



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

(11) BR 112015011215-3 B1



(22) Data do Depósito: 26/11/2012

(45) Data de Concessão: 21/11/2018

(54) Título: CATALISADOR METALOCENO SUPORTADO EM SUPORTE HÍBRIDO, PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MESMO, PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE UM HOMOPOLÍMERO OU COPOLÍMERO DE ETILENO COM DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR AMPLA OU BIMODAL, USO DO CATALISADOR DE METALOCENO SUPORTADO E POLÍMERO DE ETILENO COM DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR AMPLA OU BIMODAL

(51) Int.Cl.: B01J 31/02; B01J 37/04; C08F 10/00; C08F 210/16.

(73) Titular(es): BRASKEM S.A.; UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) Inventor(es): RODRIGO BRAMBILLA; MARCIA SILVA LACERDA MIRANDA; JOÃO HENRIQUE ZIMNOCH DOS SANTOS; FERNANDO SILVEIRA.

(86) Pedido PCT: PCT BR2012000475 de 26/11/2012

(87) Publicação PCT: WO 2014/078919 de 30/05/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 15/05/2015

(57) Resumo: RESUMO Patente de Invenção: "CATALISADOR METALOCENO SUPORTADO EM SUPORTE HÍBRIDO, PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MESMO, PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE UM HOMOPOLÍMERO OU COPOLÍMERO DE ETILENO COM DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR AMPLA OU BIMODAL, USO DO CATALISADOR DE METALOCENO SUPORTADO E POLÍMERO DE ETILENO COM DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR AMPLA OU BIMODAL". A presente invenção refere-se a um catalisador metaloceno à base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica suportado sobre um suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos. Também é descrito um processo de suportação de metaloceno sobre o dito suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos. O catalisador metaloceno suportado da presente invenção apresenta como principal vantagem o fato de produzir um polímero de etileno com distribuição de massa molar ampla ou bimodal utilizando apenas um tipo de complexo metaloceno sobre o suporte. Como resultado, obtém-se uma melhor processabilidade da resina obtida e, portanto, uma potencial redução de custo de processamento.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**CATALISADOR METALOCENO SUPORTADO EM SUPORTE HÍBRIDO, PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MESMO, PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE UM HOMOPOLÍMERO OU COPOLÍMERO DE ETILENO COM DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR AMPLA OU BIMODAL, USO DO CATALISADOR DE METALOCENO SUPORTADO E POLÍMERO DE ETILENO COM DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR AMPLA OU BIMODAL**".

Campo técnico

[001] A presente invenção refere-se a um catalisador metalloceno à base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica suportado sobre um suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

[002] Também é descrito um processo de suportação de metalloceno sobre o dito suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

[003] O catalisador metalloceno suportado da presente invenção apresenta como principal vantagem o fato de produzir um polímero de etileno com distribuição de massa molar ampla ou bimodal utilizando apenas um tipo de complexo metalloceno sobre o suporte. Como resultado, obtém-se uma melhor processabilidade da resina obtida e, portanto, uma potencial redução de custo de processamento.

Descrição do estado da técnica

[004] Existem muitas pesquisas envolvendo o desenvolvimento de catalisadores metallocenos. Esses catalisadores, devido ao fato de possuírem um único centro ativo, permitem a produção de poliolefinas com propriedades diferenciadas em termos de massa molar, distribuição de massa molar, estereoregularidade e incorporação e distribuição de comonômero.

[005] Particularmente, os polímeros que possuem uma distribui-

ção estreita de massa molar, apresentam melhores propriedades físicas, tais como resistência ao impacto e ao "*environmental stress cracking*", bem como transparência de filme. No entanto, esses polímeros apresentam dificuldade de processamento devido à sua restrição na distribuição de massa molar.

[006] De maneira geral, uma ampla distribuição de massa molar proporciona uma maior fluidez do polímero no estado fundido, facilitando o processamento do mesmo.

[007] Deste modo, algumas estratégias para alargar a distribuição de massa molar de poliolefinas produzidas com o uso de catalisadores metallocenos têm sido desenvolvidas no estado da técnica. Dentre elas, podemos citar: (i) blendas de polímeros produzidos por dois catalisadores distintos, tal como descrito em US6649698 e US6787608; (ii) utilização de tecnologia multirreator, conforme descrito em WO073364A1; US6566450; US7488790 e WO/2005/005493; (iii) combinação de dois metallocenos não suportados na polimerização de olefinas conforme mencionado em US0234547A1 e US20110257348A1; e (iv) polimerização de olefinas utilizando um catalisador preparado pela imobilização de dois metallocenos distintos ou de um metalloceno e um não metalloceno em um mesmo suporte conforme, por exemplo, US7129302B2; US7312283B2; US6943134B2; US0183631A1; US5525678A; US7199072B2; US6686306B2 e US6001766A.

[008] A utilização de sistemas catalíticos para a polimerização de olefinas compreendendo catalisadores metallocenos suportados compreendendo suportes inorgânicos é extensivamente descrita pela literatura (Hlatky, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1347-1376; Severn *et alli*, *Chem Rev.* 105 (2005) 4073-4147).

[009] Conforme pode ser visto do estado da técnica, a sílica tem sido o suporte inorgânico mais empregado no desenvolvimento de catalisadores metallocenos suportados. A superfície e reatividade dos

grupos funcionais da sílica (silanóis isolados, silanóis vicinais e geminais, e siloxano) são bem conhecidas. Sua obtenção envolve rotas bem conhecidas, dentre elas, a precipitação (sílicas precipitadas) e resultantes de reações de hidrólise e condensação (sílicas xerogéis, aerogéis, hidrogéis). Vide, por exemplo, US 1970/3505785; US1971/3855172; DE1972/2224061; US1974/3668088; DE1975/2505191; US1975/3922393; DE1977/2719244; DE1976/2628975; US1979/4179431; EP1980/0018866; DE1986/3518738; DE1989/0341383; EP1989/0335195A2; US 1992/5118727 e US 1998/5723181.

[0010] Diversas rotas de preparação de catalisadores metalocenos suportados vêm sendo descritas na literatura e podem ser classificadas em:

[0011] imobilização direta sobre sílica tal como descrito em Dos Santos et alli, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 3529; Dos Santos et alli, *J. Mol. Catal A*; 139 (1999) 199; Dos Santos et alli, *Macromol. Chem. Phys.* 200 (1999) 751);

[0012] imobilização sobre sílica funcionalizada com metilaluminoxana (aqui referida como MAO) ou com outros tipos de cocatalisadores, como, por exemplo, US1989/4808561; US1989/4871705; US1990/4912075; US1990/4914253; US1990/4925821; US1990/4935397; US1990/4925217; US1990/4921825; US1991/5026797; US1991/5006500; US1992/5086025; US1993/5328892; WO1994/26793; US1995/5462999; WO1996/04318; US1995/5468702; EU1997/849286; WO1997/42228; US1997/5629253; US1997/5661098; EU1998/922717; EU1998/856525; US1998/5712353; US1998/5739368; US1998/5763543; US1998/5719241; EU1999/989139; US1999/5968864; EU2000/1038855; US2000/6034024; WO2001/12684; WO2001/40323; US2001/6214953; EU2001/1167393; US2001/0051587; US2001/0053833; EU2002/1231225; US2002/40549; US2002/0107137; US2003/236365 e WO2004/055070;

[0013] (iii) síntese do metaloceno *in situ* sobre o suporte conforme

descrito em JP1990/0485306; US1996/5504408; US1998/5739226; US2002/6399531; e US2002/326005;

[0014] imobilização sobre sílica híbrida tal como descrito em: Dos Santos *et alli*, *Appl. Catal. A: Chemical* 220 (2001) 287-392; Dos Santos *et alli*, *Polymer* 42 (2001) 4517-4525; Dos Santos *et alli*, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 158 (2002) 541-557;e

[0015] imobilização sobre sílicas modificadas com espaçadores conforme, por exemplo, US1995/5397757; US1995/257788 e US1997/5639835.

[0016] A rota (i) consiste na reação entre os grupos silanóis da sílica e o grupo abandonador do metaloceno (cloreto ou hidreto) na presença de um solvente orgânico. A rota (ii) compreende essencialmente o pré-contato do suporte com MAO ou outros alquilalumínios, seguido da imobilização do metaloceno. Na rota (iii), os grupos silanóis da superfície da sílica são reagidos com compostos do tipo MCl_4 ($M=Ti, Zr$) e posteriormente com íons indenila ou ciclopentadienila ou os grupos silanóis da superfície da sílica são reagidos organossilanos dotados de ligantes do tipo ciclopentadieno ou indeno, que por desprotonação geram íons aromáticos passíveis de serem metalados com reagentes do tipo MCl_4 ($M=Ti, Zr$). Rotas de imobilização sobre sílicas híbridas (rota iv) consistem na obtenção de uma sílica contendo grupos orgânicos na superfície, obtida pelo método sol-gel, seguida de metalação. Essa rota difere da anterior pelo fato de que na rota (iii), a sílica empregada é comercial, previamente sintetizada, enquanto que nessa rota, a sílica é sintetizada já contendo os ligantes orgânicos (sílicas híbridas). A rota (iv) difere da presente invenção pelo fato de a sílica híbrida não conter grupos orgânicos alifáticos e, portanto, não gerar um catalisador capaz de produzir polietilenos bimodais ou com ampla distribuição de massa molar. Finalmente, na última rota, os sítios catalíticos são gerados ou afastados da superfície (espaçadores verticais) ou entre si (espaçado-

res horizontais). Em ambos os casos o objetivo é aumentar a atividade catalítica desses catalisadores metallocenos suportados.

