

Patente Nº 88.500

1

5

- R E S U M O -

10

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM CATALISADOR METALOCENO-  
-ALUMOXANO ACTIVO IN SITU, DURANTE A POLIMERIZAÇÃO"

15

20

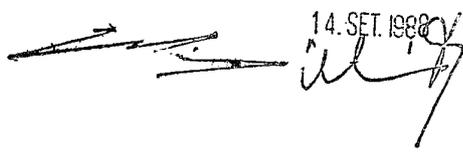
25

30

35

A presente invenção descreve um processo de preparação de um catalisador metaloceno-alumoxano activo, in situ durante a polimerização. Um complexo de catalisador alquil alumínio-metaloceno é activado durante a polimerização da olefina fornecendo monómero húmido ao vaso de reacção. A água que constitui no monómero 100-10000 ppm reage com o alquil alumínio no complexo catalisador para formar um alumoxano, activando o complexo catalisador metaloceno-alumoxano resultante e iniciando a polimerização do monómero de olefina. O processo é aplicado à polimerização contínua ou descontínua da olefina na fase gasosa ou em solução. O complexo catalisador pode ser homogéneo ou possuir um suporte.



14. SET. 1980  


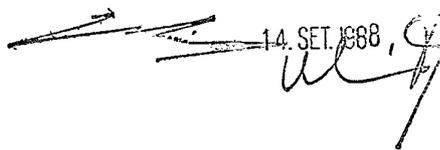
1  
5  
nio. Embora esses complexos sejam capazes de catalizar a polimerização do etileno, os complexos catalíticos, especialmente os preparados pela reacção com triálquil alumínio, tinham um nível insuficiente de actividade catalítica para serem utilizados comercialmente para a produção de polietileno ou copolímeros de etileno.

10  
15  
20  
Na patente americana 3051 690 descreve-se um processo catalítico para polimerizar olefinas, de poliolefinas de elevado peso molecular, de peso molecular controlado, pela adição de quantidades controladas de hidrogénio ao sistema de polimerização. O catalisador com o qual se realiza essa polimerização compreende um produto de reacção de um composto de um metal do Grupo IVB, VB, VIB e VIII com um composto organometálico de um metal alcalino, metal alcalino-terroso, zinco, metal terroso ou metal de terras raras. A patente expõe que a utilização progressiva de hidrogénio durante o processo de polimerização provoca um de

25  
As formas mais activas de metalocenos e catalisadores de alquil alumínio têm sido encontradas mas no entanto para exercer, controle sobre o peso molecular do polímero resultante o controle mais eficaz tem sido a adição, durante a polimerização, de hidrogénio ou outro modificador de peso molecular.

30  
Tem-se verificado que certos metalocenos, como por exemplo, bis-(ciclopentadienil) dialquil titânio ou zircónio em combinação com alquil alumínio/cocatalisador de água formam sistemas de catalisadores para a polimerização de etileno.

35  
Esses catalisadores são discutidos no pedido de patente Britânico 2.608.863 que descreve um catalisador de

14. SET. 1988  


1 polimerização para o etileno consistindo em bis-(ciclopentadienil) dialquil titânio, trialquil alumínio e água. O  
pedido de patente Britânico 2.608.933 descreve um catali-  
5 sador de polimerização de etileno que consiste num sal de  
ciclopentadienil zircônio, num cocatalisador de trialquil  
alumínio e água. O pedido de patente Europeia Nº.0035242  
descreve um processo para a preparação de etileno e polí-  
meros de propileno na presença de um sal de ciclopentadie-  
10 nil metal de transição livre de halogéneo e um alumoxano.  
Esses catalisadores têm actividade suficiente para serem  
comercialmente eficazes e permitirem o controle do peso  
molecular por um método diferente da adição de hidrogénio,  
tal como mediante o controle da temperatura de reacção ou  
15 mediante o controle da quantidade de alumoxano como tal ou  
quando produzido pela reacção da água com um alquil alumí-  
nio.

Para conseguir as vantagens desses sistemas de cata-  
lisadores, pode-se utilizar ou produzir in situ o componen-  
20 te de cocatalisador de alumóxano desejado. Um alumoxano  
é produzido mediante reacção de um alquil alumínio com á-  
gua. A reacção de um alquil alumínio com água é uma reac-  
ção altamente exotérmica e muito rápida. Devido à extre-  
ma violência da reacção, o componente de cocatalisador de  
25 alumoxano tem, até agora, sido preparado por um dos dois  
métodos gerais. Os alumoxanos podem ser preparados por  
adição de água finamente dividida, tal como na forma de  
um solvente húmido, a uma solução de alquil alumínio em  
benzeno ou outros hidrocarbonetos alifáticos. A produção  
30 de um alumoxano por esses processos necessita de equipamen-  
to à prova de explosão e um controle muito rigoroso das  
condições de reacção com vista a reduzir o fogo potencial  
e os perigos da explosão. Por este motivo, tem-se prefe-  
rido, até agora, produzir o alumoxano reagindo um alquil  
35 alumínio com um sal hidratado, tal como um sulfato de co-

14. SET. 1988

1 bre hidratado. Nesse processo forma-se uma mistura semi-  
líquida de sulfato de cobre penta-hidratado e tolueno 4  
que se mantém sob a atmosfera de um gás inerte. O alquil  
5 alumínio é então adicionado lentamente à mistura com agi-  
tação e a mistura de reacção é conservada à temperatura  
ambiente durante 24 a 48 horas durante as quais ocorre u-  
ma hidrólise lenta onde se produz o alumóxano. Embora a  
produção de alumoxano mediante um método de sal hidratado  
10 reduz significativamente o perigo da explosão e do fogo  
inerente ao método de produção de solvente húmido, a pro-  
dução de um alumóxano por reacção com um sal hidratado deve  
ser realizada como um processo separado, é lenta, produz  
desperdícios perigosos que criam problemas de destruição  
15 e não poder ser utilizada para a produção do complexo de  
catalisador activo in situ no vaso de polimerização por-  
que o reagente de sal hidratado poderá ser arrastado e con-  
taminar qualquer polímero produzido.

