



(11) *Número de Publicação*: PT 719797 E

(51) *Classificação Internacional*: (Ed. 6 )  
C08F010/00 A C08F004/606 B  
C08F004/602 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito</i> : 1995.12.20	(73) <i>Titular(es)</i> : REPSOL QUIMICA S.A. PASEO DE LA CASTELLANA 278-280 E-28046 MADRID ES
(30) <i>Prioridade</i> : 1994.12.30 ES 9402690	
(43) <i>Data de publicação do pedido</i> : 1996.07.03	(72) <i>Inventor(es)</i> : ANTONIO MUNOZ-ESCALONA LAFUENTE ES WILFRIED MICHIELS VEGA ES
(45) <i>Data e BPI da concessão</i> : 2000.04.12	(74) <i>Mandatário(s)</i> : JOÃO CARLOS SARDIÑA DE BARROS PRAÇA DUQUE DA TERCEIRA, 24 - 3/, DTO. 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe*: PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE POLIOLEFINAS QUE POSSUEM LARGAS DISTRIBUIÇÕES DE PESOS MOLECULARES BIMODAIS OU MULTIMODAIS

(57) *Resumo*:

## Descrição

### **“Processo para obter poliolefinas que possuem largas distribuições de pesos moleculares bimodais ou multimodais”**

[0001] A presente invenção descreve um processo para obter largas distribuições de pesos moleculares bimodais ou multimodais.

#### ESTADO DA TÉCNICA

[0002] É já sabido que determinados metallocenos, tais como bis-(ciclopentadienil)-titânio ou dialquil-zircónio, em combinação com compostos de alquil-alumínio, enquanto co-catalisadores, formam sistemas homogéneos que são úteis para a polimerização de etileno. A patente de invenção alemã nº 2 608 863 descreve o sistema de dialquil-bis-(ciclopentadienil)-titânio com trialquil-alumínio.

[0003] A hidrólise controlada de compostos de alquil-alumínio origina a formação de espécies que contêm ligações Al-O, designadas por aluminóxanos. Kaminsky *et al.* (Adv. Organomet. Chem. 18, 99, 1980) demonstraram que os aluminóxanos em combinação com metallocenos clorados produzem sistemas catalíticos muito activos para a polimerização do etileno. A necessidade de reduzir ou eliminar os aluminóxanos, na medida em que estes são altamente inflamáveis e são utilizados em proporções elevadas relativamente ao metal nas reacções de polimerização, levou à utilização de grandes quantidades de compostos de boro que substituíram o aluminóxano segundo razões molares estequiométricas calculadas relativamente ao metal do metaloceno, conforme descrito na patente de invenção EP 277004 de

Turner e na patente de invenção EP 426637 de Ewen *et al.*. Os metallocenos utilizados nestas patentes de invenção devem ser derivados dialquílicos, posto que os compostos de boro não possuem nenhuma capacidade de alquilação. Os metallocenos alquilados são altamente instáveis em presença de água, oxigénio e ar, daí resultando que uma grande proporção do metalloceno presente fica desactivada antes do início da polimerização, pois o metalloceno é utilizado na reacção com impurezas que se encontram presentes no meio e que não foram eliminadas previamente. Isto não acontece quando são utilizados compostos de alumínio, tais como o aluminoxano, uma vez que estes compostos actuam de forma a eliminar as impurezas existentes no meio de reacção, evitando a desactivação do metalloceno.

[0004] A utilização de metallocenos em combinação com compostos de alquil-alumínio e aluminoxanos e compostos de boro foi explicada por Razavi *et al.* no documento CA 2 027 144 que descreve a polimerização de poliolefinas sindiotácticas, com o objectivo de permitir a utilização de pequenas quantidades de composto de alumínio para efectuar a remoção das impurezas e para alquilar o metalloceno. Mais recentemente, Chien *et al.* (Macromol. Chem. Macromol. Symp., 66, 141-156, 1993) utilizaram também pequenas quantidades de compostos de alquil-alumínio, de um modo geral trietil-alumínio ou tri-isobutil-alumínio, com a mesma finalidade de efectuarem a remoção das impurezas e de alquilar o metalloceno clorado, acrescentando por fim o composto de boro, enquanto activador da reacção. Este sistema faz com que seja possível utilizar metallocenos clorados que são estáveis quando expostos ao ar, reduzindo a quantidade de compostos de alumínio no sistema catalítico.

[0005] Por outro lado, estes autores chamaram a atenção para o facto de não ser óbvia a utilização destes compostos de alquil-alumínio conjuntamente com tais compostos de boro, uma vez que podem ocorrer reacções secundárias de eliminação de  $\beta$ -H ou reacções com o

composto de boro, interferindo com o sistema catalítico. No último ano surgiram inúmeras patentes de invenção reivindicando a utilização destes sistemas co-catalíticos mistos, v.g. as de Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd. (EP 574258, JP 5295021); Tosoh Corp. (JP 5339316, JP 5310829, JP 5301919, EP 570982, JP 5255423, JP 5239140); Idemitsu Kosan Co. Ltd. (JP 5331219, WO 9324541, JP 5320'258-60, JP 5320245-48, JP 5271339, JP 5262823, JP 5262827, JP 5043618); Mitsui Toatsu (JP 5155927, JP 5140221). Todas estas patentes de invenção reivindicam a utilização de uma menor quantidade de aluminoxano, como vantagem na utilização de sistemas co-catalíticos mistos, e uma maior actividade e melhores propriedades do polímero, tais como v.g. uma melhor capacidade de tratamento industrial, elevada resistência ao calor e uma boa transparência.