[0017] Na literatura aberta, exemplos dessas cinco rotas encontram-se comentadas nas revisões bibliográficas de Hlatky (*Chem. Rev.* 100 (2000) 1347-1376) e de Severn *et alli* (*Chem Rev.* 105 (2005) 4073-4147). Exemplos dessas metodologias podem ser encontrados também nos documentos WO 2006/131704; WO 2006/131703; JP 2006/233208; US 2006/135351; US 2006/089470; JP 2006/233208; US 2001/6239060 e EP 2000/1038885.

[0018] A maioria dos documentos de patentes que utilizam sílica quimicamente modificada emprega algum tipo de sílica comercial e modificam-na por reações de "grafting" (enxerto) ou de impregnação.

[0019] O WO 2006/131704 descreve a preparação de um catalisador suportado no qual, após pré-contato do cocatalisador e catalisador (compostos de metais de transição, em particular metallocenos), em razão molar inferior a 10:1, a mistura é colocada em contato com suporte poroso, seguido de remoção do solvente (método de impregnação). O método de preparação é simples, sem implicar em perda de atividade. O mesmo ocorre na US 2006/089470, na qual um catalisador metalloceno homogêneo e uma combinação de alquilaluminóxano e alquilalumínio são suportados sobre sílica, de tamanho médio 540 µm. Catalisador metalloceno e cocatalisador (aluminóxano ou alquilalumínio) são também pré-contactados antes de serem imobilizados sobre sílica esferoidal (5-40 µm) segundo a patente EP 2000/1038885. Nesse caso, 50% do componente catalítico encontra-se imobilizado no interior dos poros do suporte, o que garante a produção de um produto dotado de poucas imperfeições de gel.

[0020] No WO 2006/131703, o suporte poroso é pré-tratado com um agente desidratante e com um composto hidroxilado. O suporte resultante é então reagido com o catalisador (composto de metal de

transição, como metaloceno, por exemplo) e cocatalisador. O catalisador suportado resultante é dotado de atividade catalítica incrementada. No documento JP 2006/233208, o suporte também é pré-tratado, mas no caso com compostos aluminoxanos, como MAO, seguido de reação com metaloceno. Nesse caso, parte de suporte é reagido com um ansa-metaloceno e parte com um ansa-fluorenilmetaloceno. Em ambos os casos, os metalocenos são individualmente tratados com triisobutilalumínio (aqui referida como TIBA) e com 1-hexeno. O sistema catalítico final é constituído da combinação dos dois metalocenos suportados e é ativo para copolimerização de etileno e 1-hexeno. Na US 2001/6239060, a sílica, após tratamento ácido (HCl) e tratamento térmico (110 e 800°C), é funcionalizada previamente com alquilalumínio e posteriormente contatada com mistura metaloceno-aluminoxano. No WO 2002/038637, o processo de preparação do catalisador metalocênico suportado se dá pela reação sucessiva da sílica com alquilalumínio comum, e com derivados de borato, seguido da adição de um ansa-metaloceno. O catalisador final, ativo na copolimerização de etileno e/ou propileno com alfa-olefinas garante um conteúdo elevado de comonômero incorporado. Organoalumínios do tipo Et_2AlH e $\text{Et}_2\text{Al}(\text{OEt})$ foram propostos como agentes de modificação da sílica no documento WO 2003/053578. A sílica resultante serviu de suporte para imobilização de metaloceno. O sistema resultante apresentou um aumento de atividade catalítica, atribuída à presença adicional de cocatalisadores sobre a superfície da sílica.

[0021] A JP 2003/170058 descreve a preparação de um suporte na qual sílica comercial pré-modificada com alquilalumínio comuns e com compostos com grupos eletroatrativos, tais como 3,4,5-trifluorofenol. A sílica modificada é empregada na copolimerização de olefinas como componente do sistema catalítico constituído de um metaloceno e alquilalumínio comum. Não se trata aqui da preparação do

catalisador final suportado, mas de uma imobilização *in situ*, na qual o eventual processo de heterogeneização ocorre *in situ*, dentro do reator de polimerização.

[0022] A JP 2006/274161 ensina a preparação de catalisadores suportados ativos, para a copolimerização de olefinas, capazes de polimerizar etileno e 1-buteno na presença de alquilalumínios comuns e de produzir copolímeros com ramificações curtas e distribuição de massa molar (aqui referida como DPM) de 6,8. Tais catalisadores utilizam sílica funcionalizada com compostos organometálicos com metais dos grupos 1 e 2, como por exemplo Et_2Zn , que posteriormente é tratada em diversas etapas com solventes orgânicos, doadores de elétrons, água, antes da imobilização de um ansa-metaloceno.

[0023] A US 2006/135351 descreve a preparação do catalisador suportado, onde o metaloceno possui um grupo funcional que facilita e conduz a uma ligação forte com a superfície da sílica, usada como suporte, minimizando processos de lixiviação. De acordo com a descrição técnica deste documento, a polimerização procede sem "fouling" no reator, tanto em processos em borra como em fase gasosa, e a morfologia e densidade do polímero produzido são muito melhor definidas.

[0024] Bases de Lewis, como pentafluorofenol, foram também utilizados na modificação de sílica. A imobilização de metalocenos e compostos organometálicos, como cromoceno, sobre o mesmo suporte (sílica), modificado com bases de Lewis e alquilalumínio geram catalisadores ativos na copolimerização de etileno e 1-hexeno, com DPM de 10,9.

[0025] O WO 2004/018523 descreve um processo de preparação de catalisador metaloceno suportado no qual o suporte (sílica) é sintetizado por um processo sol-gel não hidrolítico através da condensação de um silano contendo ligantes aniônico, de um silano halogenado (ou

siloxano) e um alcoxissilano. A sílica híbrida gerada é posteriormente é submetida a uma reação de metalação e o catalisador resultante é ativo, em presença de cocatalisador, em processos de polimerização de olefinas, em fase gasosa.

[0026] Conforme pode ser observado da técnica, não é descrito nem esperado que a imobilização de um único complexo metalloceno em um suporte à base de sílica resulte em um polietileno com distribuição de massa molar ampla ou bimodal. Ademais, a utilização de sílica híbrida dotada de grupos orgânicos alifáticos, preparada através do processo sol-gel, como suporte para metalloceno também não foi relatada na literatura.

[0027] Sendo assim, a presente invenção se refere a catalisadores de metallocenos à base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica, suportados em suporte híbrido para a produção de homopolímeros ou copolímeros de etileno com alfa-olefinas com distribuição de massa molar ampla ou bimodal.

[0028] Também é descrito um processo de preparação de catalisadores de metallocenos suportados em um suporte catalítico híbrido e um processo para produção de homopolímeros ou copolímeros de etileno com alfa-olefinas com distribuição de massa molar ampla ou bimodal.

[0029] O catalisador metalloceno suportado da presente invenção apresenta como principal vantagem o fato de produzir um polímero de etileno com distribuição de massa molar ampla ou bimodal utilizando apenas um tipo de complexo metalloceno sobre o suporte. Como resultado, obtém-se uma melhor processabilidade da resina obtida e, portanto, uma potencial redução de custo de processamento.

Objetivos da invenção

[0030] A presente invenção provê um catalisador metalloceno à base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica su-

portado sobre um suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

[0031] Também é descrito um processo de suportaçãõ de metaloceno sobre o dito suporte híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

[0032] A presente invençãõ também se refere a um suporte catalítico híbrido contendo grupos orgânicos alifáticos e ao seu processo de preparaçãõ, por meio de uma rota sol-gel hidrolítica.

[0033] Por fim, a presente invençãõ se refere a um processo para produzir homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com alfa-olefinas com distribuiçãõ de massa molar ampla ou bimodal.

[0034] O catalisador metaloceno suportado da presente invençãõ apresenta como principal vantagem o fato de produzir um polímero de etileno com distribuiçãõ de massa molar ampla ou bimodal utilizando apenas um tipo de complexo metaloceno sobre o suporte. Como resultado, obtém-se uma melhor processabilidade da resina obtida e, portanto, uma potencial reduçãõ de custo de processamento.

