



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112016008602-3 B1



(22) Data do Depósito: 17/10/2014

(45) Data de Concessão: 19/01/2021

(54) Título: COMPONENTE DE CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, MÉTODO PARA PREPARAR UM COMPONENTE DE CATALISADOR, CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, USO DO CATALISADOR E MÉTODO PARA POLIMERIZAR OLEFINAS

(51) Int.Cl.: C08F 10/00; C08F 4/649; C08F 10/06.

(30) Prioridade Unionista: 18/10/2013 CN 201310491626.2.

(73) Titular(es): CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION; BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION.

(72) Inventor(es): XIANZHI XIA; JIN ZHAO; WEILI LI; YUEXIANG LIU; YONGTAI LING; PING GAO; YANG TAN; FUTANG GAO; RENQI PENG; JIGUI ZHANG.

(86) Pedido PCT: PCT CN2014088808 de 17/10/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/055137 de 23/04/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/04/2016

(57) Resumo: COMPONENTE DE CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, MÉTODO PARA PREPARAR UM COMPONENTE DE CATALISADOR, CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, USO DO CATALISADOR E MÉTODO PARA POLIMERIZAR OLEFINAS. A presente invenção provê um componente de catalisador para polimerização de olefinas e um método de preparação do mesmo, e um catalisador para polimerização de olefinas e uma aplicação do mesmo. O componente de catalisador para polimerização de olefinas compreende produtos de reação dos seguintes componentes: (1) um componente sólido; (2) pelo menos um composto de titânio; e (3) pelo menos dois doadores de elétrons internos, sendo que o componente sólido compreende um composto de magnésio representado pela fórmula (1) e um epóxido representado pela fórmula (2), nas quais R1 é um grupo alquila de C1-C12 linear ou ramificado; R2 e R3 são idênticos ou diferentes, e são, independentemente hidrogênio ou alquila de C1-C5 linear ou ramificado não substituído ou substituído com halogênio; X é halogênio; m está numa faixa de 0,1 a 1,9; n está numa faixa de 0,1 a 1,9; e $(m + n) = 2$.

"COMPONENTE DE CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, MÉTODO PARA PREPARAR UM COMPONENTE DE CATALISADOR, CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, USO DO CATALISADOR E MÉTODO PARA POLIMERIZAR OLEFINAS"

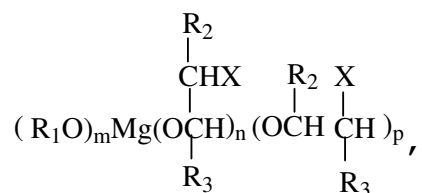
Campo da invenção

[0001] A presente invenção refere-se a um componente de catalisador para polimerização de olefinas, a um método para preparar um componente de catalisador, a um componente de catalisador para polimerização de olefinas preparado pelo método, a um catalisador para polimerização de olefinas compreendendo o componente de catalisador, e ao uso do catalisador para polimerização de olefinas em polimerização de olefinas.

Histórico da técnica

[0002] Prepara-se a maioria dos catalisadores para polimerização de olefinas apoiando um haleto de titânio sobre um cloreto de magnésio ativo. Um método comum usado para preparar os cloretos de magnésio ativos consiste em reagir $MgCl_2$ com um álcool para formar um aduto de cloreto de magnésio-álcool de fórmula geral: $MgCl_2 \cdot mROH \cdot nH_2O$. Depois, apoia-se um haleto de titânio em tal aduto para propiciar um componente de catalisador sólido para polimerização de olefinas. Tais adutos de álcoois podem ser preparados por processos conhecidos, tais como processo de secagem por aspersão, processo de resfriamento por aspersão, processo de extrusão em alta pressão ou processo de agitação em alta velocidade. Vide, por exemplo, U.S. 4.421.674, U.S. 4.469.648, WO 8707620, WO 9311166, U.S. 5.100.849, U.S. 6.020.279, U.S. 4.399.054, EP 0395383, U.S. 6.127.304 e U.S. 6.323.152.