[0006] Em particular, os documentos JP 5295021 e JP 5043618 descrevem um catalisador constituído por um composto de boro e por um aluminoxano. No entanto, os compostos de boro utilizados nos dois casos são diferentes dos compostos de boro utilizados na presente invenção. Além disso, os compostos de boro utilizados na patente de invenção JP 5295021 (trimetil-boro e trifetil-boro) pertencem à categoria dos compostos que não conseguem ionizar de forma significativa o metaloceno, mas que são vulgarmente acrescentados ao catalisador como abluentes ou agentes modificadores, isto é, o documento JP 5295021 não descreve um sistema catalítico que compreenda dois compostos que sejam eficazes como sistema co-catalisador em combinação com um metaloceno.

[0007] A expressão “distribuições de pesos moleculares bimodais ou multimodais” significa que é possível observar dois ou vários tipos de pesos moleculares diferentes nos cromatogramas obtidos por cromatografia de permeação de gel (CPG), os quais representam os

pesos moleculares em função da proporção relativa de polímero possuidor de um peso molecular específico.

[0008] As poliolefinas que tenham distribuições de pesos moleculares bimodais ou multimodais, tais como o polietileno, podem ser transformadas em produtos por moldagem por extrusão, moldagem a quente, repuxagem, etc. e as suas aplicações mais vulgares são geralmente na produção de tubos, películas e produtos feitos pela técnica de sopragem. As vantagens relativamente a outras poliolefinas, que não tenham distribuições de pesos moleculares multimodais, são a maior facilidade e a maior rapidez de transformação industrial com reduzidas solicitações energéticas. Além do mais, as poliolefinas bimodais revelam menos perturbações de fluidez quando fundidas e são preferidas tendo em conta as suas melhores propriedades tais como um melhor equilíbrio entre rigidez e resistência à fractura por acção de agentes ambientais.

[0009] Vêm descritos na literatura diferentes métodos para a obtenção de polímeros com largas distribuições de pesos moleculares bimodais ou multimodais, tais como a utilização de reactores montados em série, tendo a polimerização lugar em presença de um catalisador e na ausência de hidrogénio (que actua como um agente de transferência de cadeia, reduzindo o peso molecular) no primeiro desses reactores, proporcionando uma fracção de elevado peso molecular, e fazendo passar depois o polímero através de um segundo reactor em que a polimerização prossegue na presença de hidrogénio para se produzir outra fracção de menor peso molecular. Como exemplos deste processo refere-se as patentes de invenção norte-americanas nº 4 338 424 de Morita *et al.*, nº 4 414 369 de Kuroda *et al.*, nº 4 703 094 de Rafaut e nº 4 420 592 de Kato *et al.*. Estes métodos para a produção de polímeros com uma

distribuição de peso molecular multimodal são pois dispendiosos, complicados, necessitam de períodos mais longos e exigem instalações industriais mais complexas.

[0010] Uma outra forma de obter estes polímeros multimodais consiste em utilizar um único reactor, mas usando misturas de dois ou vários catalisadores diferentes. Cada catalisador produz um polímero com um peso molecular diferente e também com uma distribuição diferente do peso molecular, de acordo com as constantes que definem a velocidade da reacção de polimerização com cada catalisador, ou como uma consequência das diferenças de comportamento reactivo dos diferentes monómeros e/ou devido à presença de  $H_2$ ; v.g., a patente de invenção europeia nº 128045 de Ewen *et al.* descreve a utilização de misturas de diferentes metalocenos, com diferentes velocidades de propagação e de reacção para o mesmo monómero. Numa outra patente de invenção, EP 128046 de Ewen *et al.*, são utilizadas misturas de metalocenos com diferentes reactividades para diferentes monómeros. Por outro lado, com a mesma finalidade, as patentes de invenção norte-americanas nºs 4 939 217 e 5 064 797 de Stricklen *et al.* descrevem a utilização de dois ou vários metalocenos alquilados com MAO, com um diferente comportamento relativamente ao  $H_2$ , sendo obtidos polímeros com diferentes pesos moleculares. Numa outra patente de invenção, WO 9215619 de Stricklen *et al.*, a polimerização é realizada em duas fases, sendo a primeira uma homopolimerização na presença de  $H_2$  e a segunda uma copolimerização na presença de  $H_2$ . Ewen *et al.*, conforme descrito no documento EP 310734, utilizam misturas de dois metalocenos quirais estereorrígidos, para o mesmo objectivo. No entanto, é difícil regular a alimentação dos dois catalisadores e ocorrem, devido ao facto de as partículas não terem um tamanho uniforme, processos de segregação durante a armazenagem e a transferência do polímero, daí resultando misturas poliméricas não homogéneas.

[0011] A presente invenção reivindica o fabrico de polímeros ou copolímeros de  $\alpha$ -olefinas com largas distribuições de pesos moleculares bimodais ou multimodais num único reactor, utilizando para tal sistemas catalisadores que diferem daqueles que foram já anteriormente patenteados pelo facto de ser utilizado um único catalisador de metalloceno em combinação com misturas de dois ou vários compostos que funcionam como co-catalisadores. Estes polímeros são produzidos com um bom rendimento e com as boas propriedades e as características de transformação industrial descritas antes.