Breve descriçãõ da invençãõ

[0035] A presente invençãõ se refere a um catalisador metaloceno à base de metal de transiçãõ dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica suportado sobre o suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

[0036] Um processo de suportaçãõ de metaloceno sobre o suporte catalítico híbrido e um processo de homopolimerizaçãõ de etileno ou copolimerizaçãõ de etileno com alfa-olefinas com distribuiçãõ de massa molar ampla ou bimodal também é descrito.

[0037] O catalisador metaloceno suportado em um suporte catalítico híbrido da invençãõ compreende:

[0038] (I) pelo menos um metaloceno derivado de um composto de fórmula 1:



[0039] onde,

[0040] M é um metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica;

[0041] Q, os quais podem ser iguais ou diferentes, compreende: radical halogênio, radical arila, radical alquila contendo entre 1 e 5 átomos de carbono ou radical alcóxi contendo entre 1 e 5 átomos de carbono; e

[0042] L é um ligante selecionado dentre: ciclopentadienil, indenil ou fluorenil, substituído ou não por hidrogênio, alquila, cicloalquila, arila, alquenila, alquilarila, arilalquila ou arilalquenila, ligados ao metal de transição por ligação.

[0043] (II) um suporte catalítico híbrido dotado de pelo menos um componente inorgânico e grupos orgânicos alifáticos.

[0044] Preferencialmente, o catalisador metalloceno suportado compreende pelo menos um reagente organometálico contendo um metal selecionado dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica.

[0045] O processo de obtenção de catalisadores metalloceno suportados a base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica da presente invenção, compreende

[0046] a. Preparar o suporte híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos;

[0047] b. Reagir o suporte híbrido obtido na etapa (a) com um reagente organometálico;

[0048] c. Reagir o produto obtido na etapa (b) com o metalloceno.

[0049] Em uma concretização preferencial, o suporte catalítico híbrido é preparado conforme as seguintes etapas:

[0050] i) Preparação de uma solução aquosa de uma base diluída em álcool;

[0051] ii) Adição de uma solução de tetra-alquilortossilicato so-

bre a solução obtida em (i);

[0052] iii) Reação de uma solução de trialcóxido-organossilano com a solução obtida em (ii);

[0053] iv) Remoção do solvente do produto da reação obtida em (iii).

[0054] Preferencialmente, o suporte catalítico híbrido é impregnado com uma solução de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte.

[0055] Em uma concretização preferencial, o suporte híbrido obtido após a impregnação reage com uma solução de metaloceno a base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica em um solvente orgânico inerte. Após dita reação, o catalisador suportado é lavado e o solvente é removido.

Descrição breve das figuras

[0056] Figura 1- Imagem de microscopia eletrônica de varredura do suporte híbrido obtido no Exemplo 1.

[0057] Figura 2- Imagem de microscopia eletrônica de varredura do suporte híbrido obtido no Exemplo 3.

[0058] Figura 3- Imagem de microscopia eletrônica de varredura do suporte híbrido obtido no Exemplo 4.

[0059] Figura 4- Imagem de microscopia eletrônica de varredura do suporte híbrido obtido no Exemplo 5.

[0060] Figura 5- Imagem de microscopia eletrônica de varredura do suporte híbrido obtido no Exemplo 6.

[0061] Figura 6- Curva de GPC para o polietileno preparado com o catalisador obtido no Exemplo 8.

[0062] Figura 7- Curva de GPC para o polietileno preparado com o catalisador obtido no Exemplo 9.

[0063] Figura 8- Curva de GPC para o polietileno preparado com o catalisador obtido no Exemplo 7 (Comparativo).

Descrição detalhada da invenção

[0064] Para melhor compreensão dos termos a serem mencionados no presente relatório, considera-se as seguintes abreviações e esclarecimentos:

[0065] Suporte híbrido: material constituído por um componente inorgânico e por pelo menos um componente orgânico.

[0066] TEOS: tetraetoxissilano

[0067] Teor de C: percentagem total, em massa, de carbono no suporte catalítico híbrido, determinada por CHN em um analisador CHN modelo 2400 fabricado pela Perkin Elmer.

[0068] Teor de Zr: percentagem total, em massa, de zircônio no catalisador metalloceno suportado determinada por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) em um implantador iônico 500 kV HVEE.

[0069] Teor de Al: percentagem total, em massa, de alumínio no catalisador metalloceno suportado determinada por SEM-EDX em um microscópio eletrônico de varredura com espectrômetro de energia dispersiva de raios X modelo JSM 5800 fabricado pela JEOL.

[0070] TEAL: trietilalumínio

[0071] L_2MX_2 : complexo metallocênico

[0072] Al/SiO₂: razão, em percentual em peso, de alumínio sobre sílica determinada por SEM-EDX em um microscópio eletrônico de varredura com espectrômetro de energia dispersiva de raios X modelo JSM 5800 fabricado pela JEOL.

[0073] M/SiO₂: razão em percentual em peso de metal de transição pertencente ao grupo 4 ou 5 da tabela periódica sobre sílica determinada por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford.(RBS) em um implantador iônico 500 kV HVEE. Al/M: razão molar entre alumínio do cocatalisador e metal de transição do complexo suportado pertencente ao grupo 4 ou 5 da tabela periódica.

[0074] Atividade catalítica: representa o rendimento em quilogramas (kg) de polímero produzido por mol de metal de transição pertencente ao grupo 4 ou 5 da tabela periódica, presente no catalisador e por hora de reação.

[0075] T_m : representa a medida da temperatura de fusão, em °C, do polímero determinada por Calorimetria Diferencial de Varredura efetuada em um analisador DSC 2920 fabricado pela TA instruments.

[0076] GPC: Cromatografia de permeação em gel.

[0077] M_w : representa massa molar ponderal média dos polímeros determinada por GPC efetuado em um equipamento GPCV 2000 fabricado pela Waters.

[0078] M_w/M_n : representa a distribuição de massa molar determinado a partir da curva de GPC efetuado em um equipamento GPCV 2000 Waters.

[0079] O suporte catalítico híbrido da presente invenção é constituído de um componente inorgânico, preferencialmente sílica, e de um componente orgânico. O dito componente orgânico é constituído de hidrocarbonetos alifáticos (ou grupos orgânicos alifáticos) com cadeia contendo de 1 a 40 átomos de carbono ligados covalentemente ao componente inorgânico. Preferencialmente, os hidrocarbonetos alifáticos utilizados na presente invenção contêm de 8 a 22 átomos de carbono.

[0080] O suporte catalítico híbrido da presente invenção apresenta grupos orgânicos alifáticos homogeneamente dispersos em nível molecular, tanto na superfície como no interior do componente inorgânico.

[0081] O suporte catalítico híbrido da presente invenção é preferencialmente obtido por meio da rota sol-gel. A rota sol-gel descrita na presente invenção, se refere a uma rota hidrolítica em meio básico, em que a base atua como um catalisador da reação sol-gel. Esta base acelera as reações de hidrólise e condensação dos reagentes presen-

tes na referida reação.

[0082] O suporte catalítico híbrido da presente invenção possui, preferencialmente, morfologia esférica e lamelar e é dotado de grupos orgânicos alifáticos.

[0083] Em uma concretização preferencial, o processo de preparação do suporte catalítico híbrido compreende as seguintes etapas:

[0084] i) Diluir uma solução aquosa de uma base em um álcool;

[0085] ii) Adicionar uma solução alcóolica de tetra-alquilortossilicato sobre a solução obtida em na etapa (i);

[0086] iii) Reagir uma solução de trialcóxido-organossilano com a solução obtida na etapa (ii); e

[0087] iv) Remover o solvente que está presente no produto da reação obtido na etapa (iii).

[0088] Conforme a etapa (i) do processo de preparação do suporte catalítico da presente invenção, uma solução aquosa de uma base com concentrações na faixa de 0,1 a 5 mol/L é diluída em um álcool.

[0089] O fator de diluição (solução aquosa de uma base/ álcool) está na faixa de 10 a 300. Preferencialmente, utiliza-se o fator de diluição de 100.

[0090] As bases que podem ser utilizadas na etapa (i) de preparação do suporte catalítico híbrido são selecionadas dentre hidróxidos do grupo I e II, aminas alifáticas e aromáticas, hidróxido de amônio e/ou mistura dos mesmos. Utiliza-se preferencialmente o hidróxido de amônio. O pH da solução básica situa-se na faixa de 8 a 14.

[0091] Os álcoois que podem ser utilizados na etapa (i) de preparação do suporte catalítico híbrido são selecionados dentre: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol e/ou misturas dos mesmos. Preferencialmente, utiliza-se o etanol.

[0092] A solução aquosa básica e o álcool são submetidos à agi-

tação, cuja velocidade de agitação compreende entre 50 rpm e 40.000 rpm.

[0093] Na etapa (ii) do processo de preparação do suporte catalítico híbrido, ocorre a adição de uma solução alcoólica de tetraalquilortossilicato sobre a solução obtida em (i).

[0094] Os álcoois utilizados na etapa (ii) compreendem: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol e/ou misturas dos mesmos.

