniooxi

(B-2):composto iônico ou ácido de Lewis, que reage com o componente (A) e pode converter o componente (A) em um cátion.

(B-3):ácido sólido

(B-4):silicato laminar capaz de troca de íons

[0044] Com relação ao composto aluminoxí, é bem conhecido que o composto aluminóxio pode ativar um complexo metalloceno, e seus exemplos específicos incluem compostos representados pelas seguintes fórmulas genéricas (3) a (5).

[0045] Em cada fórmula acima, R^1 representa um átomo de hidrogênio ou um resíduo hidrocarboneto, preferivelmente um resíduo hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono, e particularmente preferivelmente um resíduo hidrocarboneto tendo de 1 a 6 átomos de carbono. R^1 s podem ser idênticos ou diferentes. p é um inteiro de 0 a 40, e preferivelmente de 2 a 30.

[0046] Os compostos representados pelas fórmulas genéricas (3) e (4) são um composto chamado aluminoxano. Destes, metil aluminoxano ou metil isobutil aluminoxano é preferido. O aluminoxano pode ser usado como uma mistura em cada grupo e entre grupos. O aluminoxano pode ser preparado sob as várias condições convencionais.

[0047] O composto representado pela fórmula genérica (5) pode ser obtido através de reação entre um tipo de um alumínio trialquila ou dois tipos ou mais de um alumínio trialquila, e um ácido alquil borônico representado pela fórmula genérica $R^2B(OH)_2$ em 10:1 a 1:1 (razão molar).

[0048] Exemplos do composto iônico ou composto ácido de Lewis, que reage com o componente (A) e pode converter o componente (A) em um cátion incluem compostos nos quais um cátion tal como cátion carbônio ou um cátion amônio, e um ânion tal como borato de tetrafenila, borato de tritakis(3,5-difluór fenila), borato de tetrakis(penta fluór fenila) ou aluminato de tetrakis(penta fluór fenila) formam um par de íons.

[0049] Exemplos do composto ácido de Lewis incluem vários compostos de boro orgânicos como borato de tris-(penta fluór fenila). O composto orgânico de boro aqui usado abrange um composto iônico no qual um composto orgânico de boro está presente como uma parte de par de íons. Exemplos de outros que não o acima

incluem haletos de metais como cloreto de alumínio e cloreto de magnésio.

[0050]Um certo tipo do composto ácido de Lewis pode ser reconhecido como um composto iônico que reage com o componente (A) e pode converter o componente (A) em um cátion.

[0051]Catalisadores metallocenos o composto de boro não-coordenante descrito acima são ilustrados em, por exemplo, JP-A-3-234709 e JP-A-5-247128.

[0052]Específicos exemplos do composto orgânico de boro incluem pelo menos um composto de compostos representados pela seguinte fórmula genérica (6) que é um composto ácido de Lewis e representado pela seguinte fórmula (7) que é um composto iônico.



[0053]Na fórmula, R^3 a R^5 podem ser idênticos ou diferentes, e cada um representa um hidrocarboneto C_{1-14} contendo um grupo arila halogenado ou um grupo ariloxi halogenado.



[0054]Na fórmula, A representa uma amina ou sal de amônio, um carbo cátion ou um cátion de metal de valência de +1 a +4, R^6 a R^9 que podem ser idênticos ou diferentes cada um representa um grupo hidrocarboneto C_{1-14} contendo um grupo arila halogenado ou um grupo alquila halogenado, e n é um inteiro de 1 a 4).

[0055]Como exemplos específicos dos grupos hidrocarbonetos das fórmulas genéricas (6) e (7), um grupo penta flúor fenila, um grupo penta flúor benzila, grupo tetra flúor fenila e um grupo tetra flúor tolila são preferidos. Como exemplo específico de A na fórmula genérica (7), N,N-dimetil anilênio ou trifenil metila é preferido.

[0056]Exemplos do ácido sólido incluem alumina, sílica – alumina e sílica – magnésia.