#### DESCRIÇÃO MINUCIOSA DA INVENÇÃO

[0011] A presente invenção caracteriza-se pela produção de poliolefinas que possuem largas distribuições de pesos moleculares bimodais e multimodais, utilizando como sistema catalítico a) um único catalisador de metalloceno e b) pelo menos dois co-catalisadores. O sistema agora apresentado tem dois centros activos diferentes, com momentos diferentes de início da reacção de polimerização e constantes de velocidade do tipo necessário para a formação de fracções poliméricas com diferentes pesos moleculares. A diferença em relação às outras patentes de invenção descritas, tomando por base as misturas de catalisadores, está na formação de um sistema catalítico a partir de um único catalisador que é capaz de formar centros activos múltiplos.

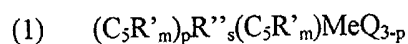
[0013] Em particular, os polímeros de acordo com a invenção são homopolímeros de etileno, mas apesar disso a utilização de pequenas quantidades de  $\alpha$ -olefinas superiores, que possuam entre 3 e 10 átomos de carbono e de preferência entre 4 e 8 átomos de carbono, pode produzir copolímeros de etileno. Como exemplos ilustrativos de tais  $\alpha$ -olefinas superiores refere-se os compostos 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno.

[0014] Na presente invenção, o etileno, por si só ou com quantidades mais pequenas de  $\alpha$ -olefinas, é polimerizado na presença de um sistema catalítico constituído por a) um único metaloceno que é o catalisador e b) pelo menos dois compostos que são co-catalisadores.

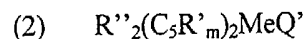
[0015] A invenção proporciona um sistema catalítico para a obtenção de homopolímeros de  $\alpha$ -olefinas que contenham entre 2 e 20 átomos de carbono e copolímeros de diferentes  $\alpha$ -olefinas que contenham entre 2 e 20 átomos de carbono, com largas distribuições de pesos moleculares bimodais ou multimodais, sendo tal sistema constituído por dois subsistemas (a) e (b): (a) é um catalisador de um só metaloceno suportado ou não suportado; (b) é uma mistura de dois ou vários co-catalisadores seleccionados entre os aluminóxanos e os compostos de boro. Os pormenores dos dois subsistemas são descritos adiante.

[0016] O subsistema (a) é um catalisador de metaloceno.

[0017] Os metalocenos utilizados são compostos de coordenação organometálicos de mono-, bi- ou tri-ciclopentadienilo e seus derivados de metais de transição dos grupos 4b, 5b e 6b da Tabela Periódica dos Elementos, representados pelas fórmulas gerais:



ou



em que o radical  $(C_5R'_m)$  é um grupo ciclopentadienilo ou um grupo ciclopentadienilo substituído, cada símbolo  $R'$  pode representar substituintes iguais ou diferentes e pode ser um átomo de hidrogénio ou um radical monoidrocarbonado seleccionado entre o conjunto constituído por grupos alquilo, alcenilo, arilo, alquilarilo ou arilalquilo contendo entre 1 e 20 átomos de carbono, ou então dois átomos de carbono adjacentes estão unidos a formarem um anel que possui entre 4 e 6 átomos de carbono, ou diversos anéis condensados, o símbolo  $R''$  representa



um radical alquilenos contendo entre 1 e 4 átomos de carbono, um radical dialquil-germânio ou silício, ou um radical alquilfosfina ou amina unindo dois anéis ( $C_sR'_m$ ), o símbolo Q representa um radical hidrocarbonado seleccionado entre o conjunto constituído por grupos arilo, alquilo, alcenilo, alquilarilo e arilalquilo contendo entre 1 e 20 átomos de carbono, ou representa um átomo de halogénio, podendo estes substituintes ser iguais ou diferentes, o símbolo Q' representa um radical alquilideno contendo entre 1 e 20 átomos de carbono, o símbolo Me representa um metal de transição dos grupos 4b, 5b ou 6b da Tabela Periódica dos Elementos, o símbolo s representa 0 ou 1, o símbolo p representa 0, 1 ou 2; no caso de ser  $p=0$ , é  $s=0$ ; é  $m=4$  se for  $s=1$  e é  $m=5$  se for  $s=0$ .

[0018] Como exemplos de radicais hidrocarbonados refere-se os grupos metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etil-hexilo e fenilo.

[0019] Como exemplos de pontes alquilenos refere-se o metileno, o etileno e o propileno.

[0020] Como exemplos de átomos de halogénio refere-se os átomos de cloro, bromo e iodo, sendo o cloro o átomo de halogénio preferido.

[0021] Como exemplos de radicais alquilideno refere-se o metilideno, o etilideno e o propilideno.

[0022] Os metallocenos utilizados em conformidade com a presente invenção são preferencialmente mono-, bis- ou tris-ciclopentadienilo ou ciclopentadienilos substituídos ou titânio(IV) ou zircónio(IV) representados na fórmula geral.

[0023] Como exemplos ilustrativos, mas não restritivos, dos metallocenos utilizados na presente invenção refere-se os compostos derivados de monociclopentadienilotitânio, tais como o tricloreto de ciclopentadienil-titânio, o tricloreto de pentametil-ciclopentadienil-titânio, os

compostos derivados de bis-ciclopentadienil-titânio, tais como o dicloreto de bis(ciclopentadienil)-titânio, dimetil-bis(ciclopentadienil)-titânio, difenil-bis(ciclopentadienil)-titânio, dicloreto de bis(indenil)-titânio, dimetil-bis(indenil)-titânio, difenil-bis(ciclopentadienil)-titânio, difenil- ou di-halo-bis(metil-ciclopentadienil)-titânio, os derivados de dialquil-, trialquil-, tetralquil- e pentalquil-ciclopentadienilo, tais como difenil- ou di-halo-bis(1,2-dimetil-ciclopentadienil)-titânio, dimetil- ou di-halo-bis(1,2-dietil-ciclopentadienil)-titânio e outros compostos di-halogenados ou dialquilados complexos.