[0095] Exemplos não limitantes dos tetra-alquilortossilicatos que são usados na presente invenção incluem: tetrametilortossilicato (TMOS), tetraetilortossilicato (TEOS), tetrapropilortossilicato (TPOS), tetrabutilortossilicato (TBOS) e/ou misturas dos mesmos. Preferencialmente deve ser utilizado o TEOS.

[0096] A velocidade de agitação da mistura obtida na etapa (ii) é mantida entre 50 e 40.000 rpm.

[0097] O tempo de reação desta mistura está compreendido entre 0,1 e 24 h. Utiliza-se preferencialmente 2 h. Esta etapa de mistura e agitação pode ser também realizada simultaneamente à etapa (iii).

[0098] A etapa (iii) do processo de preparação do suporte catalítico híbrido compreende a reação de um trialcóxido-organossilano com a solução obtida na etapa (ii).

[0099] O trialcóxido-organossilano possui cadeia carbônica entre 1 a 40 átomos de carbono. Preferencialmente é utilizado um trialcóxido-organossilano com 8 a 22 átomos de carbono.

[00100] O grupamento alcóxido do dito reagente deve possuir de 1 a 4 átomos de carbono. Preferencialmente é utilizado grupamento alcóxido com 1 átomo de carbono.

[00101] Exemplos não limitantes dos trialcóxido-organossilanos que são usados na presente invenção incluem: hexadeciltrimetoxissilano (HDS), heptadeciltrimetoxissilano (HPDS), octadeciltrimetoxissilano

(ODS), hexadeciltriétoxissilano (HDES), heptadeciltriétoxissilano (HPDES), octadeciltriétoxissilano (ODES) e/ou mistura dos mesmos. Preferencialmente utiliza-se o ODS.

[00102] A proporção molar de trialcóxido-organossilano:tetra-alquilortossilicato situa-se na faixa de 1:0 a 1:100, sendo preferencialmente entre 1:1 e 1:60.

[00103] A adição do trialcóxido-organossilano à solução obtida em (ii) pode ser feita concomitantemente ou em até 24 h após a adição do tetra-alquilortossilicato. Preferencialmente, a adição de trialcóxido-organossilano é realizada 2 h após a adição do tetra-alquilortossilicato. A reação é mantida por um tempo adicional na faixa de 0,1 a 48 h, preferencialmente 2 h.

[00104] A velocidade de agitação durante a reação deve ser mantida entre 50 e 40.000 rpm. Preferencialmente é utilizada uma velocidade de agitação de 150 rpm. Esta etapa pode ser realizada simultaneamente à etapa (ii).

[00105] Na etapa (iv) do processo de preparação do suporte catalítico híbrido, é realizada a remoção do solvente que está presente no produto da reação obtida em (iii).

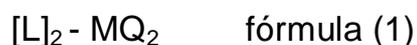
[00106] A remoção do solvente pode ser realizada por evaporação à temperatura ambiente, filtração, centrifugação ou à pressão reduzida. É utilizada preferencialmente pressão reduzida em um tempo de 1 a 24 h.

[00107] Os teores de grupos orgânicos alifáticos, medido através dos teores de C, dos suportes híbridos catalíticos, obtidos no processo acima descrito, são compreendidos entre 0,5 e 80 %. A quantidade de grupos orgânicos alifáticos nos suportes híbridos catalíticos influencia a Mw/Mn dos polímeros de etileno.

[00108] O catalisador metalloceno suportado em um suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos da invenção, compre-

ende:

[00109] (I) pelo menos um metalloceno derivado de um composto de fórmula 1:



[00110] onde,

[00111] M é um metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica;

[00112] Q, os quais podem ser iguais ou diferentes, compreende: radical halogênio, radical arila, radical alquila contendo entre 1 e 5 átomos de carbono ou radical alcóxi contendo entre 1 e 5 átomos de carbono; e

[00113] L é um ligante selecionado dentre: ciclopentadienil, indenil ou fluorenil, substituído ou não por hidrogênio, alquila, cicloalquila, arila, alquenila, alquilarila, arilalquila ou arilalquenila, ligados ao metal de transição por ligação.

[00114] (II) um suporte catalítico híbrido dotado de pelo menos um componente inorgânico e grupos orgânicos alifáticos.

[00115] Preferencialmente, o catalisador metalloceno suportado compreende pelo menos um reagente organometálico contendo um metal selecionado dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica. Mais preferencialmente, no processo de preparação dos catalisadores metallocenos, é realizada a impregnação do suporte híbrido obtido na etapa anterior (iv), com uma solução de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte.

[00116] Os compostos organometálicos que podem ser utilizados na etapa de impregnação do suporte híbrido são selecionados dentre: trimetilalumínio (TMAL), trietilalumínio (TEAL), tri-isobutilalumínio (TI-BAL), tri-n-hexilalumínio (TNHAL), tri-n-octilalumínio (TNOAL), cloreto de dimetilalumínio (DMAC), dicloreto de metilalumínio (MADC), cloreto de dietilalumínio (DEAC), dicloreto de etilalumínio (EADC), cloreto de

di-isobutilalumínio (DIBAC), dicloreto de isobutilalumínio (MONIBAC), butil etilmagnésio (BEM), butil octilmagnésio (BOMAG), cloreto de metilmagnésio, cloreto de etilmagnésio e/ou mistura dos mesmos. Estes compostos podem ser usados na forma concentrada ou dissolvida. Em uma concretização preferencial, utilizam-se compostos dissolvidos em um solvente orgânico do tipo hidrocarboneto alifático.

[00117] Ao se utilizar mais de um composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica na etapa de impregnação do suporte híbrido, os diferentes compostos podem ser alimentados na mesma solução ou em soluções individuais, ao mesmo tempo ou em adições subsequentes.

[00118] Exemplos não limitantes de solventes orgânicos inertes que podem ser utilizados para a solubilização do composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica são selecionados dentre: tolueno, ciclo-hexano, n-hexano, n-heptano e n-octano e/ou suas misturas.

[00119] Na etapa de impregnação do suporte catalítico híbrido utiliza-se quantidade suficiente de solvente para suspender o material.

[00120] A quantidade de composto organometálico dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica que pode ser utilizada está compreendida entre 1 e 60% em massa de metal em relação a massa de suporte catalítico híbrido. Preferencialmente deve ser usada uma quantidade compreendida entre 5 e 30% de metal.

[00121] O tempo de reação da etapa de impregnação do suporte híbrido deve ficar na faixa de 0,1 h a 24 h, preferencialmente entre 0,5 h e 3 h e a temperatura de reação está compreendida entre -10°C e 80°C, preferencialmente entre 0 e 30 °C.

[00122] Após a impregnação, o suporte catalítico híbrido obtido reage com uma solução de metalloceno a base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica em um solvente orgânico inerte.

[00123] O metalloceno é derivado de um composto de fórmula 1:

$[L]_2 - MQ_2$ fórmula (1)

[00124] onde,

[00125] M é um metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica;

[00126] Q, os quais podem ser iguais ou diferentes, compreende: radical halogênio, radical arila, radical alquila contendo entre 1 e 5 átomos de carbono ou radical alcóxi contendo entre 1 e 5 átomos de carbono; e

[00127] L é um ligante do tipo ciclopentadienil, indenil ou fluorenil, substituído ou não por hidrogênio, alquila, cicloalquila, arila, alquenila, alquilarila, arilalquila ou arilalquenila, ligados ao metal de transição por ligação.