[0057]O composto laminar de troca de íons ocupa uma maior porção de um mineral argila, e é preferivelmente um silicato laminar de troca de íons. O silicato

laminar de troca de íons (daqui por diante algumas vezes simplesmente abreviado como “silicato”) tem uma estrutura de cristal que faces constituídas por ligação de íon ou semelhante são mutuamente empilhadas em paralelo através de força de ligação, e significa um composto silicato onde um íon contido pode ser trocado. Maioria de silicatos são produzidos naturalmente como um componente principal de um mineral argila, e por isso frequentemente contem substâncias estranhas (quartzo, cristobalita, e semelhantes) outras que não o silicato laminar de troca de íons, mas aqueles podem estar contidos. Vários silicatos convencionais podem ser usados como o silicato. Especificamente, os seguintes silicatos laminares descritos em Haruo Shiromizu, Nendo Kobutsu Gaku (Clay Mineralogy), Asakura Publishing Co., Ltd. (1995) são ilustrados.

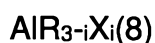
[0058]Exemplos de minerais tipo 2:1 incluem minerais do grupo smectita tais como montmorilonita, sauconita, beidellita, nontronita, saponita, hectorita, e stevensita; minerais do grupo vermiculita como vermiculita; minerais de grupo de mica como mica, illita, sericita ou glauconita; minerais do grupo de talco – pirofillita como pirofillita ou talco; e minerais do grupo clorito como clorito de Mg. Exemplos de minerais tipo 2:1 incluem sepiolita e paligorskita.

[0059]O silicato pode ser um silicato laminar no qual a camada mista acima é formada. O silicato como o principal componente é preferivelmente um silicato tendo uma estrutura tipo 2:1, mais preferivelmente grupo smectita, e particularmente preferivelmente montmorilonita.

[0060]O silicato obtido como um produto natural ou como um material bruto industrial pode ser diretamente usado sem tratamento particular, mas é preferivelmente submetido a um tratamento químico. Específicos exemplos do tratamento químico incluem um tratamento ácido, um tratamento alcalino, um tratamento com sal e um tratamento orgânico. Aquelas condições de tratamento não são particularmente limitadas, e podem usar as condições convencionais. Em geral, o silicato la-

minar de troca de íons contem água adsorvida e água interlaminar, e é por isso preferivelmente usado após remoção de água através de aplicação de, por exemplo, tratamento de desidratação térmica sob fluxo de gás inerte.

[0061]O composto orgânico de alumínio usado de acordo com a necessidade é um composto orgânico de alumínio que não contem um halogênio. O composto orgânico de alumínio é preferivelmente um composto representado pela seguinte fórmula genérica (8). Os compostos ilustrados como o composto aluminumoxi no promotor descrito acima também podem ser usados.



[0062]Na fórmula, R representa um grupo hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono, X representa um átomo de hidrogênio, um grupo alcoxi, um grupo fenoxi, um grupo siloxi ou um grupo amino, e i é um número de $0 \leq i < 3$, contanto que quando X é hidrogênio, i é $0 < i < 3$.

[0063]Específicos exemplos do composto orgânico de alumínio incluem alumínio trialquila tal como alumínio trimetila, alumínio trietila, alumínio tripropila, alumínio triisobutila, e alumínio trioctila; alumínio alquila contendo alcoxi como metóxido de dimetil alumínio, metóxido de dietil alumínio, metóxido de diisobutil alumínio, e etóxido de diisobutil alumínio, alumínio contendo fenoxi tal como fenóxido de dimetil alumínio; alumínio contendo siloxi tal como trimetil silóxido de dimetil alumínio e tri-fenil silóxido de dimetil alumínio; alumínio alquila contendo amino tal como alumínio (dietil amino) dietila e alumínio di-(dietil amino) etila; e alumínio alquila contendo haleto tal como haleto de dietil alumínio. Destes, alumínio trialquila é preferido, e alumínio trimetila, alumínio trietila, alumínio triisobutila ou alumínio trioctila é mais preferido.