[0003] Outros transportadores de complexo contendo magnésio úteis na preparação de catalisadores para polimerização de olefinas também são conhecidos na técnica. Por exemplo, CN102040681A divulga um composto que pode ser usado como um transportador de catalisadores para polimerização de olefinas tendo uma estrutura:



na qual R_1 é um grupo alquila de C_1 - C_{12} linear ou ramificado; R_2 e R_3 são idênticos ou diferentes, e são, independentemente, hidrogênio ou alquila de C_1 - C_5 linear ou ramificado, substituído com halogênio; X é cloro ou bromo, e um dos X pode ser alquila de C_1 - C_{14} , alcoxi de C_1 - C_{14} , arila de C_6 - C_{14} ou aroxi de C_6 - C_{14} ; m está numa faixa de 0,1 a 1,9, n está numa faixa de 0,1 a 1,9, e $(p + m + n) = 2$. Prepara-se o dito composto como se segue: MgX_2 reage com um álcool de fórmula geral R_1OH na presença de um meio de dispersão inerte na temperatura de 30 a 160°C para formar uma solução de aduto de haleto de magnésio-álcool; depois, a solução reage com um oxirano na temperatura de 30 a 160°C para formar o composto de magnésio útil como um transportador, sendo que X é cloro ou bromo, R_1 é um grupo alquila de C_1 - C_{12} linear ou ramificado. CN102040680A divulga também um catalisador de polimerização de olefinas, que é preparado usando o dito composto útil como um transportador de catalisador de polimerização de olefinas divulgado no pedido de patente mencionado acima.

[0004] Ainda é necessário um componente de catalisador para polimerização de olefinas que exiba propriedades

desejadas, tais como atividade elevada e alta capacidade de estéreo direcionamento, e um método pelo qual tal componente de catalisador possa ser preparado de modo simples e eficaz e que seja de baixo custo.

Sumário da invenção

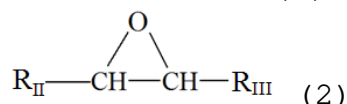
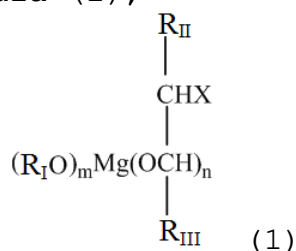
[0005] Um objetivo da invenção é prover um novo componente de catalisador para polimerização de olefinas.

[0006] Um objetivo adicional da invenção é prover um método para preparar o componente de catalisador para polimerização de olefinas.

[0007] Um outro objetivo da invenção é prover o uso do catalisador em polimerização de olefinas.

Em algumas incorporações, a presente invenção provê um componente de catalisador para polimerização de olefinas compreendendo produtos de reação dos seguintes componentes:

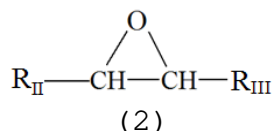
(1) um componente sólido; (2) pelo menos um composto de titânio; e (3) pelo menos dois doadores de elétrons internos; sendo que o componente sólido compreende um composto de magnésio representado pela fórmula (1) e um epóxido representado pela fórmula (2),



nas quais, R_{I} é um grupo alquila de $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ linear ou ramificado; R_{II} e R_{III} são idênticos ou diferentes, e são, independentemente, hidrogênio ou alquila de $\text{C}_1\text{-C}_5$ linear ou ramificado não substituído ou substituído com halogênio; X é

halogênio; m está numa faixa de 0,1 a 1,9; n está numa faixa de 0,1 a 1,9; e $(m + n) = 2$; e sendo que o teor do epóxido representado pela fórmula (2) está numa faixa de 0,01 a 0,8 mol por mol do composto de magnésio representado pela fórmula (1).