[00128] Exemplos representativos, mas não limitantes, de compostos tendo a fórmula 1 incluem: Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , Cp_2HfCl_2 , Cp_2VCl_2 , $Cp_2Ti(Me)_2$, $Cp_2Zr(Me)_2$, $Cp_2Hf(Me)_2$, $Cp_2Ti(OMe)_2$, $Cp_2Zr(OMe)_2$, $Cp_2Hf(OMe)_2$, $Cp_2Ti(OEt)_2$, $Cp_2Zr(OEt)_2$, $Cp_2Hf(OEt)_2$, Ind_2TiCl_2 , Ind_2ZrCl_2 , Ind_2HfCl_2 , Ind_2VCl_2 , $Ind_2Ti(Me)_2$, $Ind_2Zr(Me)_2$, $Ind_2Hf(Me)_2$, $Ind_2Ti(OMe)_2$, $Ind_2Zr(OMe)_2$, $Ind_2Hf(OMe)_2$, $Ind_2Ti(OEt)_2$, $Ind_2Zr(OEt)_2$, $Ind_2Hf(OEt)_2$, Flu_2TiCl_2 , Flu_2ZrCl_2 , Flu_2HfCl_2 , Flu_2VCl_2 , $Flu_2Ti(Me)_2$, $Flu_2Zr(Me)_2$, $Flu_2Hf(Me)_2$, $Flu_2Ti(OMe)_2$, $Flu_2Zr(OMe)_2$, $Flu_2Hf(OMe)_2$, $Flu_2Ti(OEt)_2$, $Flu_2Zr(OEt)_2$, $Flu_2Hf(OEt)_2$, $(MeCp)_2TiCl_2$, $(MeCp)_2ZrCl_2$, $(MeCp)_2HfCl_2$, $(MeCp)_2VCl_2$, $(MeCp)_2Ti(Me)_2$, $(MeCp)_2Zr(Me)_2$, $(MeCp)_2Hf(Me)_2$, $(MeCp)_2Ti(OMe)_2$, $(MeCp)_2Zr(OMe)_2$, $(MeCp)_2Hf(OMe)_2$, $(MeCp)_2Ti(OEt)_2$, $(MeCp)_2Zr(OEt)_2$, $(MeCp)_2Hf(OEt)_2$, $(nBuCp)_2TiCl_2$, $(nBuCp)_2ZrCl_2$, $(nBuCp)_2HfCl_2$, $(nBuCp)_2VCl_2$, $(nBuCp)_2Ti(Me)_2$, $(nBuCp)_2Zr(Me)_2$, $(nBuCp)_2Hf(Me)_2$, $(nBuCp)_2Ti(OCH_3)_2$, $(nBuCp)_2Zr(OCH_3)_2$, $(nBuCp)_2Hf(OCH_3)_2$, $(nBuCp)_2Ti(OEt)_2$, $(nBuCp)_2Zr(OEt)_2$, $(nBuCp)_2Hf(OEt)_2$, $(Me_5Cp)_2TiCl_2$, $(Me_5Cp)_2ZrCl_2$, $(Me_5Cp)_2HfCl_2$, $(Me_5Cp)_2VCl_2$, $(Me_5Cp)_2Ti(Me)_2$, $(Me_5Cp)_2Zr(Me)_2$, $(Me_5Cp)_2Hf(Me)_2$, $(Me_5Cp)_2Ti(OMe)_2$, $(Me_5Cp)_2Zr(OMe)_2$, $(Me_5Cp)_2Hf(OMe)_2$, $(Me_5Cp)_2Ti(OEt)_2$,

$(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$,
 $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{VCl}_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{Me})_2$,
 $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$,
 $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $(4,7\text{-Me}_2\text{Ind})_2\text{Hf}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$,
 $(2\text{-MeInd})_2\text{TiCl}_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{HfCl}_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{VCl}_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Zr}(\text{Me})_2$,
 $(2\text{-MeInd})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$,
 $(2\text{-MeInd})_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $(2\text{-MeInd})_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{TiCl}_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{ZrCl}_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{HfCl}_2$,
 $(2\text{-arilInd})_2\text{VCl}_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Zr}(\text{Me})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$,
 $(2\text{-arilInd})_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$,
 $(2\text{-arilInd})_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $(2\text{-arilInd})_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$,
 $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{VCl}_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{Me})_2$,
 $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$,
 $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$, $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$,
 $(4,5,6,7\text{-H}_4\text{Ind})_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{TiCl}_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{ZrCl}_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{HfCl}_2$,
 $(9\text{-MeFlu})_2\text{VCl}_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Ti}(\text{Me})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Zr}(\text{Me})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$,
 $(9\text{-MeFlu})_2\text{Ti}(\text{OMe})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Hf}(\text{OMe})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Ti}(\text{OEt})_2$,
 $(9\text{-MeFlu})_2\text{Zr}(\text{OEt})_2$, $(9\text{-MeFlu})_2\text{Hf}(\text{OEt})_2$.

[00129] Exemplos não limitantes de solventes orgânicos inertes que podem ser utilizados para a solubilização do dito metaloceno são: tolueno, ciclo-hexano, n-hexano, n-heptano, n-octano e/ou mistura dos mesmos.

[00130] Utiliza-se quantidade suficiente de solvente para suspender o material.

[00131] A quantidade do dito metaloceno que pode ser utilizada na presente invenção está compreendida entre 0,1 a 10% em massa de metal em relação à massa do suporte híbrido catalítico, preferencial-

mente entre 0,1 a 2%. A temperatura da reação deve ficar na faixa de 0 a 60°C, preferencialmente entre 10 a 30°C. O tempo da reação deve ficar na faixa de 0,1 h a 24 h, preferencialmente entre 0,5 e 4 h.

[00132] Após a reação do metaloceno com o suporte catalítico híbrido impregnado, o produto sólido obtido (catalisador metaloceno suportado) é lavado e é realizada a remoção do solvente contido no produto.

[00133] A lavagem do catalisador metaloceno suportado obtido é realizada com quantidade suficiente de solvente orgânico. A temperatura de lavagem pode variar da temperatura ambiente até 70 °C. Exemplos não limitantes dos solventes orgânicos incluem: tolueno, ciclo-hexano, n-hexano, n-heptano e n-octano.

[00134] A remoção do solvente do catalisador metaloceno suportado é feita com pressão reduzida em um tempo na faixa de 1 a 24 h com bomba de vácuo.

[00135] O teor de metal do grupo 2 ou 13 da tabela periódica nos catalisadores metalocênicos suportados apresenta-se na faixa entre 1 e 60%.

[00136] O teor de metal do grupo 4 ou 5 da tabela periódica nos catalisadores metalocênicos suportados está compreendido entre 0,1 e 10%.

[00137] Os catalisadores metalocenos suportados da presente invenção são apropriados para serem utilizados em processo de homopolimerização de etileno e copolimerização de etileno com α -olefinas em processos em suspensão ou fase gás. As α -olefinas são selecionadas dentre: propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno e 1-dodeceno.

[00138] Os catalisadores metalocenos suportados da presente invenção apresentam atividade catalítica na faixa de 20 a 10000 kg pol/mol M.h.

[00139] Durante o processo de homopolimerização de etileno e copolimerização de etileno com α -olefinas, é utilizado, além do complexo suportado da presente invenção, um cocatalisador alquilalumínio, sendo que as formas preferenciais são o MAO, TMAL, TEAL ou TIBAL.

[00140] A razão molar do cocatalisador/catalisador (Al/M) no processo de homopolimerização e copolimerização de etileno está na faixa entre 500 e 2000, de preferência entre 1000 e 1500.

[00141] Os homopolímeros e copolímeros obtidos com os catalisadores metallocenos suportados da presente invenção apresentam uma ampla distribuição de massa molar, compreendendo Mw/Mn na faixa de 2 a 20 e Mw entre 100 e 2000 kg/mol.

[00142] Para melhor entendimento da invenção e dos aperfeiçoamentos obtidos, são apresentados a seguir alguns exemplos comparativos e de realização, os quais não devem ser considerados como limitativos do âmbito e do alcance da invenção.

[00143] Nos exemplos da presente invenção, os quais não devem ser considerados limitantes, TEOS (Merck, > 98% de pureza) e octadeciltrimetoxissilano (Aldrich, 90% de pureza), etanol (Merck, 99,8% de pureza) e solução de amônia (Dinâmica, 25 % em amônia), TEAL (Akzo, 10 % em Al), MAO (Akzo, 10 % em Al) e o cloreto de bisciclo-pentadienil zircônio IV (Boulder) são utilizados sem prévia purificação.

[00144] O tolueno (Nuclear, 98% de pureza) e o 1-hexeno (Merck), utilizado na preparação do catalisador metalloceno suportado e na copolimerização de etileno com alfa-olefinas, é seco de acordo com as técnicas convencionais. Todas as manipulações foram realizadas utilizando atmosfera inerte de nitrogênio com limite máximo de 1,5 ppm de umidade.

[00145] O Exemplo 1 descreve a preparação de um suporte não híbrido de sílica (comparativo). Os exemplos 2 a 6 descrevem a preparação dos suportes catalíticos híbridos com diferentes teores de gru-

pos orgânicos alifáticos com 18 átomos de carbono. Os exemplos 7 a 12 ilustram a síntese dos catalisadores metallocenos suportados preparados com os suportes dos exemplos 2 a 6.

EXEMPLO 1- Preparação de um suporte catalítico convencional (comparativo)

[00146] Este Exemplo ilustra o uso de TEOS como reagente de preparação de um suporte catalítico não híbrido à base de sílica.

[00147] Em uma solução contendo 200 mL etanol e 40 mL de solução de amônia, em agitação de 150 rpm, adiciona-se 10 mL de uma solução contendo 2 mL de TEOS em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por 2 h e o sólido resultante é seco, lavado com etanol e seco novamente em vácuo.

[00148] Este componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

[00149] Teor de C: 2,5 % (p/p) -Figura 1

[00150] A utilização de TEOS sem octadeciltrimetoxissilano na preparação do suporte resulta em uma sílica com 2,5 % de carbono. Nesse caso, como o suporte não possui grupos orgânicos alifáticos, o teor de orgânico é atribuído à presença de grupos etóxido residuais. De acordo com a Figura 1, esse suporte apresenta uma morfologia esférica.