[0064]O componente (A) e o componente (B) são usados em uma razão ótima nas respectivas combinações. Quando o componente (B) é um composto aluminumoxi, a razão molar de Al / metal de transição está em uma faixa de genericamen-

te 10 a 100 000, preferivelmente de 100 a 20 000, e mais preferivelmente de 100 a 10 000. Por outro lado, quando um composto iônico ou ácido de Lewis é usado como o componente (B), a razão molar de metal de transição está em uma faixa de genericamente 0,1 a 1000, preferivelmente de 0,5 a 100, e mais preferivelmente de 1 a 50. Quando um ácido sólido ou um silicato laminar de troca de íons é usado como o componente (B), a quantidade de um complexo metal de transição usado está em uma faixa de 0,001 a 10 mmoles, e preferivelmente de 0,001 a 1 mmol, por 1 g do componente (B).

[0065]Antes de um catalisador para produção de olefina compreendendo um metal de transição e um promotor ser usado como um catalisador para polimerização de olefina (polimerização principal), o catalisador é suportado sobre um carreador de acordo com a necessidade, e um tal catalisador pode ser submetido a um tratamento de pré-polimerização que polimeriza preliminarmente uma pequena quantidade de uma olefina. O processo de pré-polimerização pode usar os processos convencionais.

[0066]Exemplos da olefina material bruto incluem etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno, vinil ciclo alcano e estireno. A polimerização pode apropriadamente aplicar copolimerização randômica e copolimerização de bloco assim como homopolimerização. Etileno é geral como um comonômero no caso da copolimerização.

[0067]Exemplos do formato de reação de polimerização incluem uma polimerização de pasta e uma polimerização de solução, conduzindo na presença de um solvente hidrocarboneto inerte como butano, pentano, hexano, heptano, tolueno e ciclo hexano; conduzindo polimerização de volume na presença de um solvente tal como alfa olefina liquefeita; conduzindo polimerização de íon de alta pressão sob condição crítica de alfa olefina; e uma polimerização de fase gasosa no estado em que uma fase líquida tal como um solvente ou um monômero não está substancial-

mente presente. A polimerização de fase gasosa pode ser conduzida usando uma aparelhagem de reação tal como um leito fluidizado, um leito de agitação e um leito fluidizado de agitação equipado com uma máquina de agitação e mistura. A temperatura de polimerização é genericamente de -50 a 350°C, e preferivelmente de 0 a 300°C. A pressão de polimerização está em uma faixa de genericamente pressões comuns a cerca de 2000 kgf/cm², preferivelmente de pressões comuns a 1500 kgf/cm², e mais preferivelmente de pressões comuns a 1300 kgf/cm². Hidrogênio pode estar presente como um modificador de peso molecular no sistema de reação de polimerização.

[0068]A maior característica da presente invenção reside em que na produção de uma poliolefina através de reação de polimerização de uma olefina usando um catalisador, um organo-haleto está presente em um sistema de reação de polimerização em uma quantidade de 0,05 a 10 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio como uma concentração de uma olefina material bruto. A concentração do organo-haleto é preferivelmente de 0,1 a 10 ppm em peso, e mais preferivelmente de 0,5 a 10 ppm em peso.

[0069]Exemplos específicos do organo-haleto incluem haletos orgânicos como descrito em 1-hexeno da presente invenção. Destes, um organo-haleto insaturado é preferido, e uma olefina halogenada é mais preferida.

[0070]Quando o organo-haleto é, por exemplo, um produto de cloração, uma análise de concentração de cloro em 1-hexeno pode ser conduzida sob as seguintes condições usando um cromatógrafo de gás equipado com um detetor de emissão atômica (AED/GC).