20 Apenas nas situações em que um material hidratado é  
de uma composição química aceitável, como um material de  
enchimento para uma composição de poliolefinas, pode ser  
utilizado para produzir um complexo de catalisador metalo-  
ceno / alumoxano in situ como uma forma do processo de po-  
25 limerização. Por este motivo, a patente Americana 4431788  
descreve um processo para a produção de uma composição de  
poliolefinas com amido em que se faz reagir em primeiro lu-  
gar um trialquil alumínio com um amido de uma mistura con-  
tendo abaixo de 7% em peso, tratando-se depois com um (ci-  
30 clopentadienil) - alquil crónio, titânio, vanádio ou zir-  
cónio para formar um complexo de catalisador do tipo meta-  
loceno na superfície de amido. Uma olefina é depois poli-  
merizada à volta das partículas de amido para formar uma  
composição de livre curso de partículas de amido revesti-  
35 das com poliolefina. A patente Britânica 3240.382 descre-  
ve do mesmo modo um método para produzir uma composição de

14. SET. 1988

1  
  
  
5  
  
  
10  
  
  
15  
  
  
20  
  
  
25  
  
  
30  
  
  
35

poliolefinas cheias que utiliza o conteúdo de água do material de enchimento para produzir um complexo de catalisador do tipo metaloceno activo. O polímero é produzido na superfície do enchimento para revestir uniformemente as partículas de enchimento.

Seria desejável inventar um processo económico de acordo com o qual uma espécie de catalisador metaloceno/alumoxano pudesse ser produzido de modo seguro in situ no vaso de reacção de polimerização, a partir de uma composição precursora de catalisador de metaloceno é alquil alumínio, cujo processo estivesse livre dos perigos ou das limitações esperadas nos métodos até agora conhecidos para a produção desses tipos de catalisadores.

A presente invenção proporciona um processo para a preparação de polímeros de etileno, propileno e copolímeros de etileno e alfa-olefinas por polimerização na presença de um catalisador de polimerização activo de metaloceno/alumoxano que é preparado de modo seguro in situ no vaso de reacção de polimerização, submetendo uma composição precursora de metaloceno e alquil alumínio a uma corrente de alimentação de monómeros que contém água arrastada.

Segundo o processo desta invenção o complexo de catalisador activo pode ser preparado sob a forma de um catalisador homogéneo para polimerização em solução ou sob a forma de um catalisador heterogéneo num suporte de catalisador para utilização em polimerização de fase gasosa ou de mistura semilíquida. Quando se prepara sob a forma de um catalisador homogéneo, o processo compreende o fornecimento de um alquil alumínio e um metaloceno ao solvente de polimerização no vaso de polimerização em quantidades apropriadas para formar por exposição do alquil alumínio à água um catalisador de metaloceno/alumoxano da composição

1  
5  
10  
15  
desejada e, a seguir, o fornecimento ao vaso de reacção de polimerização de um monómero contendo vapor de água numa quantidade de cerca de 100 a cerca de 10000 ppm e de preferência 1000-8000 ppm para se obter o grau desejado de activação do catalisador. Num processo de polimerização contínua a água pode ser alimentada de modo contínuo com a alimentação de monómeros e o grau de actividade do catalisador controlado com a quantidade de água. Num processo contínuo a água é alimentada com a alimentação de monómeros até o catalisador obter a actividade desejada, geralmente a actividade máxima, e depois a água é retirada e apenas o monómero seco vai alimenta o reactor. A proporção molar de alquil alumínio, no complexo catalisador, para a água no monómero, para uma actividade catalítica apropriada é geralmente de cerca de 1a2, de preferência de cerca de 1,2 a 1,4 e ainda de preferência de cerca de 1,3.

20  
25  
30  
35  
Um catalisador heterogéneo é preparado em primeiro lugar por codeposição de quantidades necessárias de um alquil alumínio e um metaloceno da solução por absorção num material de suporte catalítico de área superficial elevada, tal como gel de sílica, e a seguir por exposição da composição precursora de catalisador suportado a uma corrente gasosa de fornecimento de monómeros contendo água arrastada em quantidades compreendidas entre cerca de 100 a cerca de 10000 ppm e de preferência 1000-8000 ppm para converter o alquil alumínio num alumoxano para a formação do complexo de catalisador activo. Quando o catalisador heterogéneo vai ser utilizado para polimerização de mistura semilíquida, o solvente para a codeposição técnica pode ser apropriado para a polimerização de mistura semilíquida. Nesse caso, o solvente não necessita de ser evacuado e a polimerização de mistura semilíquida pode ser iniciada por fornecimento ao vaso da reacção de uma corrente de alimentação de monómero contendo água arrastada.

~~SECRET~~ 14 SET. 1988

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

Quando o catalisador heterogéneo vai ser utilizado para a polimerização de fase gasosa, o solvente de codeposição é evacuado e o material de suporte catalítico contendo a composição precursora catalítica adsorvida é seco sob a forma de um pó de livre curso que pode então ser utilizado de acordo com técnicas de polimerização de fase gasosa padrão, com uma corrente de alimentação de monómeros contendo água arrastada que converte a composição precursora suportada num complexo de catalisador activo.