EXEMPLO 2: Preparação de suporte catalítico híbrido

[00151] Este Exemplo ilustra o uso de TEOS e octadeciltrimetoxissilano, na razão molar de 50:1, como reagentes de preparação do suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

[00152] Em uma solução contendo 200 mL etanol e 40 mL de solução de amônia, em agitação de 150 rpm, adiciona-se 10 mL de uma solução contendo 2 mL de TEOS em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por 2 h. Após esse período, adiciona-se gota-a-gota 5 mL de uma solução contendo 0,085 mL de oc-

tadeciltrimetoxissilano em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por mais 2 h e o sólido resultante é seco a vácuo, lavado com etanol e seco novamente em vácuo.

[00153] Este componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

[00154] Teor de C: 5,1 % (p/p)

[00155] O teor de carbono obtido para esse suporte (5,1 %) é superior àquele observado no suporte do exemplo comparativo (Exemplo 1), o que demonstra a incorporação dos grupos hidrocarbonetos do tipo octadecil (com 18 átomos de carbono) no suporte e comprova, portanto, a formação do suporte híbrido.

EXEMPLO 3: Preparação do suporte catalítico híbrido

[00156] Este Exemplo ilustra o uso de TEOS e octadeciltrimetoxissilano, na razão molar de 20:1, como reagentes de preparação do suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

[00157] Em uma solução contendo 200 mL etanol e 40 mL de solução de amônia, em agitação de 150 rpm, adiciona-se 10 mL de uma solução contendo 2 mL de TEOS em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por 2 h. Após esse período, adiciona-se gota-a-gota 5 mL de uma solução contendo 0,21 mL de octadeciltrimetoxissilano em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por mais 2 h e o sólido resultante é seco a vácuo, lavado com etanol e seco novamente em vácuo.

[00158] Este componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

[00159] Teor de C: 10,8 % (p/p)-Figura 2

[00160] O teor de carbono obtido para esse suporte (10,8 %) é superior àquele observado no suporte do Exemplo 2, o que demonstra uma maior quantidade de grupos hidrocarbonetos do tipo octadecil (com 18 átomos de carbono) nesse suporte. De acordo com a Figura

2, esse suporte apresenta uma morfologia esférica com recobrimento lamelar.

EXEMPLO 4: Preparação do suporte catalítico híbrido

[00161] Este Exemplo ilustra o uso de TEOS e octadeciltrimetoxissilano, na razão molar de 10:1, como reagentes de preparação do suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

[00162] Em uma solução contendo 200 mL etanol e 40 mL de solução de amônia, em agitação de 150 rpm, adiciona-se 10 mL de uma solução contendo 2 mL de TEOS em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por 2 h. Após esse período, adiciona-se gota-a-gota 5 mL de uma solução contendo 0,42 mL de octadeciltrimetoxissilano em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por mais 2 h e o sólido resultante é seco a vácuo, lavado com etanol e seco novamente em vácuo.

[00163] Este componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

[00164] Teor de C: 19,8 % (p/p) - Figura 3

[00165] O teor de carbono obtido para esse suporte (19,8 %) é superior àquele observado no suporte do Exemplo 3, o que demonstra uma maior quantidade de grupos hidrocarbonetos do tipo octadecil (com 18 átomos de carbono) nesse suporte. De acordo com a Figura 3, esse suporte apresenta uma morfologia esférica com domínios lamelares.

EXEMPLO 5: Preparação do suporte catalítico híbrido

[00166] Este Exemplo ilustra o uso de TEOS e octadeciltrimetoxissilano, na razão molar de 5:1, como reagentes de preparação do suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

[00167] Em uma solução contendo 200 mL etanol e 40 mL de solução de amônia, em agitação de 150 rpm, adiciona-se 10 mL de uma solução contendo 2 mL de TEOS em etanol. A suspensão é deixada

em agitação na temperatura de 25 °C por 2 h. Após esse período, adiciona-se gota-a-gota 5 mL de uma solução contendo 0,84 mL de octadeciltrimetoxissilano em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por mais 2 h e o sólido resultante é seco a vácuo, lavado com etanol e seco novamente em vácuo.

[00168] Este componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

[00169] Teor de C: 37,3 % (p/p)- Figura 4

[00170] O teor de carbono obtido para esse suporte (37,3 %) é superior àquele observado no suporte do Exemplo 4, o que demonstra uma maior quantidade de grupos hidrocarbonetos do tipo octadecil (com 18 átomos de carbono) nesse suporte. De acordo com a Figura 4, esse suporte apresenta uma morfologia esférica e lamelar.

EXEMPLO 6: Preparação do suporte catalítico híbrido

[00171] Este Exemplo ilustra o uso de octadeciltrimetoxissilano, sem TEOS, como reagente de preparação do suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos.

[00172] Em uma solução contendo 200 mL etanol e 40 mL de solução de amônia, em agitação de 150 rpm, adiciona-se 10 mL de uma solução contendo 2 mL de octadeciltrimetoxissilano em etanol. A suspensão é deixada em agitação na temperatura de 25 °C por 2 h e o sólido resultante é seco, lavado com etanol e seco novamente em vácuo.

[00173] Este componente obtido foi caracterizado, apresentando as seguintes características:

[00174] Teor de C: 68,6 % (p/p) -Figura 5

[00175] O teor de carbono obtido para esse suporte (68,6 %) é superior àquele observado no suporte do Exemplo 5, o que demonstra uma maior quantidade de grupos hidrocarbonetos do tipo octadecil (com 18 átomos de carbono) nesse suporte. De acordo com a Figura

5, esse suporte apresenta uma morfologia lamelar.

[00176] Considerando os resultados dos exemplos 2 a 6, o aumento da quantidade de grupos hidrocarbonetos do tipo octadecil no suporte acarreta um aumento dos domínios com morfologia lamelar e, conseqüentemente, redução da esfericidade das partículas do suporte.

EXEMPLOS 7 - 12: Preparação do catalisador metalloceno suportado

[00177] Em 50 mL de tolueno, sob agitação de 150 rpm, suspende-se 1 g do suporte catalítico híbrido, obtido conforme os exemplos descritos acima. À suspensão, adiciona-se 2 mL de solução de TEAL a uma temperatura de 25 °C. Essa suspensão é mantida nessa temperatura e agitação por 1h. Após esse período, nas mesmas condições experimentais, adiciona-se à suspensão, 10 mL de uma solução contendo 32 mg de cloreto de bispentadienil zircônio IV em tolueno. A reação é efetuada em um tempo de 2 h. Após esse período, o sólido resultante é seco, lavado com tolueno e seco novamente em vácuo.

[00178] Os resultados de teor de Al e Zr para os catalisadores metallocenos suportados obtidos com os suportes catalíticos híbridos dos exemplos 1-6 são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados de teor de Al e Zr para os catalisadores metallocenos suportados, obtidos a partir de suportes catalíticos híbridos tal como descrito nos exemplos 1 a 6.

Suporte catalítico híbrido	Catalisador Metalloceno Suportado	Teor de Al (% p/p)	Teor de Zr (% p/p)
Exemplo 1	Exemplo 7	1,0	0,5
Exemplo 2	Exemplo 8	8,6	0,5
Exemplo 3	Exemplo 9	7,2	0,5
Exemplo 4	Exemplo 10	n.d.	0,2
Exemplo 5	Exemplo 11	1,1	0,1
Exemplo 6	Exemplo 12	n.d.	0,3

n.d.: Não determinado.

[00179] De acordo com a Tabela 1, os teores de Al nos catalisadores metallocenos suportados, preparados com os suportes dos exemplos 1 a 6, estão compreendidos entre 1 e 9 %. Esses resultados de-

monstram a presença do TEAL na composição dos catalisadores metallocenos suportados. Os teores de Zr nos catalisadores metallocenos suportados estão na faixa de 0,1 a 0,5 %. Observa-se que, para os catalisadores sintetizados com os suportes preparados com o uso de TEOS (Exemplos 7-11), os sistemas com maior teor de grupos octadecil apresentam menor teor de Zr e, portanto, de complexo metalloceno imobilizado (Exemplos 10 e 11). Para os sistemas com menor teor de grupos octadecil (Exemplos 8 e 9), não há redução do teor de complexo metalloceno imobilizado em comparação ao sistema catalítico metalloceno preparado com o uso do suporte não híbrido (Exemplo 7).

EXEMPLO 13: Polimerizações

[00180] Em um reator de vidro com 300 mL de capacidade, e com agitação magnética, é adicionado o tolueno em atmosfera de nitrogênio. A temperatura é ajustada para 60 °C com o auxílio de um banho termostatizado. Uma quantidade de 10 mL de TEAL é adicionada para a lavagem do reator. O tempo de lavagem é de no mínimo trinta minutos. O líquido de lavagem é removido do reator por sifonação. Após a lavagem, são adicionados ao reator tolueno e MAO e então o reator é purgado com etileno. Efetuada a purga, o catalisador metalloceno suportado em suporte híbrido, dissolvido em tolueno, é adicionado ao reator formando um sistema catalítico com concentração de Zr de 10^{-6} mol/L e com razão Al/Zr preferencialmente de 1500. A pressão de etileno é ajustada para 1,6 atm e polimerização é efetuada por 30 min. O polímero resultante é precipitado em solução de etanol acidificado, filtrado, lavado com água e etanol e seco em estufa a vácuo. Para a copolimerização, 15 mL de 1-hexeno são adicionados logo antes da adição do catalisador metalloceno suportado.