Analizador:cromatografia de gás (Agilent 6890)

Detetor de emissão atômica (átomo de cloro)

Agilent G2350A (C1 479 nm)

Supelcowax-10, polaridade forte, 0,32 mm, 60 m, 0,25 µm

Condições de medição: Gás He = 40 cm/s

Temperatura de injeção 250°C

Temperatura de coluna 50°C → 200°C, 10°C / minuto

[0071] Calibração para determinação quantitativa de concentração de cloro pode ser conduzida com um líquido de constituição de, por exemplo, tricloro etileno.

[0072] Quando um polietileno linear de baixa densidade é produzido usando 1-hexeno da presente invenção como uma olefina material bruto de reação de polimerização de uma olefina usando um catalisador de sítio simples, as seguintes realizações são ilustradas:

(1) Um processo de produção de um polietileno linear de baixa densidade, compreendendo obtenção de 1-hexeno através de reação de trimerização de etileno usando um catalisador de série de cromo, e sem remoção de um organo-haleto, polimerização de 1-hexeno contendo o organo-haleto em uma quantidade de 0,05 a 10 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio na presença de um catalisador de sítio simples.

(2) Um processo de produção de um polietileno linear de baixa densidade, compreendendo obtenção de 1-hexeno através de reação de trimerização de etileno usando um catalisador de série cromo, remoção de um organo-haleto, adição de um organo-haleto a 1-hexeno de modo a ter-se uma concentração de 0,05 a 10 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio, e polimerização do mesmo na presença de um catalisador de sítio simples.

[0073] Na presente invenção, o organo-haleto pode ser adicionado a um sistema de reação de polimerização de um catalisador de sítio simples. Quando a olefina material bruto não contém um organo-haleto, o organo-haleto pode ser adicionado à olefina material bruto, e pode ser adicionado a um sistema de reação de polimerização separadamente da olefina material bruto. Por exemplo, o organo-haleto pode ser adicionado junto com hidrogênio usado como um modificador de peso mo-

lecular.

[0074]A poliolefina da presente invenção é descrita abaixo. A poliolefina da presente invenção é obtida através de polimerização na presença de uma dada quantidade de um organo-haleto como descrito acima, e é caracterizada em que o organo-haleto está contido em uma quantidade de 0,005 a 1 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio. A concentração preferida do organo-haleto em uma poliolefina é de 0,005 a 0,5 ppm em peso. A poliolefina preferida na presente invenção é um polietileno linear de baixa densidade.

[0075]A presente invenção é descrita ainda especificamente baseada nos Exemplos. Entretanto, a presente invenção não é limitada aos exemplos que se seguem tanto quanto ela não saia de seu essencial. Nos exemplos que se seguem, um polietileno linear de baixa densidade foi produzido a partir de 1-hexeno.

(Exemplo Referência 1)

(Produção de 1-hexeno através de processo contínuo)

[0076]O exemplo representativo de produção de 1-hexeno através de um processo de reação contínuo é mostrado na Fig. 1. Em um processo tendo um reator tipo agitação e mistura completas 10, um tanque de desgaseificação 20, uma coluna de separação de etileno 30, uma coluna de separação de alta ebulição 40, uma coluna de separação de hexeno 50 e um tambor de solvente 70 que estoca um solvente de circulação como mostrado na Fig. 1, reação de polimerização baixa contínua de etileno é conduzida para produzir 1-hexeno.

[0077]Etileno não-reagido separado a partir do tanque de desgaseificação 20 e a coluna de separação de etileno 30 é continuamente suprido junto com etileno suprido recentemente a partir de uma tubulação de suprimento de etileno 12a para o reator 10 a partir de uma primeira tubulação de suprimento 12 através de um compressor 16. Um solvente n-heptano recuperado separado na coluna de separação de hexeno 50 é passado através de tambor de solvente 70, e é continuamente suprido

para o reator 10 a partir de uma segunda tubulação de suprimento 13 em uma taxa de fluxo de 40 litros / hora.