[0024] Como exemplos ilustrativos, mas não restritivos, de metallocenos de zircónio adequados, utilizáveis na presente invenção, refere-se os compostos de monociclopentadienil-zircónio, tais como os seleccionados entre dicloreto de ciclopentadienil-zircónio, tricloreto de pentametil-ciclopentadienil-zircónio, os compostos de bis-ciclopentadienil-zircónio, tais como os seleccionados entre dicloreto de bis(ciclopentadienil)-zircónio, dimetil-bis(ciclopentadienil)-zircónio, difenil-bis(ciclopentadienil)-zircónio, os compostos de ciclopentadienil-alquilo substituídos tais como os seleccionados entre dimetil- ou di-halo-bis(etil-ciclopentadienil)-zircónio, difenil-bis(metil-ciclopentadienil)-zircónio, os dicloretos de dialquil-, trialquil-, tetralquil- e pentalquil-ciclopentadienil-(pentametil-ciclopentadienil)-(ciclopentadienil)-zircónio, dimetil- ou di-halo-bis(pentametil-ciclopentadienil)-zircónio e dimetil-bis(1,2-dimetil-ciclopentadienil)-zircónio.

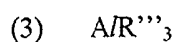
[0025] Também são exemplos os compostos com pontes de silício, fósforo e carbono entre os anéis de ciclopentadienilo, tais como v.g. dimetil- ou di-halo-dimetilsilil-bis(ciclopentadienil)-zircónio, dimetil- ou di-halo-metil-fosfeno-bis(ciclopentadienil)-zircónio, dimetil- ou di-halo-metileno-bis(ciclopentadienil)-zircónio, carbenos representados pela fórmula  $CP_2Zr=CH_2P(C_6H_5)_2CH_3$  e derivados destes compostos, tais como  $CP_2ZrCH_2CH(CH_3)CH_2$ .

[0026] O dicloreto de bis-ciclopentadienil-háfnio, o dimetil-bis(ciclopentadienil)-háfnio e o dicloreto de bis(ciclopentadienil)-vanádio são exemplos ilustrativos de outros metalocenos.

[0027] O subsistema (b) é uma mistura de dois ou vários co-catalisadores seleccionados entre o conjunto constituído por (i) aluminoxanos de fórmula (4) e (ii) compostos específicos de boro, conjuntamente com um outro composto de alumínio de fórmula (3), facultativo.

[0028] Os compostos que podem servir de co-catalisadores na polimerização de olefinas e que são úteis quando utilizados de acordo com a presente invenção estão perfeitamente descritos na literatura e podem ser divididos em três grupos adiante enumerados.

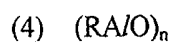
(a) Compostos de alumínio de fórmula geral



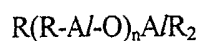
em que os substituintes  $R'''$ , que podem ser iguais ou diferentes, são seleccionados entre grupos alquilo ou arilo contendo entre 1 e 20 átomos de carbono ou entre átomos de halogénio e o símbolo  $Al$  corresponde ao alumínio.

Como exemplos ilustrativos e não restritivos de compostos deste conjunto de derivados de alumínio refere-se os seleccionados entre trimetil-alumínio, trietil-alumínio, tri-isobutil-alumínio, cloreto de dietil-alumínio, cloreto de monoetil-alumínio e trifenil-alumínio.

(b) Compostos de alumínio que possuam ligações  $Al-O$  (aluminoxanos) de uma das fórmulas gerais



ou



em que o símbolo R representa um grupo alquilo ou arilo contendo entre 1 e 20 átomos de carbono e o símbolo n representa um número compreendido entre 1 e 20. Estes compostos estão perfeitamente descritos na literatura, sob a designação de aluminoxanos e têm duas estruturas diferentes, uma linear e outra cíclica. Na presente invenção é preferível o composto em que o símbolo R representa o grupo metilo (R = metilo), isto é, o metil-aluminoxano (MAO).

(c) Os compostos de boro que são seleccionados entre o conjunto constituído por pentafluorofenil-difenil-borano, tris(pentafluorofenil)-borano, tris(3,5-di-trifluór-metilfenil)-borano, tetraquis(pentafluorofenil)-borato de tributil-amónio, tetraquis(pentafluorofenil)-borato de N,N'-dimetilanilino, tetraquis(pentafluorofenilo)-borato de tri(metilfenil)-fosfónio e tetraquis(pentafluorofenilo)-borato de trifenilcarbeno.

[0029] De acordo com a presente invenção, estes compostos que actuam como co-catalisadores no sistema catalítico, conjuntamente com o metaloceno, devem ser utilizados fazendo parte de misturas constituídas pelo menos por dois compostos para a polimerização de olefinas em que sejam produzidos polímeros que tenham largas distribuições de pesos moleculares bimodais e multimodais.

[0030] Na presente invenção é possível utilizar combinações entre os três grupos de compostos formulados *supra*, considerando-se adequadas as seguintes combinações:

os compostos de alquil-alumínio e aluminoxanos e os compostos de boro;

os aluminoxanos e os compostos de boro.