[00181] Os resultados de atividade catalítica na polimerização do etileno dos catalisadores metallocenos suportados obtidos com os suportes catalíticos híbridos de morfologia esférica e/ou lamelar são

apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Atividade catalítica obtida na polimerização do etileno utilizando catalisadores metallocenos suportados.

Catalisador metalloceno suportado	Atividade catalítica (kg pol/ mol Zr.h)
Exemplo 7	30
Exemplo 8	690
Exemplo 8*	870
Exemplo 9	860
Exemplo 10	310
Exemplo 11	450
Exemplo 12	200

Nesse caso, foi realizada uma copolimerização de etileno com 1-hexeno.

[00182] De acordo com a Tabela 2, os catalisadores metallocenos suportados preparados com os suportes híbridos dotados de grupos octadecil (Exemplos 8-12) apresentam atividades catalíticas superiores àquela observada para o catalisador metalloceno suportado preparado com o uso de suporte não híbrido do Exemplo 7 (comparativo).

[00183] Os resultados das propriedades dos polímeros formados são apresentados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3. Propriedades dos polímeros obtidos com catalisador metalloceno suportado.

Catalisador metalloceno suportado	Tm (°C)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn
Exemplo 7	132	240	2,2
Exemplo 8	133	450	3,6
Exemplo 8*	112	170	5,4
Exemplo 9	133	250	6,1
Exemplo 10	133	360	2,6
Exemplo 11	133	580	3,5
Exemplo 12	133	680	2,9

Nesse caso, foi realizada uma copolimerização de etileno com 1-hexeno.

[00184] De acordo com a Tabela 3, os polímeros de etileno produzidos com o uso dos catalisadores metallocenos suportados, preparados com os suportes híbridos dotados de grupos octadecil (Exemplos 8-12), apresentam massas molares (Mw) superiores àquela observada

para o polímero de etileno produzido pelo catalisador metalloceno do Exemplo 7 (comparativo). Em relação à distribuição de massa molar (M_w/M_n) dos polietilenos, os polímeros produzidos com o uso dos catalisadores metallocenos suportados, preparados com os suportes catalíticos híbridos dotados de grupos octadecil (Exemplos 8-12), possuem valores alargados em relação ao observado para o polímero produzido com o catalisador metalloceno do Exemplo 7 (comparativo), o que sugere uma melhor processabilidade dos polímeros preparados com os catalisadores da presente invenção. Além do alargamento da polidispersão, os polímeros obtidos com os catalisadores metallocenos suportados da presente invenção apresentam uma distribuição de massa molar bimodal, como pode ser observado nas Figuras 6 e 7, ao contrário do polímero preparado com o catalisador do exemplo comparativo (Exemplo 7), em que a distribuição de massa molar é unimodal (Figura 8).

[00185] Esses resultados demonstram que o alargamento da distribuição de massa molar dos polietilenos é obtido com a utilização de um único tipo de complexo metalloceno imobilizado nos suportes e é efeito da modificação do componente inorgânico pelos grupos orgânicos alifáticos.

[00186] Portanto, as considerações e os exemplos do presente relatório descritivo demonstram os pontos distintivos da presente invenção em relação ao estado da técnica, os quais tornam o processo inventivo não sugerido e não evidente diante da literatura publicada sobre o assunto.

[00187] Tendo sido descrito um exemplo de concretização preferido, deve ser entendido que o escopo da presente invenção abrange outras possíveis variações, sendo limitados tão somente pelo teor das reivindicações apensas, aí incluídos os possíveis equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador metalloceno suportado em suporte híbrido, caracterizado pelo fato de compreender:

(I) - pelo menos um metalloceno derivado de um composto de fórmula 1:



em que,

M é um metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica;

Q, os quais compreendem, independentemente: radical halogênio, radical arila, radical alquila contendo entre 1 e 5 átomos de carbono ou radical alcóxi contendo entre 1 e 5 átomos de carbono; e

L é um ligante selecionado dentre: ciclopentadienil, indenil ou fluorenil, substituído ou não por hidrogênio, alquila, cicloalquila, arila, alquenila, alquilarila, arilalquila ou arilalquenila, ligados ao metal de transição por ligação; e

(II) - um suporte catalítico híbrido dotado de pelo menos um componente inorgânico e um componente orgânico, em que o componente orgânico é constituído por grupos orgânicos alifáticos com cadeia contendo de 8 a 22 átomos de carbono estão homoganeamente dispersos em nível molecular e ligados covalentemente ao componente inorgânico, tanto na superfície como no interior do componente inorgânico; e

(III) - pelo menos um reagente organometálico contendo um metal selecionado dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica.

2. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente inorgânico é a sílica.

3. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato dos teores de grupos orgânicos

alifáticos estarem compreendidos entre 0,5 e 80 %.

4. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o suporte catalítico híbrido é obtido por meio de rota sol-gel hidrolítica.

5. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do teor de metal dos grupos 4 ou 5 estar compreendido entre 0,1 e 10% em massa de metal em relação à massa do suporte catalítico híbrido catalítico.

6. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do teor do reagente organometálico contendo um metal selecionado dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica estar compreendido entre 1% e 60% em relação à massa total do catalisador suportado.

7. Catalisador metalloceno suportado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do reagente organometálico contendo um metal selecionado dos grupos 2 ou 13 ser selecionado dentre: trimetilalumínio (TMAL), trietilalumínio (TEAL), triisobutilalumínio (TIBAL), tri-n-hexilalumínio (TNHAL), tri-n-octilalumínio (TNOAL), cloreto de dimetilalumínio (DMAC), dicloreto de metilalumínio (MADC), cloreto de dietilalumínio (DEAC), dicloreto de etilalumínio (EADC), cloreto de di-isobutilalumínio (DIBAC), dicloreto de isobutilalumínio (MONIBAC), butil etilmagnésio (BEM), butil octilmagnésio (BOMAG), cloreto de metilmagnésio, cloreto de etilmagnésio e/ou mistura dos mesmos.

8. Processo de obtenção de um catalisador metalloceno suportado como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

a. Preparar o suporte híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos a partir das seguintes etapas:

i) Preparação de uma solução aquosa de uma base diluída

em álcool;

ii) Adição de uma solução de tetra-alquilortossilicato sobre a solução obtida em (i);

iii) Reação de uma solução de trialcóxido-organossilano com a solução obtida em (i) ou (ii).

em que trialcóxido-organossilano possui uma cadeia alifática de 8 a 22 átomos de carbono e um grupamento alcóxido entre 1 a 4 átomos de carbono

e em que a proporção molar de trialcóxido-organossilano:tetra-alquilortossilicato é de 1:0 a 1:100.

iv) Remoção do solvente do produto da reação obtida em (iii);

b. Reagir o suporte híbrido obtido na etapa (a) com um reagente organometálico;

c. Reagir o produto obtido na etapa (b) com uma solução do metaloceno em solvente orgânico inerte.

9. Processo de obtenção de um catalisador metaloceno suportado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de na etapa (b) o suporte híbrido ser impregnado com uma solução de reagente organometálico contendo um metal selecionado dos grupos 2 ou 13 da tabela periódica, em um solvente orgânico inerte.

10. Processo de obtenção de um catalisador metaloceno suportado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de o solvente ser removido do produto da reação.

11. Processo de obtenção de um catalisador metaloceno suportado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato da base ser selecionada dentre hidróxidos de metal dos grupos I e II da tabela periódica, aminas alifáticas e aromáticas, hidróxido de amônio e/ou mistura dos mesmos.

12. Processo de obtenção de um catalisador metaloceno

suportado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato do álcool ser selecionado dentre: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol e/ou misturas dos mesmos.

13. Processo de obtenção de um catalisador metaloceno suportado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato do tetra-alquilortossilicato ser selecionado dentre: tetrametilortossilicato (TMOS), tetraetilortossilicato (TEOS), tetrapropilortossilicato (TPOS), tetrabutylortossilicato (TBOS) e/ou misturas dos mesmos.

14. Processo de obtenção de um catalisador metaloceno suportado de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato do trialcóxido-organossilano ser selecionado dentre: hexadeciltrimetoxissilano (HDS), heptadeciltrimetoxissilano (HPDS), octadeciltrimetoxissilano (ODS), hexadeciltriethoxissilano (HDES), heptadeciltriethoxissilano (HPDES), octadeciltriethoxissilano (ODES) e/ou mistura dos mesmos.