[0078]A seguir, uma solução de n-heptano contendo 2-etil hexanoato de cromo (III) (a) e 2,5-dimetil pirrol (b) é suprida a partir de uma tubulação de suprimento de catalisador 13a em uma taxa de fluxo de 0,1 litro / hora, e é suprida continuamente para o reator 10 via a segunda tubulação de suprimento 13. Uma solução de n-heptano de alumínio trietila (c) é continuamente suprida para o reator 10 a partir de uma terceira tubulação de suprimento 14 em uma taxa de fluxo de 0,03 litro / hora. Além disso, uma solução de n-heptano de hexa cloro etano (d) é continuamente suprida para o reator 10 a partir de uma quarta tubulação de suprimento 15 em uma taxa de fluxo de 0,02 litro / hora. Um catalisador é continuamente suprido para o reator 10 de modo que a razão molar de cada componente é (a):(b):(c):(d) = 1:6:60:6. As condições de reação são 120°C e 51 kgf/cm².

[0079]2-etil hexanol como um agente de solubilização de metal é adicionado a um líquido de reação continuamente retirado do reator 10 a partir de uma tubulação de suprimento de desativador 11 em uma taxa de fluxo de 0,005 litro / hora, e um tal líquido de reação é então sucessivamente tratado no tanque de desagaseificação 20, a coluna de separação de etileno 30, a coluna de separação de alta ebulição 40 e a coluna de separação de hexeno 50. Como um resultado, 1-hexeno pode ser obtido a partir da parte superior da coluna de separação de hexeno 50.

(Exemplo Referência 2)

(Produção de 1-hexeno através de processo de batelada)

[0080]Uma autoclave de 2 litros secada em um secador a 150°C foi montada em aquecimento, e foi substituída em vácuo com nitrogênio. Uma tubulação de alimentação de catalisador equipada com um disco de ruptura foi adaptada à autoclave. 750 mL de uma solução de n-heptano contendo 26,6 mg (0,280 mmol) de 2,5-dimetil pirrol, 320 mg (2,80 mmoles) de alumínio trietila e 66,4 mg (0,280 mmol) de

hexa cloro etano foram carregados na autoclave. 3 mL de uma solução de n-heptano contendo 22,5 mg (0,0467 mmol) de 2-etil hexanoato de cromo (III) foram carregados na tubulação de alimentação de catalisador. A autoclave foi aquecida a 120°C, e etileno foi introduzido na tubulação de alimentação de catalisador. O disco de ruptura foi rompido por pressão de etileno, e etileno e 2-etil hexanoato de cromo (III) foram introduzidos na autoclave, pelo que polimerização baixa de etileno foi iniciada. Etileno foi introduzido até a pressão total atingir 51 kgf/cm². A seguir, a pressão total foi mantida em 51 kgf/cm² e a temperatura de reação foi mantida em 120°C. Uma hora depois, 1,46 g (11,2 mmoles) de 2-etil hexanol foram introduzidos na autoclave, e a reação foi interrompida. A seguir, a temperatura do líquido de reação foi diminuída para 40°C, e etileno foi descarregado para obter um líquido de reação. A quantidade total do líquido de reação obtido foi carregada em um pote de aparelhagem de destilação de Oldershaw tendo 20 placas reais, destilação foi conduzida em uma razão de refluxo de 3 em pressões comuns, e 1-hexeno foi destilado a partir da parte superior. Quando a temperatura de parte superior foi maior que o ponto de ebulição de 1-hexeno, destilação de 1-hexeno a partir da parte superior foi interrompida.

[0081]Concentração de átomo de halogênio em 1-hexeno foi medida da seguinte maneira. Ou seja, 100 mL de 1-hexeno e 20 mL de uma solução aquosa de NaOH (20% em peso) foram colocados em um funil de separação, e o funil de separação foi montado em um agitador, e agitado por 1 hora. 15 mL da solução aquosa de NaOH foram coletados, e neutralizados com uma solução aquosa de ácido nítrico. Análises foram conduzidas com uma cromatografia de íons sob as seguintes condições de medição. Como um resultado, cloretos (em termos de um átomo de cloro) em 1-hexeno destilou a partir da parte superior em Exemplo Referência 2 foram 1 ppm em peso.