[0031] As proporções utilizadas nestes sistemas de co-catalisadores que contêm mais do que um co-catalisador variam consoante o composto de metaloceno utilizado. As proporções molares entre os compostos de alumínio (compostos de alquil-alumínio e/ou aluminoxanos) e

os metais de transição do metaloceno estão compreendidas entre 1:1 e  $10^8$ :1 e de preferência entre 5:1 e  $10^3$ :1. As proporções molares entre os compostos de alumínio (compostos de alquil-alumínio e/ou aluminóxanos) e os compostos de boro estão compreendidas entre 0,01:1 e  $10^4$ :1 e de preferência entre 0,1:1 e  $10^3$ :1. As proporções molares entre os compostos de boro e o metal de transição do metaloceno irão ser determinadas pelas proporções entre os compostos de alumínio e o metal de transição e pelas proporções molares entre o composto de alumínio e o composto de boro.

[0032] A distribuição dos pesos moleculares e a incorporação do comonomero em cada fracção de peso molecular são controladas pela selecção conveniente do metaloceno, pelas combinações para formar a mistura de co-catalisadores, pelas variáveis do conjunto teor em  $H_2$ , pressão e temperatura e ainda pelas proporções molares entre os diferentes componentes do sistema catalítico.

[0033] É possível obter largas distribuições de pesos moleculares bimodais ou multimodais acrescentando os componentes do sistema catalítico, o catalisador e os co-catalisadores ao meio de reacção separadamente ou previamente misturados. As largas distribuições bimodais ou multimodais podem ser obtidas efectuando a adição segundo uma ordem qualquer.

[0034] Os solventes utilizados para a preparação do sistema catalítico são os hidrocarbonetos inertes, em particular aqueles que sejam inertes para o sistema catalítico que é sensível a impurezas tais como vestígios de água, oxigénio e ar. Estes solventes são seleccionados v.g. entre butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, ciclo-hexano, metil-ciclo-hexano, tolueno, xileno e fracções do petróleo obtidas a partir de fracções com diferentes pontos de ebulição. O co-catalisador descrito deve ser utilizado com solventes hidrocarbonados tais como v.g. o tolueno ou o xileno em concentrações compreendidas entre 0,1 M e 3,0 M, embora possam ser utilizadas concentrações mais altas ou mais baixas.

[0035] Os sistemas catalíticos descritos na presente invenção são úteis para a polimerização de  $\alpha$ -olefinas em solução, em suspensão ou em fase gasosa, num amplo intervalo de temperaturas e pressões. Por exemplo, as temperaturas podem variar entre  $-60^{\circ}\text{C}$  e  $280^{\circ}\text{C}$  e de preferência entre  $40^{\circ}\text{C}$  e  $160^{\circ}\text{C}$ . As pressões podem variar entre 1 e 500 atmosferas ou podem ser mais elevadas. O período de polimerização pode estar compreendido entre 1 minuto e 6 horas, estando frequentemente compreendido entre 10 minutos e 2 horas.

[0036] A polimerização em solução faz com que seja possível utilizar o sistema catalítico sob a forma de um sistema homogêneo, mas o sistema catalítico pode contudo ser convertido num sistema heterogêneo aplicando o metaloceno sobre suportes convencionais, recorrendo a técnicas perfeitamente descritas na literatura. Os suportes podem ser de tipo inorgânico, tais como a sílica, sílica-alumina, alumina, óxidos metálicos em geral e  $\text{MgCl}_2$ , ou podem ser de tipo orgânico, tais como um polietileno, um polibutadieno, etc.. O sistema sólido é mais adequado para a polimerização em suspensão ou em fase gasosa.

[0037] Os catalisadores heterogêneos são preferíveis para a produção de polímeros tais como um polietileno, na medida em que os centros activos são suficientemente fixados e separados no suporte, evitando as reacções de desactivação entre eles, obtendo-se geralmente pesos moleculares mais elevados. Para além do exposto, a forma, o tamanho e a distribuição dimensional das partículas do polímero resultante são parâmetros mais facilmente controlados utilizando catalisadores suportados.

[0038] Os polímeros obtidos de acordo com a presente invenção têm pesos moleculares médios que podem estar compreendidos entre 500 e  $10^7$  em peso. Também é possível utilizar  $\text{H}_2$  para controlar o peso molecular dos polímeros formados, mas isto nem sempre é necessário, uma vez que o peso molecular pode ser ajustado fazendo variar as proporções

molares entre os diferentes componentes do sistema catalítico, as concentrações dos metalocenos, a temperatura de reacção, etc..

[0039] O processo da invenção é adequado para a obtenção de homopolímeros de  $\alpha$ -olefinas que contenham entre 2 e 20 átomos de carbono e copolímeros de diferentes  $\alpha$ -olefinas que contenham entre 2 e 20 átomos de carbono com largas distribuições de pesos moleculares bimodais ou multimodais. De acordo com uma variante particular, obtém-se um homopolímero de etileno. De acordo com outra variante particular, obtém-se um copolímero de etileno incorporando aleatoriamente 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno que servem de comonomero.

[0040] Nos exemplos adiante descritos, foram determinados os pesos moleculares utilizando o aparelho de modelo 150C 'Walters ALC/GPC' equipado com um viscosímetro de modelo 'Viscetek 110', utilizando "Colunas Laboratoriais de Polímeros" (leito misto 2 x, um de  $10^7$  e outro de  $10^6$ ). As medições foram efectuadas dissolvendo as amostras de polímero em triclorobenzeno (TCB) a  $145^\circ\text{C}$  e realizando a filtração. Como antioxidante utilizou-se 'Irganox 1010'. Trabalhou-se com um débito de 1 mL/minuto e com concentrações de 1,5 mg/mL.