15. Processo de polimerização para preparar um homopolímero ou copolímero de etileno com distribuição de massa molar ampla ou bimodal, caracterizado pelo fato de a reação de polimerização ocorrer na presença do catalisador metaloceno suportado como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

16. Uso do catalisador de metaloceno suportado como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de ser utilizado em processo de polimerização para obtenção de homopolímero de etileno e/ou copolímeros de etileno com uma alfa-olefina com distribuição de massa molar ampla ou bimodal.

17. Polímero de etileno com distribuição de massa molecular ampla ou bimodal, tendo M_w/M_n na faixa de 2 a 20 e M_w entre 100 e 2000 kg/mol caracterizado por ser preparado pelo processo conforme definido na reivindicação 15.

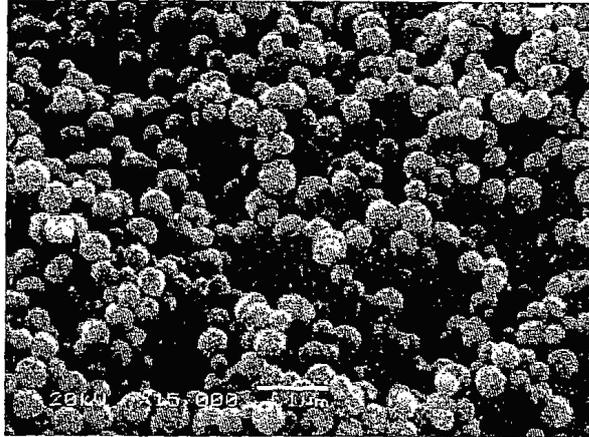


FIG. 1

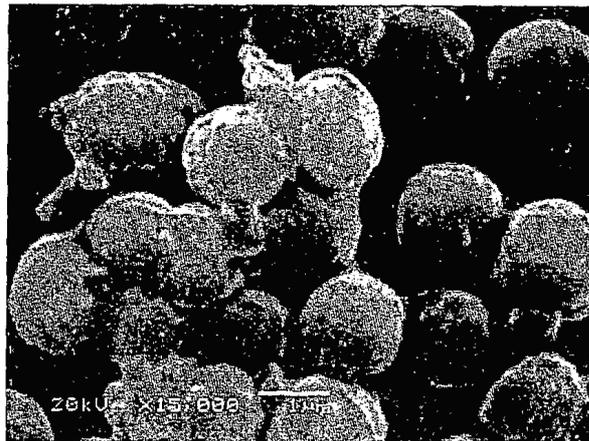


FIG. 2

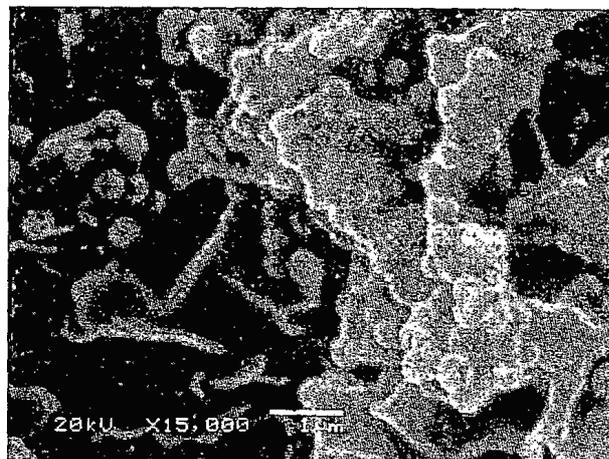


FIG. 3

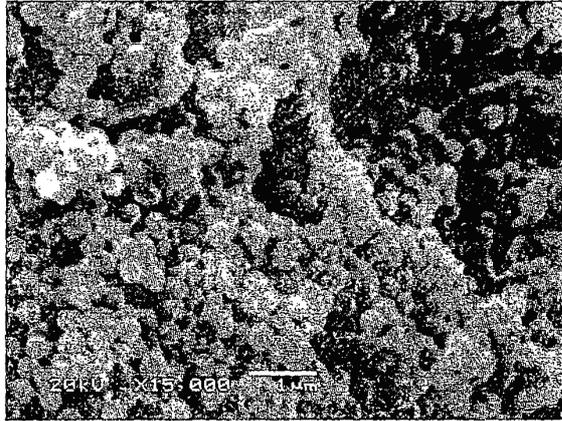


FIG. 4



FIG. 5

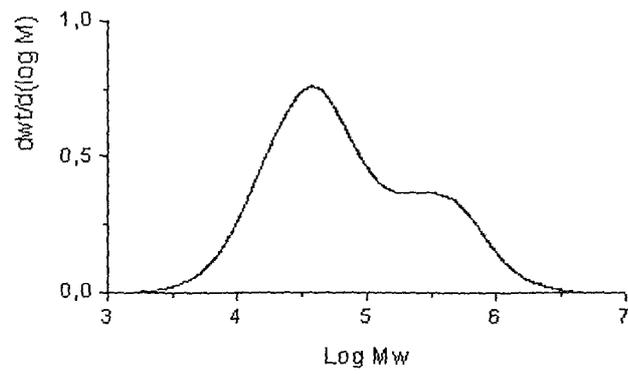


FIG. 6

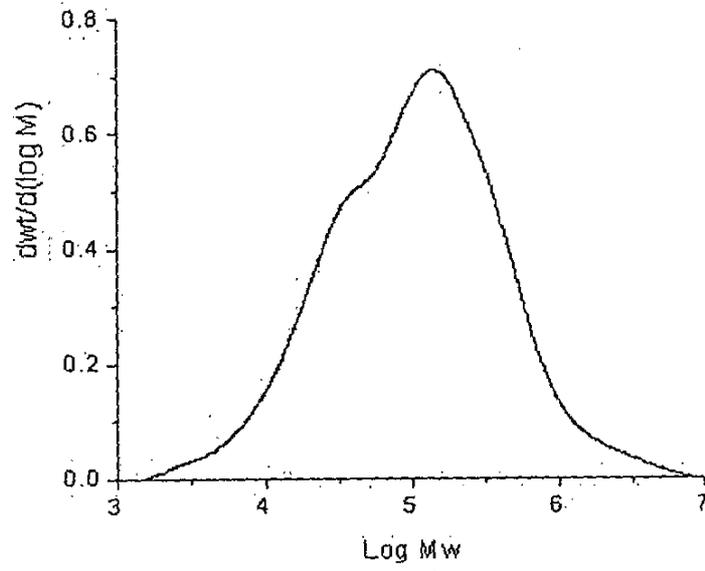


FIG. 7

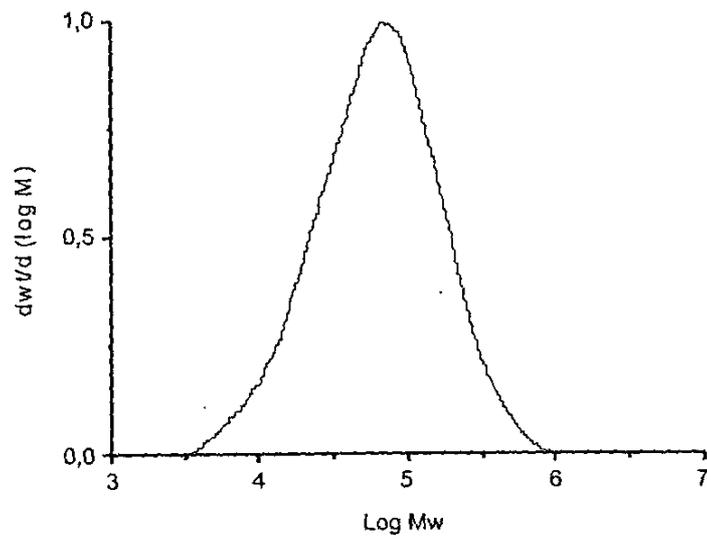


FIG. 8

RESUMO

Patente de Invenção: **"CATALISADOR METALOCENO SUPORTADO EM SUPORTE HÍBRIDO, PROCESSO DE OBTENÇÃO DO MESMO, PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE UM HOMOPOLÍMERO OU COPOLÍMERO DE ETILENO COM DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR AMPLA OU BIMODAL, USO DO CATALISADOR DE METALOCENO SUPORTADO E POLÍMERO DE ETILENO COM DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR AMPLA OU BIMODAL"**.

A presente invenção refere-se a um catalisador metalloceno à base de metal de transição dos grupos 4 ou 5 da tabela periódica suportado sobre um suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos. Também é descrito um processo de suportação de metalloceno sobre o dito suporte catalítico híbrido dotado de grupos orgânicos alifáticos. O catalisador metalloceno suportado da presente invenção apresenta como principal vantagem o fato de produzir um polímero de etileno com distribuição de massa molar ampla ou bimodal utilizando apenas um tipo de complexo metalloceno sobre o suporte. Como resultado, obtém-se uma melhor processabilidade da resina obtida e, portanto, uma potencial redução de custo de processamento.