A presente invenção refere-se a um método para a preparação de sistemas catalíticos e a um processo catalítico para a polimerização de olefinas e particularmente etileno para polietilenos de elevado peso molecular tal como polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e polietileno de alta densidade (HDPE). Os polímeros são utilizados para a fabricação de artigos por moldagem por injeção e extrusão, termoformação, moldagem rotacional e processos análogos. Em particular, os polímeros preparados pelo método desta invenção são homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com alfa-olefina mais elevadas possuindo entre cerca de 3 a 10 átomos de carbono e de preferência entre 4 a 8 átomos de carbono. Exemplos de alfa olefinas mais elevadas são buteno-1, hexeno-1 e octeno-1.

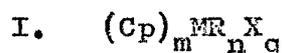
No processo da presente invenção, o etileno, quer isoladamente quer em conjunto com alfa-olefinas possuindo 3 ou mais átomos de carbono é polimerizado na presença de um sistema catalítico que compreende, pelo menos, um metalloceno e um alumoxano.

De acordo com esta invenção, pode-se também produzir copolímeros de olefinas, particularmente copolímeros de etileno e alfa-olefinas mais elevadas possuindo entre 3 a 18 átomos de carbono.

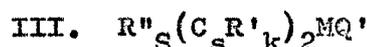
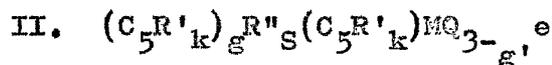
~~SECRET~~  
16/05/1988

1 O complexo catalítico activo preparado pelo processo  
desta invenção compreende um metaloceno e um alumoxano.  
Os alumoxanos são compostos poliméricos de alumínio que po-  
5 dem ser representados pela formula geral  $(R-Al-O)_y$  que se  
aceita ser um composto cíclico e  $R(R-Al-O)_y AlR_2$  que é um  
composto linear. Na fórmula geral "R" representa um grupo  
alquilo  $C_1-C_5$  tal como, por exemplo, metilo, etilo, propi-  
lo, butilo e pentilo e "Y" representa um número inteiro com-  
10 prendido entre 2 e 30. De preferência "R" representa um  
grupo metilo e "Y" é um número compreendido entre cerca de  
4 e 25, de preferência ainda entre 6 e 25. Geralmente, na  
preparação de alumoxanos de, por exemplo, trimetil alumínio  
e água, obtem-se a mistura de compostos cíclicos e lineares.

15 O metaloceno pode ser qualquer dos compostos de coor-  
denação organometálicos obtidos como um derivado de ciclo-  
pentadienil metal de transição. Os metalocenos que são efi-  
cazes para a preparação de um complexo catalítico activo de  
acordo com o processo desta invenção são os compostos mono,  
20 bi e tri-ciclopentadienil ou ciclopentadienil substituído  
metal e de preferência, compostos de bi-ciclopentadienil me-  
tal. Os metalocenos particularmente eficazes nesta inven-  
ção são representados pelas fórmulas gerais:



em que Cp é um anel de ciclopentadienilo, M é um metal de  
transição do grupo 4b ou 5b e de preferência um metal de  
30 transição do grupo 4b, R representa um grupo hidrocarbilo  
ou hidrocarboxi possuindo entre 1 e 20 átomos de carbono,  
X representa um átomo de halogéneo e m representa um número  
inteiro compreendido entre 1 e 3, n representa um número in-  
teiro compreendido entre 0 e 3 e q representa um número in-  
35 teiro entre 0 e 3.

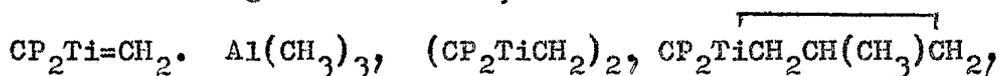


10 em que  $(C_5R'_k)$  representa um ciclopentadienilo ou ciclo-  
pentadienilo substituído, cada  $R'$  é igual ou diferente e  
representa hidrogênio ou um radical hidrocarbilo tal como  
radicais alquilo, alqueno, arilo, alquilarilo ou arilal-  
quilo contendo entre 1 e 20 átomos, um radical hidrocarbilo  
contendo silício ou um radical hidrocarbilo em que dois  
15 átomos de carbono são ligados em conjunto para formar um  
anel  $C_4-C_6$ ,  $R''$  representa um radical alqueno  $C_1-C_4$ , um  
radical dialquil germânio ou silício ou um radical alquil-  
fosfina ou radical amina estabelecendo ligação entre dois  
aneis  $(C_5R'_k)$ ,  $Q$  representa um radical hidrocarbilo tal  
como arilo, alquilo, alqueno, alquilarilo ou arilalquilo  
20 possuindo entre 1 a 20 átomos de carbono, radical hidrocar-  
boxi possuindo entre 1 a 20 átomos de carbono ou halogênio  
e pode ser igual ou diferente,  $Q'$  representa um radical  
alquilideno que possui entre 1 a 20 átomos de carbono,  $S$   
representa 0 ou 1,  $g$  representa 0, 1 ou 2; quando  $g$  repre-  
25 senta 0,  $S$  representa 0;  $K$  representa 4 quando  $S$  repre-  
senta 1 e  $K$  representa 5 quando  $S$  representa 0 e  $M$  tem o  
significado definido atrás.