[0082]Como um resultado de medição com um espectrômetro de massa - cromatógrafo de gás (GC-MS) de modo a identificar uma estrutura dos cloretos, or-

gano cloretos como tetra cloro etileno, tricloro etileno e cis-1,2-dicloro etileno estavam contidas em 1-hexeno.

<Análises de 1-hexeno comercialmente disponível>

[0083]Por outro lado, quando um haleto (em termos de um átomo de halogênio) no 1-hexeno comercialmente disponível (um produto de Mitsubishi Chemical Corporation, Dialen 6) foi medido, a sua quantidade foi 0,02 ppm em peso que é o limite de detecção ou menos.

[Tabela 1]

(Condições de medição de cromatografia de íons)

Aparelhagem	DIONEX DX-500
Coluna	AG11+AS11
Temperatura de banho de termostato	35°C
Taxa de fluxo de efluente	2 mL / minuto
Eluente	Solução aquosa de NaOH (0,1 mmol / litro)
Detetor	Deteção tipo condutividade elétrica

Exemplo 1

[0084]Tetracloro etileno foi adicionado ao 1-hexeno comercialmente disponível acima (um produto de Mitsubishi Chemical Corporation, Dialen 6), e concentração foi ajustada para 1 ppm em peso como uma concentração em termos de um átomo de cloro. Uma tal solução foi usada como 1-hexeno para material em bruto para produção de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE).

[0085]O interior de uma autoclave tipo agitação de 2,4 litros (volume interno) equipada ali com um disco de ruptura foi inteiramente substituído com nitrogênio, e 0,5 litro de tolueno grau especial (um produto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd., um reagente grau especial é passado através de uma coluna empacotada com

peneira molecular (MS) para remoção de água) foi ali introduzido. O disco de ruptura é usado para contatar um específico componente catalisador sob atmosfera de polimerização.

[0086] 1,8 mL de uma solução de heptano de alumínio triisobutila (0,1 mmol-Al / mL de heptano; heptano usado é o mesmo heptano purificado como acima) foram adicionados a tolueno na autoclave, e subsequentemente, 3,4 mL de uma solução de tolueno de tetrakis penta flúor fenil borato de trifenil metila (0,62 $\mu\text{mol/mL}$; tolueno é obtido através de passagem de um reagente grau especial, um produto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd., através de uma coluna empacotada com MS para remoção de água) foram adicionados. Além disso, 100 mL do 1-hexeno material bruto acima foram adicionados.

[0087] Por outro lado, 1,4 mL de uma solução em tolueno de dicloreto de dimetil silileno bis(4,5,6,7-tetraidro indenil) zircônio (1,0 $\mu\text{mol/mL}$; tolueno usado é o mesmo tolueno purificado como acima) foram adicionados ao lado de disco de ruptura. Pressão interna da autoclave foi purgada. A seguir, a temperatura na autoclave foi elevada para 85°C, e o disco de ruptura foi rompido por pressão de etileno. Pressão parcial de etileno na autoclave foi controlada para ser 0,1 MPa, e polimerização foi conduzida a 85°C por 0,5 hora. O rendimento de um polímero (polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)) obtido por polimerização é mostrado na Tabela 2.

Exemplo 2

[0088] A mesma operação como no Exemplo 1 foi conduzida exceto pelo uso de cis-1,2-dicloro etileno no lugar de tetra cloro etileno. O rendimento de um polímero (polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)) obtido é mostrado na Tabela 2.

(Exemplo Comparativo 1)

[0089] Polimerização foi conduzida através de operação na mesma maneira como no exemplo 1 exceto pelo uso direto de 1-hexeno comercialmente disponível acima (um produto de Mitsubishi Chemical Corporation, Dialen 6) como um material

bruto para produção de polietileno linear de baixa densidade. O rendimento de um polímero (polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)) obtido é mostrado na Tabela 2.