## EXEMPLOS

EXEMPLO 1a (não ilustrativo da invenção reivindicada)

[0041] Este exemplo serve para ilustrar a preparação de um polímero que possui uma estreita distribuição monomodal quando se utiliza um metaloceno e um co-catalisador singular de tipo aluminoxano. Utilizou-se um reactor de vidro com a capacidade de 1 L, equipado com um dispositivo mecânico de agitação, uma camisa exterior para regular a temperatura, uma entrada de admissão dos monómeros e dos gases, uma abertura de admissão munida de uma membrana para adição de doses de sistema catalítico por meio de uma seringa, o qual foi sujeito a

secagem e desoxigenado com uma corrente de azoto. Acrescentou-se directamente 400 mL de n-heptano anidro com agitação contínua (1200 r.p.m.). Eliminou-se a atmosfera de azoto carregando e descarregando o vaso de reacção com etileno até ao momento em que a solução ficou saturada com etileno. Depois aqueceu-se à temperatura de 90°C e acrescentou-se 2,0 moles de metil-aluminoxano (MAO, solução 1,5M em tolueno). Depois de a pressão do etileno ter aumentado para 4 bar acrescentou-se 5,84 mg (0,02 mmol) de dicloreto de bis(ciclopentadienil)-zircónio dissolvido em tolueno, utilizando para tal uma seringa. Decorridos 15 minutos depressurizou-se o reactor e deixou-se arrefecer a mistura de reacção. Descarregou-se o polímero e lavou-se com metanol ligeiramente acidificado para desactivar os resíduos de catalisador e secou-se até se obter um peso constante numa mufla hipobárica. Obteve-se 27,89 g de pó branco de polietileno com um peso molecular médio de 69000 e com um índice de polidispersidade  $M_p/M_n = 3,5$ . A distribuição de peso molecular era estreita e monomodal.

#### EXEMPLO 1b (não ilustrativo da invenção reivindicada)

[0042] Este exemplo serve para descrever a preparação de um polímero que possui uma distribuição monomodal estreita quando se utiliza um metaloceno alquilado e um único co-catalisador constituído por um composto de boro. De um balão com a capacidade de 500 mL, dotado de aberturas de admissão munidas de membranas e também equipadas com um dispositivo magnético de agitação, removeu-se o oxigénio deslocando-o com correntes de azoto e injectou-se 200 mL de n-heptano anidro. Depois colocou-se o balão num banho termostático e substituiu-se a atmosfera de azoto por etileno mediante cargas e descargas sucessivas com etileno. Introduziu-se 51,2 mg (0,1 mmol) de tris(pentafluorofenil)-borano dissolvido em tolueno (0,1 M) no balão através de uma das membranas, utilizando uma seringa munida de uma agulha



hipodérmica. Quando a solução estava saturada com etileno e a temperatura era de 40°C injectou-se directamente no balão 25,0 mg (0,1 mmol) de dimetil-bis(ciclopentadienil)-zircónio dissolvido em tolueno (0,1 M). Ao fim de 15 minutos de reacção foram obtidos 6,92 g de polietileno com um peso molecular  $M_p = 189000$  e com um índice de polidispersidade  $M_p/M_n = 2,4$ . A distribuição de peso molecular foi estreita e monomodal. Tanto o produto  $CP_2ZrMe_2$  como o produto  $B(C_6F_5)_3$  foram preparados em conformidade com métodos descritos na literatura.

**[0043]** Os dez exemplos subsequentes descrevem a produção de um homopolímero ou copolímero bimodal em conformidade com o método da presente invenção.

#### EXEMPLO 2

**[0044]** Este exemplo descreve a preparação de um polietileno bimodal. Sob uma atmosfera de azoto injectou-se 200 mL de n-heptano seco num balão também seco com a capacidade de 500 mL, do qual havia sido eliminado o oxigénio utilizando uma corrente de azoto, estando esse balão dotado de aberturas de admissão munidas de membranas e dispondo de um dispositivo magnético de agitação. Colocou-se depois o balão num banho termostático e substituiu-se a atmosfera de azoto por etileno mediante cargas e descargas sucessivas de etileno. Introduziu-se então 10,0 mmol de metil-aluminoxano e depois 51,2 mg (0,1 mmol) de tris(pentafluorofenil)-borano dissolvido em tolueno (0,1 M), utilizando para tal uma seringa equipada com uma agulha hipodérmica. Quando a solução estava saturada com etileno e a temperatura era de 40°C injectou-se directamente no balão 29,2 g (0,1 mmol) de dicloreto de bis(ciclopentadienil)-zircónio dissolvido em tolueno (0,1 M). Ao fim de 15 minutos de reacção obteve-se um polímero para o qual se comprovou que era nitidamente bimodal

quando analisado por CPG (o mesmo que GPC). O peso molecular era  $M_p = 108900$  e o índice de polidispersidade era  $M_p/M_n = 11,54$ .

#### EXEMPLO 3

[0045] Este exemplo descreve a preparação de um polietileno bimodal. O método para a preparação do polietileno é semelhante ao do procedimento descrito no exemplo 2, mas o composto de boro foi injectado em primeiro lugar, seguindo-se a adição do metaloceno e por último a do aluminóxano. O polietileno resultante tinha um valor  $M_p = 86600$  e um índice de polidispersidade  $M_p/M_n = 12,51$ , sendo a distribuição do peso molecular do polímero nitidamente bimodal, conforme ilustrado pelo seu cromatograma.