30 Exemplos de radicais hidrocarbilo são os radicais me-  
tilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, iso-  
butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etil-he-  
xilo, fenilo e análogos. Exemplos de radicais alqueno  
são os radicais metileno, etileno, propileno e análogos.  
Exemplos de átomos de halogênio incluem o cloro, bromo e  
35 iodo e destes átomos prefere-se o átomo de cloro. Exemplos  
de radicais alquilideno são os radicais metilideno, etili-

1 deno e propilideno.

5 De entre os metallocenos os zirconocenos e os titanocenos são os preferidos. Exemplos ilustrativos mas não limitativos destes metallocenos que podem ser utilizados de modo eficaz de acordo com esta invenção, são monociclopentadienil titanocenos tal como, tricloreto de ciclopentadienil titânio; difenil bis (ciclopentadienil) titânio; o carbono representa pela fórmula  $C_{p2}Ti=CH_2$ .  $Al(CH_3)_2Cl$  e derivados deste reagente tal como,



15  $CP_2Ti=CHCH_2CH_2$ ,  $CP_2Ti=CH_2$ .  $AlR''''_2Cl$ , em que CP é um radical de ciclopentadienilo ou ciclopentadienilo substituído e R'''' representa um radical alquilo, arilo ou alquil-arilo possuindo entre 1 a 18 átomos de carbono; os compostos bis (Cp) Ti (IV) substituídos tais como bis (inderil) Ti difenil ou dicloreto, bis (metilciclopentadienil) Ti difenil ou di-haletos e outros complexos di-haletos; compostos dialquil, trialquil, tetra-alquil e penta-alquil ciclopentadienil titânio tais como bis (1,2-dimetilciclopentadienil) Ti difenil ou dicloreto, bis (1,2-dietilciclopentadienil) Ti difenil ou dicloreto e outros complexos di-haletos; complexos de ciclopentadieno com ligações entre silício, fosfina, amina ou carbono, tais como dimetil silil-diciclopentadienil titânio difenil ou diclororeto, metileno-diciclopentadienil titânio difenil ou dicloreto e outros complexos di-haletos e análogos.

30 Exemplos ilustrativos mas não limitativos dos zirconocenos que podem ser utilizados eficazmente de acordo com esta invenção são tricloreto de ciclopentadienil zircônio, tricloreto de pentametilciclopentadienil zircônio, difenil bis (ciclopentadienil) zircônio, dicloreto de bis (ciclo-

14. SET. 1968

1 pentadienil) zircônio, ciclopentadienos substituídos por  
alquilo, tais como dimetil bis (etil ciclopentadienil) zir-  
cônio, dimetil bis ( $\beta$ -fenilpropilciclopentadienil) zircó-  
nio, dimetil bis (metilciclopentadienil) zircônio e com-  
5 plexos di-haleto dos compostos anteriores; di-alquil, tri-  
-alquil, tetra-alquil e penta-alquil ciclopentadienos, tais  
como dimetil bis(pentametilciclopentadienil) zircônio, di-  
metil bis (1,2-dimetilciclopentadienil) zircônio, dimetilbis  
10 (1,3-dietilciclopentadienil) zircônio e complexos di-haleto  
dos compostos anteriores; complexos de ciclopentadieno  
com ligações a silício, fósforo e carbono tais como dime-  
til (dimetil-silildiciclopentadienil) zircônio ou di-hale-  
to, dimetil metilfosfina diciclopentadienil zircônio ou di-  
15 -haleto e dimetil metileno diciclopentadienil zircônio ou  
di-haleto, carbenos representados pela fórmula  $C_{p_2Z_r} = CH_2P(C_6H_5)_2CH_3$   
e derivados destes compostos tais como  $C_{p_2Z_r} CH_2CH(CH_3)CH_2$ .

20 O dicloreto de bis (ciclopentadienil) háfrio, dime-  
til bis (ciclopentadienil) háfrio, dicloreto de bis (ciclo-  
pentadienil) vanádio e análogos são exemplos ilustrativos  
de outros metallocenos.

25 Até agora o componente alumoxano do complexo catali-  
tico activo tem sido preparado separadamente, e a seguir  
adicionado ao metalloceno de modo a formar o complexo cata-  
lítico activo. Um processo até agora utilizado para pre-  
parar o alumoxano separadamente consiste em fazer contac-  
tar água na forma de um solvente misturado com uma solução  
30 de trialquil alumínio num solvente orgânico apropriado tal  
como benzeno ou hidrocarboneto alifático. Como se citou an-  
tes, este processo é utilizado com os perigos de fogo e ex-  
plosão necessitando da utilização de equipamento à prova de  
explosão e de condições de reacção controladas cuidadosa-  
35 mente. Num método alternativo até agora utilizado para a

14. SET. 1988

1  
5  
10  
produção separada de alumoxano, faz-se contactar um alquil  
alumínio com um sal hidratado tal como sulfato de cobre hi-  
dratado. O método compreende o tratamento de uma solução  
diluída de alquil alumínio em, por exemplo, tolueno, com  
sulfato de cobre penta-hidratado. Uma hidrólise lenta con-  
trolada do alquil alumínio para alumoxano deu origem a que  
se eliminasse substancialmente o perigo da explosão e do  
fogo com a desvantagem, no entanto, de se produzirem pro-  
dutos residuais perigosos que devem ser destruídos e dos  
quais se deve separar antes o alumoxano tornando o método  
apropriado para a utilização na produção de um complexo ca-  
talítico activo.