[TABELA 2]

	Tipo de organo-haleto em 1-hexeno		Rendimento de LLDPE
	Tipo	Concentração (em termos de átomo de halogênio)	
Exemplo 1	Tetra cloro etileno	1 ppm em peso	97 g
Exemplo 2	1,2-dicloro etileno (forma cis)	1 ppm em peso	89 g
Exemplo Comparativo 1	-	0 ppm em peso	66 g

[0090]É visto a partir de Exemplos 1 e 2 e Exemplo Comparativo 1 que quando (um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)) é produzido usando 1-hexeno no qual concentração de um organo-haleto para 1-hexeno como um material bruto é de 0,05 a 10 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio, atividade de um catalisador para produção de polímero é aperfeiçoada, e o rendimento é aumentado.

Exemplo 3

[0091]Tetra cloro etileno foi adicionado ao 1-hexeno comercialmente disponível acima (um produto de Mitsubishi Chemical Corporation, Dialen 6), e a concentração foi ajustada para 1 ppm em peso como uma concentração em termos de um átomo de cloro. Uma tal solução foi usada como 1-hexeno para um material bruto de produção de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE).

[0092]O interior de uma autoclave tipo agitação de 2,4 litros (volume interno)

equipada com um disco de ruptura foi inteiramente substituído com nitrogênio, e 0,5 litro de tolueno grau especial (um produto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd., um reagente grau especial é passado através de uma coluna empacotada com peneira molecular (MS) para remoção de água) foi ali introduzido. O disco de ruptura é usado para contatar um específico componente catalisador sob atmosfera de polimerização.

[0093] 1,8 mL de uma solução de heptano de alumínio triisobutila (0,1 mmol-Al/mL heptano; heptano usado é o mesmo heptano purificado como acima) foram adicionados a tolueno na autoclave, e subsequentemente, 3,4 mL de uma solução de tolueno de tetrakis penta flúor fenil borato de triifenil metila (0,62 $\mu\text{mol/mL}$; tolueno é um obtido através de passagem de tolueno grau especial, um produto de Wako Pure Chemical Industries, Ltd., através de uma coluna empacotada com MS para remoção de água) foram adicionados. Além disso, 20 mL do 1-hexeno material bruto acima foram adicionados.

[0094] Por outro lado, 1,4 mL de uma solução de tolueno de dicloreto de bis-(normal butil ciclo pentadienil) háfnio (1,0 $\mu\text{mol/mL}$; tolueno usado é o mesmo tolueno purificado como acima) foram adicionados ao lado de disco de ruptura. Pressão interna da autoclave foi purgada. A seguir, a temperatura na autoclave foi elevada para 85°C, e o disco de ruptura foi rompido por pressão de etileno. Pressão parcial de etileno na autoclave foi controlada para ser 0,2 MPa, e polimerização foi conduzida a 85°C por 1,0 hora. O rendimento de um polímero (polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)) obtido por polimerização é mostrado na Tabela 3.

Exemplo 4

[0095] Polimerização foi conduzida através de operação da mesma maneira como no Exemplo 3 exceto que tetra cloro etileno no lugar de 1-hexeno comercialmente disponível foi adicionado a 1-hexeno obtido em exemplo Referência 2 para ajustar a quantidade de um cloreto em uma olefina material bruto para a quantidade

de 5 ppm em peso em termos de uma concentração de átomo de cloro, e uma tal solução foi usada como um material bruto para produção de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). O rendimento de um polímero (polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)) obtido é mostrado na Tabela 3.

(Exemplo Comparativo 2)

[0096]Polimerização foi conduzida através de operação da mesma maneira como no Exemplo 3 exceto que tetra cloro etileno no lugar do 1-hexeno comercialmente disponível foi adicionado a 1-hexeno obtido em Exemplo Referência 2 para ajustar a quantidade de um cloreto em uma olefina material bruto para a quantidade de 25 ppm em peso em termos de uma concentração de átomo de cloro, e uma tal solução foi usada como um material bruto para produção de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). O rendimento de um polímero (polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)) obtido é mostrado na Tabela 3.