#### EXEMPLO 4

[0046] Este exemplo descreve a preparação de um polietileno bimodal. Preparou-se este polietileno utilizando o procedimento descrito no exemplo 2, mas injectando em primeiro lugar uma mistura preparada a partir de metil-aluminóxano e dicloreto de bis(ciclopentadienil)-zircónio numa proporção molar de 10:1 que havia sido envelhecida durante 24 horas e em quantidades tais que as concentrações no balão foram de 6,0 mmol de MAO e de 0,06 mmol de  $CP_2ZrCl_2$ . Acrescentou-se então 0,1 mmol de  $B(C_6F_5)_3$ . O polietileno tinha um peso molecular  $M_p = 115500$  e um índice de polidispersidade  $M_p/M_n = 10,35$ . O cromatograma resultante era nitidamente bimodal.

#### EXEMPLO 5

[0047] Este exemplo descreve a preparação de um polietileno bimodal. A preparação teve lugar em conformidade com o procedimento descrito no exemplo 1a, mas efectuou-se a

injecção de 10,0 mmol de metil-aluminoxano e de 0,05 mmol de  $B(C_6F_5)_3$  antes da injeccção de 14,62 mg (0,06 mmol) de dicloreto de bis(ciclopentadienil)-zircónio. O cromatograma do polímero resultante revelou a existência de uma distribuição de peso molecular bimodal conforme ilustrado no cromatograma da figura 1.

#### EXEMPLO 6

[0048] Este exemplo descreve a preparação de um copolímero de etileno-hexeno bimodal. Preparou-se o copolímero deste exemplo em conformidade com o procedimento descrito no exemplo 1a, acrescentando 1,97 mL (15,87 mmol) de 1-hexeno quando o reactor estava saturado com etileno e a temperatura era de 40°C. Uma vez terminada esta adição, elevou-se a temperatura para 90°C. Juntou-se então 2,0 mmol de MAO, 0,02 mmol de  $B(C_6F_5)_3$  e 0,02 mmol de zirconoceno. Ao fim de 15 minutos de reacção obteve-se 27,07 g de um polietileno com um peso molecular  $M_p = 62400$  e com um índice de polidispersidade  $M_p/M_n = 8,2$ , cujo cromatograma é nitidamente bimodal.

#### EXEMPLO 7

[0049] Este exemplo descreve a preparação de um polietileno bimodal. Preparou-se o polietileno deste exemplo em conformidade com o procedimento descrito no exemplo 1a, mas acrescentando 2,0 mmol de MAO e 2,0 mmol de  $B(C_6F_5)_3$ . A reacção ficou completa na presença de hidrogénio à pressão de 0,2 bar. Ao fim de 15 minutos de reacção obteve-se 28,31 g de um polietileno cuja distribuição de peso molecular, como se conclui a partir do cromatograma, era nitidamente bimodal, conforme ilustrado no cromatograma da figura 2.

## EXEMPLO 8

[0050] Este exemplo descreve a preparação de um polietileno bimodal. Preparou-se o copolímero deste exemplo em conformidade com o procedimento descrito no exemplo 2, mas utilizando 50,0 mmol de metil-aluminoxano, 0,1 mmol de  $B(C_6F_5)_3$  e 36,23 mg (0,1 mmol) de dicloreto de (pentametil-ciclopentadienil)-(ciclopentadienil)-zircónio. O polímero resultante gerou um cromatograma bimodal, tinha um peso molecular  $M_p = 105900$  e um índice de polidispersidade  $M_p/M_n = 8,57$ . O zirconoceno foi sintetizado em conformidade com métodos descritos na literatura.

## EXEMPLO 9

[0051] Este exemplo descreve a preparação de um polietileno bimodal. Preparou-se o copolímero deste exemplo em conformidade com o procedimento descrito no exemplo 2, mas utilizando 15,0 mmol de metil-aluminoxano, 7,5 mmol de tri-isobutil-alumínio, 0,1 mmol de  $B(C_6F_5)_3$  e 29,02 mg (0,1 mmol) de dicloreto de bis-ciclopentadienil-zircónio. O polímero tinha um peso molecular  $M_p = 97500$  e um índice de polidispersidade  $M_p/M_n = 6,89$ . A distribuição de peso molecular, conforme comprovado pelo cromatograma obtido por CPG, era nitidamente bimodal.

Lisboa, 12 de Maio de 2000

O AGENTE OFICIAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL

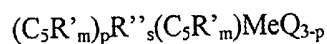
*João Carlos de Barros*

JOÃO CARLOS SARDINHA DE BARROS  
Agente Oficial de Propriedade Industrial  
Praça Duques de Bragança, 24-39 - 1000 LISBOA  
Telefone: 213424504 - Fax: 213424531

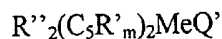
### Reivindicações

1. Sistema catalítico para a obtenção de homopolímeros de  $\alpha$ -olefinas que contenham entre 2 e 20 átomos de carbono e copolímeros de diferentes  $\alpha$ -olefinas que contenham entre 2 e 20 átomos de carbono, com largas distribuições de pesos moleculares bimodais ou multimodais, constituído por dois subsistemas (a) e (b):