15  
Os processos até agora utilizados eram dispendiosos,  
demorados, potencialmente perigosos e não eram apropria-  
dos para a produção de espécies catalíticas activas a par-  
tir de uma composição de metaloceno e alquil alumínio in  
situ no vaso de reacção de polimerização.

20  
25  
30  
35  
De acordo com a presente invenção, um complexo cata-  
lítico activo é produzido in situ no vaso de reacção de  
polimerização a partir de uma composição precursora cata-  
lítica que compreende um metaloceno e um alquil alumínio.  
O alquil alumínio utilizado é de preferência um trialquil  
alumínio tal como trimetil alumínio ou trietil alumínio.  
De acordo com a presente invenção os componentes precu-  
ssores para um catalisador metaloceno / alumoxano, nomeada-  
mente um metaloceno e um alquil alumínio são carregados pa-  
ra o vaso de reacção de polimerização e produz-se um com-  
plexo catalítico activo in situ no vaso da reacção pela ex-  
posição do componente de alquil alumínio à água que é ar-  
rastada no monómero fornecido ao vaso de polimerização.  
O processo da invenção permite o controle preciso da velo-  
cidade de produção de alumoxano para o complexo catalíti-  
co activo e por consequência elimina os perigos da explo-  
são e do fogo inerentes à reacção de um alquil alumínio

1 com água como no método do solvente húmido. Além disso,  
o método da invenção permite a produção de produtos resi-  
5 duais perigosos que devem ser separados do complexo cata-  
lítico para evitar a contaminação do polímero e que devem  
ser destruídos como está inerente na produção de alumoxa-  
no por tratamento de um alquil alumínio com sal hidratado  
tal como sulfato de cálcio penta-hidratado. O processo  
10 da invenção produz um complexo catalítico activo necessá-  
rio para a reacção de polimerização de um modo muito mais  
económico visto que elimina a necessidade de adquirir ou pro-  
duzir separadamente alumoxano ou alternativamente produzir  
alumoxano pelos processos e com equipamento que são inde-  
pendentes do reactor de polimerização.

15 O complexo catalítico activo produzido pelo proces-  
so de "monómero húmido"- isto é, monómero que possui água  
arrastada - desta invenção pode ser produzido como um ca-  
talisador homogéneo para a polimerização e solução, ou co-  
mo um catalisador suportado heterogéneo para a polimeriza-  
20 ção de fase gasosa ou de mistura semilíquida. Em qualquer  
caso, a actividade catalítica é controlada pelo grau de  
oligomerização de alumoxano resultante da reacção entre o  
alquil alumínio no complexo catalítico e a água na alimen-  
tação do monómero húmido. Obtem-se uma avaliação apropri-  
25 da de oligomerização de alumoxano e por isso actividade ca-  
talítica apropriada com uma proporção molar de alquil alu-  
minio no complexo catalítico para a água na alimentação do  
monómero de cerca de 1 a 2. Um catalisador obtem-se mais  
activo quando a proporção molar de alquil alumínio para a  
30 água é de cerca de 1,2 a 1,4 e uma actividade catalítica  
óptima quando a proporção molar é de cerca de 1,3.

35 Produz-se um catalisador homogéneo por fornecimento  
ao solvente de polimerização contido num vaso de reacção  
de polimerização de um alquil alumínio e um metaloceno em  
quantidades apropriadas para formar, com a exposição do al-

14. SET. 1988

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35

quil alumínio à água, um complexo catalítico activo composto por metaloceno e alumoxano e composição precursora catalítica de activação para o complexo catalítico activo por fornecimento ao vaso de reacção de uma corrente de alimentação de monómero que contém vapor de água numa quantidade compreendida entre 100 e 1000 ppm e de preferência entre 1000-8000, numa proporção molar de alquil alumínio para água de cerca de 1 a 2, de preferência entre 1,2 a 1,4 e especialmente cerca de 1,3 para se atingir o grau desejado de oligomerização de alumoxano. Os solventes utilizados na preparação do sistema catalítico são hidrocarbonetos inertes, em particular um hidrocarboneto que é inerte relativamente ao sistema catalítico. Esses solventes são bem conhecidos e incluem, por exemplo, isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, ciclo-hexano, metil-ciclo-hexano, tolueno, xileno e análogos.

Alternativamente uma forma heterogénea suportada de complexo catalítico é produzida por fornecimento a um solvente contido num vaso da reacção de um material de suporte catalítico de área superficial elevada, e um alquil alumínio e um metaloceno em quantidades apropriadas para formar sob exposição do alquil alumínio à água um metaloceno activo e um complexo catalítico de alumoxano. O metaloceno e o alquil alumínio são codepositados no material de suporte catalítico por adsorção a partir da solução ou por evaporação do solvente a partir de uma mistura de suporte catalítico, metaloceno e alquil alumínio. Consequentemente, a composição precursora catalítica suportada é activada e utilizada num processo de polimerização de mistura semilíquida por fornecimento ao vaso de reacção de um monómero contendo vapor de água numa quantidade de cerca de 100 a 10000 ppm e de preferência 1000-8000ppm até o grau desejado de polimerização se atingir. Alternativamente, o solvente pode ser evacuado a partir do vaso e a composição

A handwritten signature in black ink is written over a rectangular stamp. The stamp contains the text "SET. 1980" in a bold, sans-serif font. The signature is slanted and appears to be "W. S. S. S."