(Exemplo Comparativo 3)

[0097]Polimerização foi conduzida através de operação na mesma maneira como no Exemplo 3 exceto que usando diretamente o 1- hexeno comercialmente disponível (um produto de Mitsubishi Chemical Corporation, Dialen 6) como um material em bruto para produção de polietileno linear de baixa densidade. O rendimento de um polímero (polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)) obtido é mostrado na Tabela 3.

[Tabela 3]

	Tipo de organo- haletos adicionados a 1-hexeno mate- rial em bruto	Quantidade de organo- haletos em 1-hexeno material bruto (em ter- mos de átomo de halo- gênio)	Rendimento de LLDPE
Exemplo 3	Tetra cloro etileno	1 ppm em peso	26 g

Exemplo 4	Tetracloro etileno	5 ppm em peso	23 g
Exemplo Comparativo 2	Tetra cloro etileno	25 ppm em peso	16 g
Exemplo Comparativo 3	-	0 ppm em peso	20 g

[0098]É visto a partir de Exemplo 3 e Exemplo Comparativo 3que quando (um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)) é produzido usando 1-hexeno no qual a concentração de um organo-haleto para 1-hexeno como um material bruto é de 0,05 a 10 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio, atividade de um catalisador para produção de polímero é aperfeiçoada, e o rendimento é aumentado.

[0099]É visto a partir do Exemplo 4 e Exemplo Comparativo 2 que quando 1-hexeno obtido por reação de trimerização de etileno usando um catalisador de série cromo compreendendo uma combinação do composto de cromo (a), o composto contendo nitrogênio (b), o composto contendo alumínio (c) e o composto contendo halogênio (d) é usado como um material em bruto 1-hexeno, e a quantidade de um cloreto ali contido está em uma faixa de 0,05 a 10 ppm em peso em termos de um átomo de cloro, atividade de catalisador é aperfeiçoada, e o rendimento de um polímero (polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)) obtido é aumentado. Além disso, é esperado que mesmo quando um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) é produzido usando 1-hexeno produzido continuamente como em Exemplo Referência 1 como um material bruto, o mesmo efeito é exibido.

[00100]Embora a invenção tenha sido descrita em detalhes e com referência às suas específicas realizações, será aparente para aqueles versados na técnica que várias mudanças e modificações podem ser feitas ali sem se fugir do seu espírito e escopo.

[00101]Este pedido de patente é baseado no pedido de patente Japonês

(pedido de patente Nº 2006-351967) depositado em 27 de dezembro de 2006, seu inteiro conteúdo sendo aqui incorporado por referência.

Aplicabilidade Industrial

[00102]De acordo com a presente invenção, atividade de catalisador é aumentada, e uma poliolefina tal como polietileno linear de baixa densidade pode ser industrialmente produzida vantajosamente. Por isso, o valor industrial da presente invenção é notável.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de produção de uma poliolefina **CARACTERIZADO** pelo fato de que na produção de uma poliolefina através de reação de polimerização de uma matéria-prima de olefina na presença de um catalisador, a concentração de uma olefina halogenada para a matéria-prima de olefina é de 0,05 a 10 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio.

2. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que 1-hexeno é usado como a matéria-prima de olefina, e a concentração do organo-haleto para 1-hexeno é de 0,05 a 10 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio.

3. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o 1-hexeno é obtido através de reação de trimerização de etileno usando um catalisador de série de cromo compreendendo uma combinação de um composto de cromo (a), um composto contendo nitrogênio (b), um composto contendo alumínio (c) e um composto contendo halogênio (d).

4. Poliolefina **CARACTERIZADA** pelo fato de que contém uma olefina halogenada em uma quantidade de 0,005 a 1 ppm em peso em termos de um átomo de halogênio.

5. Poliolefina, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que é um polietileno linear de baixa densidade.

FIG. 1