(a) um catalisador de um só metalloceno suportado ou não suportado, o qual é um composto de mono-, di- ou tri-ciclopentadienilo e seus derivados de metais de transição dos grupos 4b, 5b e 6b da Tabela Periódica dos Elementos, representado por uma das fórmulas gerais:



ou



em que o radical  $(C_5R'_m)$  é um grupo ciclopentadienilo ou um grupo ciclopentadienilo substituído, cada símbolo  $R'$  pode representar substituintes iguais ou diferentes e pode ser um átomo de hidrogénio ou um radical monoidrocarbonado seleccionado entre o conjunto constituído por grupos alquilo, alcenilo, arilo, alquilarilo ou arilalquilo contendo entre 1 e 20 átomos de carbono, ou então dois átomos de carbono adjacentes estão unidos a formarem um anel que possui entre 4 e 6 átomos de carbono, ou diversos anéis condensados, o símbolo  $R''$  representa um radical alquilenos contendo entre 1 e 4 átomos de carbono, um radical dialquil-germânio ou silício, ou um radical alquifosfina ou amina unindo dois anéis  $(C_5R'_m)$ , o símbolo Q representa um radical hidrocarbonado seleccionado entre o conjunto constituído por grupos arilo, alquilo,

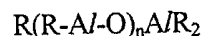
alcenilo, alquilarilo e arilalquilo contendo entre 1 e 20 átomos de carbono, ou representa um átomo de halogénio, podendo estes substituintes ser iguais ou diferentes, o símbolo Q' representa um radical alquilideno contendo entre 1 e 20 átomos de carbono, o símbolo Me representa um metal de transição dos grupos 4b, 5b ou 6b da Tabela Periódica dos Elementos, o símbolo s representa 0 ou 1, o símbolo p representa 0, 1 ou 2; no caso de ser p=0, é s=0; é m=4 se for s=1 e é m=5 se for s=0;

(b) uma mistura de dois ou vários co-catalisadores seleccionados entre os conjuntos seguintes i) e ii):

i) compostos de alumínio que possuam ligações Al-O (aluminoxanos) de uma das fórmulas gerais



ou



em que o símbolo R representa um grupo alquilo ou arilo contendo entre 1 e 20 átomos de carbono e o símbolo n representa um número compreendido entre 1 e 20;

ii) compostos de boro seleccionados entre o conjunto constituído por pentafluorofenil-difenil-borano, tris(pentafluorofenil)-borano, tris(3,5-di-trifluorometilfenil)-borano, tetraquis(pentafluorofenil)-borato de tributil-amónio, tetraquis(pentafluorofenil)-borato de N,N'-dimetilanilino, tetraquis(pentafluorofenil)-borato de tri(metilfenil)-fosfeno e tetraquis(pentafluorofenil)-borato de trifenilcarbeno.

2. Sistema catalítico de acordo com a reivindicação 1, o qual compreende também um composto de alumínio de fórmula geral



em que os substituintes R''', os quais podem ser iguais ou diferentes, podem ser radicais alquilo ou arilo possuindo entre 1 e 20 átomos de carbono, ou átomos de halogénio, e o símbolo Al corresponde ao alumínio.

3. Sistema catalítico de acordo com a reivindicação 2, em que o metalloceno é o dicloreto de bis(ciclopentadienil)-zircónio suportado ou não suportado, o composto de alumínio é seleccionado entre trimetil-alumínio, trietil-alumínio ou tri-isobutil-alumínio, o composto de boro é o tris(pentafluorofenil)-borano e o aluminoxano é o metil-aluminoxano.
4. Sistema catalítico de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, em que as proporções molares entre os compostos de alumínio (alquil-alumínio e/ou aluminoxanos) e os metais de transição do metalloceno variam entre 1,0:1,0 e  $10^8$ :1,0 e as proporções molares entre os compostos de alumínio (alquil-alumínio e/ou aluminoxanos) e os compostos de boro variam entre 0,01:1 e  $10^4$ :1.
5. Sistema catalítico de acordo com a reivindicação 4, em que as proporções molares entre os compostos de alumínio (alquil-alumínio e/ou aluminoxanos) e os metais de transição do metalloceno variam entre 5,0:1,0 e  $10^5$ :1,0 e as proporções molares entre os compostos de alumínio (alquil-alumínio e/ou aluminoxanos) e os compostos de boro variam entre 0,1:1 e  $10^3$ :1.

6. Processo para a preparação de homopolímeros de  $\alpha$ -olefinas que possuam entre 2 e 20 átomos de carbono e de copolímeros de diferentes  $\alpha$ -olefinas que possuam entre 2 e 20 átomos de carbono, com largas distribuições de pesos moleculares bimodais ou multimodais, num único reactor, caracterizado pelo facto de se utilizar o sistema catalítico de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 5.
7. Processo para a preparação de homopolímeros de acordo com a reivindicação 6, em que a olefina é o etileno.
8. Processo para a preparação de copolímeros de etileno de acordo com a reivindicação 6, em que o comonomero é seleccionado entre o conjunto constituído por 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno e é incorporado aleatoriamente.
9. Processo para a preparação de homopolímeros e copolímeros de acordo com uma qualquer das reivindicações 6 a 8, caracterizado pelo facto de se utilizar solventes hidrocarbonados, em condições inertes, para a preparação do sistema catalítico, e pelo facto de se trabalhar com temperaturas de reacção compreendidas entre  $-60^{\circ}\text{C}$  e  $280^{\circ}\text{C}$ , de preferência entre  $40^{\circ}\text{C}$  e  $160^{\circ}\text{C}$ , e com pressões no reactor compreendidas entre 1 e 500 atmosferas.

Lisboa 12 de Maio de 2000  
O AGENTE OFICIAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL

*João Carlos de Barros*

JOÃO CARLOS SARDIÑA DE BARROS  
Agente Oficial de Propriedade Industrial  
Praça Duque da Terceira, 24-32 - 1200 LISBOA  
Telefone: 213424504 - Fax: 213424531