1  
precursora catalítica suportada, seca até um pó de livre  
curso que pode depois ser utilizado num processo de poli-  
merização de fase gasosa por fornecimento ao reactor de  
5 fase gasosa de um monómero contendo vapor de água numa  
quantidade compreendida entre cerca de 100 e 10000 ppm e  
de preferência 1000-8000ppm. Se se desejar, a composição  
precursora catalítica suportada, seca, pode ser carregada  
para um solvente de polimerização para utilização numa po-  
10 limerização de mistura semilíquida e activada por forneci-  
mento ao vaso de reacção de um monómero contendo vapor de  
água numa quantidade compreendida entre cerca de 100 e  
10000 ppm e de preferência 1000-8000. A quantidade total  
de água deve ser suficiente para proporcionar uma propor-  
15 ção molar de alquil alumínio para a água de cerca de 1 a  
2, de preferência entre cerca de 1,2 a 1,4 e especialmente  
cerca de 1,3, para se atingir o grau desejado de oligomeri-  
zação de alumoxano.

20 Visto que os catalisadores de metalloceno/alumoxano  
têm a sua maior utilidade na produção de polietileno, po-  
lipropileno e polímeros de etileno com comonómeros de al-  
fa olefinas, o monómero para a alimentação do "monómero  
húmido" será de preferência etileno ou propileno e ainda  
25 melhor etileno. A quantidade necessária de água pode ser  
fornecida, de modo conveniente, à corrente de alimentação  
do monómero fazendo passar o monómero por um leito de sí-  
lica húmida antes da sua admissão ao vaso da reacção. O  
conteúdo de água da corrente de alimentação do monómero  
30 pode ser convenientemente controlado, controlando a quan-  
tidade de água adicionada ao leito de sílico e proporcio-  
nando uma corrente de separação para adicionar, quando ne-  
cessário, uma quantidade controlada de monómero seco à cor-  
rente de alimentação de monómero húmido que vai para o re-  
35 actor.

Por selecção apropriada do tipo e quantidades rela-

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35

tivas do metaloceno e do precursor catalítico de alquil alumínio, pode-se atingir pelo presente método o complexo catalítico activo particular desejado para qualquer aplicação particular. Por exemplo, concentrações mais elevadas de alumoxano no sistema catalítico dá origem geralmente a um produto polimérico de peso molecular mais elevado. Cosequentemente, quando se deseja produzir um polímero de peso molecular elevado, utiliza-se uma concentração mais elevada de alquil alumínio, relativa ao metaloceno, do que quando se deseja produzir um material de peso molecular mais baixo. A proporção de alumínio no alquil alumínio para o metal total no metaloceno pode estar compreendida entre cerca de 0,5 : 1 e 10000 : 1, e de preferência cerca de 5 : 1 a 1000 : 1, de maior preferência 5 : 1 a 100 : 1.

Como se descreveu no pedido co-pendente Nº.728.111 pedido em 29 de Abril de 1985, o peso molecular do produto polimérico pode ser controlado pela selecção judiciousa de substituintes no anel de ciclopentadienil e pela utilização de ligantes para o metaloceno. Além disso, o conteúdo de comonomero pode ser controlado pela selecção judiciousa do metaloceno. Por este motivo, pela selecção de componentes catalíticos é possível adaptar o produto polimérico relativamente ao peso molecular e densidade. Pode-se adaptar ainda as condições de reacção de polimerização dentro de uma gama larga de condições para a produção de polímeros que possuem propriedades particulares.

Nos exemplos seguintes, o indice de fusão (MI) e relação do indice de fusão (MIR) foram determinados de acordo com o teste ASTM D1238.

#### EXEMPLOS 1-4

Um autoclave de 2,2 litros equipado com um agitador de hélice em declive, um invólucro de água externo para controle de temperatura, um orificio de admissão do siste-



14. SET. 1988

1 ma e uma conduta de abertura e uma entrada regulada de etileno e nitrogénio foi seco e desoxigenado com um fluxo de azoto. 800 ml de hexano seco e desoxigenado e 50 ml de hexeno-1 foram introduzidos directamente no autoclave. 10 ml da solução trimetil alumínio/heptano (1,62 M) foram injectados no vaso por uma seringa através da entrada do septo, 3,0 mg de dicloreto de bis (n-butil ciclopentadienil) zircónio dissolvido em 3,0ml de tolueno foram injectados no vaso por seringa. A mistura no vaso foi agitada e aquecida até à temperatura desejada. A alimentação de etileno ao autoclave foi fornecida através de um tubo (3/8" OD x 6" de comprimento) cheio com grânulos de gel de sílica (Shell Silica Spheres S 980A, Shell Oil Company) que foi saturado com água. Ligou-se um densímetro a favor da corrente do leite de gel de sílica, para determinar o conteúdo de água na corrente de alimentação de etileno, ao autoclave. O autoclave foi pressurizado com o etileno húmido para a pressão total desejada e o fornecimento de etileno húmido ao autoclave continuou para manter uma pressão total constante. Como a polimerização continuou quando o fornecimento de etileno húmido ao autoclave foi conservado a uma pressão total constante, o consumo de etileno aumentou com o tempo. O perfil de consumo de etileno indica a velocidade à qual o catalisador foi activado quando a água foi introduzida no sistema pela corrente de alimentação de etileno.

25 O processo descrito atrás, foi realizado a temperaturas de reacção diferentes, pressões parciais do etileno diferentes e tempos de reacção diferentes com os resultados como se indicou no quadro a seguir. Em cada caso, o conteúdo de água da corrente de alimentação de etileno ao autoclave, como se determinou pelas leituras do densímetro, foi de 7,000 ppm de água.

*[Handwritten signature]*  
19. SET. 1988

1

QUADRO I

5

Exemplo Nº.	REACÇÃO			Rendimen to (Gramas)	MI (dg/min)	MIR
	Tempo (Min.)	Temp. (°C)	Pressão (psig)			
1	70	60	60	74	0.8	31.5
2	70	85	60	34	83.4	--
3	26	60	150	109	0.2	31.5
4	33	85	150	129	1.4	23.4

10

EXEMPLO 5-8

15

Repetiu-se o exemplo 1 utilizando-se uma coluna de crivo molecular (Tipo 4A, Union Carbide Corp., Linde Division) saturada de água para molhar a corrente de etileno e adicionaram-se 400 ml de solvente de hexano e 50 ml de comonomero de buteno-1, ao reactor.

20

O processo descrito atrás foi realizado a temperaturas de reacção diferentes, pressões parciais totais de etileno diferentes e tempos diferentes com os resultados indicados no quadro II a seguir. Em cada caso, o conteúdo de água da corrente de alimentação do etileno ao autoclave, foi de 4000 ppm.

25

30

35



~~14 SET 1988~~ 9

1 a pressão da alimentação de etileno húmido ao frasco foi regulada para e conservada a 5 psig durante o tempo que a polimerização continuou à temperatura ambiente.

5 Os resultados das reacções de polimerização são apresentadas no Quadro III a seguir.

10 QUADRO III

EXEMPLO	Quantidade de Solução Utilizada para catalisador	Tempo de Reacção (horas)	Rendimento do polímero (gramas)
9	15 ml	4	7,4
10	10 ml	2	5,6
11	5 ml	2	0,1

15  
20 A invenção foi descrita com referência às formas de realização preferidas. Desta descrição, um técnico da especialidade pode imaginar alterações que podiam ser feitas na invenção as quais não decorrem do âmbito e espírito da invenção como se descreveu atrás e se reivindica a seguir.

25  
30 O depósito do primeiro pedido para o invento acima descrito, foi efectuado nos Estados Unidos da América em 14 de Setembro de 1987 sob o Nº. 096.088

35 - R E I V I N D I C A Ç Õ E S -

1ª. - Processo para a preparação de polímeros de etileno, propileno e copolímeros de etileno e alfa olefinas, respectivamente, por polimerização do (s) monómero (s) num vaso de reacção na presença de um catalisador me-

 16 SET 1988

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

taloceno-alumoxano que é formado in situ no vaso de reação, caracterizado por:

(a) Fornecimento ao vaso de reação de alquilalumínio e metaloceno em quantidades apropriadas para formar em consequência da exposição do alquilalumínio à água um metaloceno-alumoxano composto de:

(1) um metaloceno da fórmula  $(C_p)_m M R_n X_q$  em que  $C_p$  representa um anel de ciclopentadienilo, M representa um metal de transição do grupo 4b ou 5b, R representa um grupo hidrocarbilo ou hidrocarboxi possuindo entre 1 a 20 átomos de carbono, X representa um átomo de halogéneo e m representa um número inteiro compreendido entre 1 a 3, n representa um número inteiro compreendido entre 0 e 3 e q representa um número inteiro compreendido entre 0 e 3;  $(C_5 R'_k)_g R''_s (C_5 R'_k) M Q_3$  ou  $R''_s (C_5 R'_k)_2 M Q'$  em que  $(C_5 R'_k)$  representa um ciclopentadienilo ou ciclopentadienilo substituído, cada R' é igual ou diferente e representa hidrogénio ou um radical hidrocarbilo contendo entre 1 a 20 átomos de carbono, um radical hidrocarbilo contendo silício ou um radical hidrocarbilo em que dois átomos de carbono são ligados em conjunto para formar um anel  $C_4-C_6$ , R'' representa um radical alquileno  $C_1-C_4$ , um grupo dialquil germanio ou silicone ou um radical alquilfosfina ou amina formando dois anéis  $(C_5 R'_k)$  Q representa um radical hidrocarbilo possuindo 1 a 20 átomos de carbono, um radical hidrocarboxi possuindo 1-20 átomos de carbono ou halogéneo e pode ser igual ou diferente, Q' repre-

14. SET. 1988

1  
  
  
5  
  
10  
  
15  
  
20  
  
25  
  
30  
  
35

senta um radical alquilideno possuindo entre 1 a 20 átomos de carbono, s representa 0 ou 1, g representa 0,1 ou 2, quando g representa 0, s representa 0; K representa 4 quando s representa 1 e k representa 5 quando s representa 0 e M representa o que se definiu atrás; e

(2) um alumoxano da fórmula  $(R-Al-O)_y$  para um alumoxano cíclico e  $R(R-Al-O-)_y AlR_2$  para um alumoxano linear em que "y" representa um número compreendido entre 2 e 30 e "R" representa um grupo alquilo  $C_{1-5}$ ; e

(b) fornecimento ao vaso de reacção com um monómero contendo água para uma concentração compreendida entre 100 e 10000 ppm e uma quantidade suficiente para proporcionar uma relação molar de alquilalumínio para água de 1 para 2.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por o triálquilalumínio e metaloceno serem fornecidos ao vaso da reacção como um depósito sobre um suporte de catalisador.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por a polimerização se realizar num solvente de polimerização como uma solução ou lama de pulverização ou na fase gasosa.

4ª. - Processo de acordo com quaisquer das reivindicações anteriores caracterizado por R da fórmula de um alumoxano representar um grupo metilo ou etilo e "y" representar um número compreendido entre 4 e 25 e/ou em que M da fórmula de metaloceno ser um metal de transição do grupo 4b.

16. SET. 1988

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

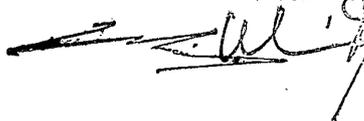
5ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores caracterizado por o monómero fornecido ao vaso da reacção conter vapor de água, numa concentração compreendida entre 1000 e 8000 ppm e/ou caracterizado por a relação molar estar compreendida entre 1,2 e 1,4 de preferência entre 1,25 e 1,35 por exemplo cerca de 1,3.

6ª. - Processo para a preparação de um catalisador metalloceno-alumoxano reactivo in situ, num vaso de reacção durante a polimerização em solução ou mistura de etileno e monómeros de alfa olefinas caracterizado por:

(a) fornecer ao vaso de reacção quantidades de tri-  
alquilalumínio e metalloceno suficiente para formar, como consequência de exposição do tri-  
alquil alumínio à água uma composição de metalloceno-alumoxano compreendendo:

(1) um metalloceno da fórmula  $(C_p)_m MR_n X_q$  em que Cp representa um anel ciclopentadienilo, M representa um metal de transição do grupo 4b ou 5b, R representa um grupo hidrocarbilo ou hidrocarbóxi possuindo entre 1 a 20 átomos de carbono, X representa um átomos de halogéneo e m representa um número inteiro compreendido entre 1 e 3, n representa um número inteiro compreendido entre 0 e 3 e q representa um número inteiro compreendido entre 0 e 3;

$(C_5R'_k)_g R''_s (C_5R'_k)MQ_{3-g'}$  ou  $R''_s (C_5R'_k)_2MQ'$  em que  $(C_5R'_k)$  representa um grupo ciclopentadienilo ou ciclopentadienilo substituído, cada R' é igual ou diferente e representa hidro-



1 gênio ou um radical hidrocarbilo contendo entre  
1 a 20 átomos de carbono, um radical hidrocarbilo  
contendo silício ou um radical hidrocarbilo em  
5 que dois átomos de carbono estão ligados em con-  
junto para formar um anel  $C_4-C_6$ ,  $R^*$  representa  
um radical alquilenos  $C_1-C_4$ , um radical dialquil  
germânio ou silicone ou um radical alquilfosfina  
ou amina formando dois anéis  $(C_5R'_k)$ ,  $Q$  represen-  
10 um radical hidrocarbilo possuindo 1 a 20 átomos  
de carbono, um radical hidrocarboxi possuindo 1  
a 20 átomos de carbono ou halogéneo e pode ser i-  
gual ou diferente,  $Q'$  representa um radical al-  
quilideno possuindo entre 1 a 20 átomos de carbo-  
15 no,  $s$  representa 0 ou 1,  $g$  representa 0, 1 ou 2;  
quando  $g$  representa 0,  $s$  representa 0;  $K$  repre-  
senta 4 quando  $s$  representa 1 e  $k$  representa 5  
quando  $s$  representa 0 e  $M$  tem o significado defi-  
nido atrás; e

20 (2) um alumoxano da fórmula  $(R-Al-O)_y$  para um alumo-  
xano cíclico e  $R(R-Al-O-)_yAlR_2$  para um alumoxano  
linear em que "y" representa um número compreen-  
dido entre 2 e 30 e  $R$  representa um grupo alquilo  
25  $C_{1-5}$ ; e

(b) fornecer ao vaso da reacção um monómero que con-  
tém uma quantidade de água compreendida entre 100  
e 10000 ppm para uma relação molar de trialquil  
alumínio para a água de 1 para 2 para converter o  
30 trialquilalumínio em alumoxano para a formação da  
composição de catalisador metalloceno-alumoxano.

35 7ª. - Processo para a preparação de polímeros de e-  
tileno, propileno e copolímeros de etileno e alfa olefinas  
respectivamente por polimerização do (s) monómero (s) num  
vaso de reacção na presença de uma composição de catali-

1 sador metaloceno-alumoxano que é activado in situ no vaso  
de reacção caracterizado por :

- 5 (a) fornecer ao vaso de reacção um alquil alumínio  
e um metaloceno em quantidades apropriadas para  
formar, como consequência da exposição do alquil  
alumínio à água um catalisador metaloceno-alumo-  
xano; e
- 10 (b) fornecer ao vaso da reacção um monómero contendo  
entre 100 a 10000 ppm de vapor de água numa re-  
lação molar de alquil alumínio para a água de 1  
para 2.

15 8ª. - Processo para a preparação de um catamizador  
metaloceno-alumoxano, in situ, num vaso de reacção durante  
a polimerização em solução ou mistura de monómeros de eti-  
leno e alfa olefinas caracterizado por:

- 20 (a) fornecer ao vaso de reacção quantidades de al-  
quil alumínio e metaloceno suficientes para for  
mar, como consequência da exposição do alquil a-  
lumínio à água, um catalisador metaloceno-alumo-  
xano; e
- 25 (b) fornecer ao vaso de reacção um monómero gasoso  
que contem entre 100 e 10000 ppm de água numa  
relação molar do alquil alumínio para o vapor  
de água no monómero de 1 para 2 para converter  
30 o alquil alumínio no alumoxano para formar a com  
posição de catalisador metaloceno-alumoxano.

Lisboa, 14. SET. 1988

35 Por EXXON CHEMICAL PATENTS, INC.

*Y.M.* O AGENTE OFICIAL