Em algumas incorporações, a presente invenção provê um método para preparar o componente de catalisador compreendendo as etapas de: (1) preparar um componente sólido por um processo compreendendo: (a) reagir um haleto de magnésio de fórmula MgX_2 com um álcool de fórmula $R_I OH$ na presença de pelo menos um estabilizador de dispersão polimérica na temperatura de 30 a 160°C num recipiente fechado para formar uma solução de aduto de haleto de magnésio-álcool; e (b) reagir a solução de aduto de haleto de magnésio-álcool com um epóxido representado pela fórmula (2):



na temperatura de 30 a 160°C para formar um componente sólido, sendo que X é halogênio; R_I é alquila de C_1 - C_{12} linear ou ramificado; R_{II} e R_{III} são idênticos ou diferentes, e são, independentemente, alquila de C_1 - C_5 linear ou ramificado substituído com halogênio, e sendo que, em relação a um mol do haleto de magnésio, a quantidade usada de álcool varia de 3 a 30 mols e a quantidade usada do epóxido representado pela fórmula (2) varia de 1 a 10 mols, e se usa o estabilizador de dispersão polimérica numa quantidade de 0,1 a 10% em peso, com base no peso total do haleto de magnésio e do álcool; e (2) contatar e reagir o componente sólido da etapa (1) com um composto de titânio na presença ou ausência de um solvente inerte, e adicionar pelo menos dois doadores de elétrons

internos em um ou mais estágios antes, durante e/ou após a reação.

[0008] Em algumas incorporações, a presente invenção provê um componente de catalisador para polimerização de olefinas preparado pelo método descrito acima.

[0009] Em algumas incorporações, a presente invenção provê um catalisador para polimerização de olefinas compreendendo: (I) o componente de catalisador para polimerização de olefinas de acordo com a presente invenção; (II) pelo menos um composto de alquil alumínio; e (III) opcionalmente, pelo menos um doador de elétrons externos.

[0010] Em algumas incorporações, a presente invenção provê o uso do catalisador para polimerização de olefinas na reação de polimerização de olefinas.

[0011] Por meio destas soluções técnicas, a presente invenção atinge as seguintes virtudes: (1) na preparação do componente sólido, partículas sólidas tendo boa morfologia de partícula e distribuição estreita de tamanhos de partículas podem ser obtidas sem adicionar um meio de dispersão inerte, melhorando assim a produção de componente sólido de volume unitário de reator; (2) comparado aos meios de dispersão inertes usados na técnica anterior, o estabilizador de dispersão polimérica usado na preparação do componente sólido pode ser recuperado mais facilmente, reduzindo assim os custos associados com a recuperação; (3) quando se usam os catalisadores para polimerização de olefinas de acordo com a invenção em polimerização de olefinas (especialmente em polimerização ou copolimerização de propileno), os polímeros resultantes têm isotaticidades relativamente elevadas; e (4) os catalisadores para polimerização de olefinas de acordo com

a invenção exibem elevadas atividades.

[0012] Estas e outras características e virtudes da invenção tornar-se-ão evidentes a partir da seguinte descrição detalhada.

Breve descrição das figuras

[0013] Provêm-se os desenhos para ilustrar adicionalmente a invenção e constituem uma parte deste relatório descritivo. Os desenhos e a descrição seguinte juntos explicam a invenção, mas não limitam a invenção. Nos desenhos:

[0014] A Figura 1 mostra um espectro de NMR de ^1H do componente sólido preparado no Exemplo de Preparação 1;

[0015] A Figura 2 mostra um espectro de NMR de ^1H do componente sólido preparado no Exemplo de Preparação 2;

[0016] A Figura 3 mostra um espectro de NMR de ^1H do componente sólido preparado no Exemplo de Preparação 13;

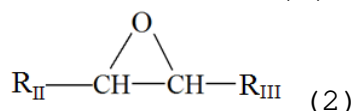
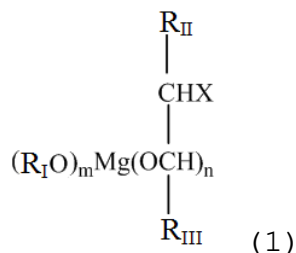
[0017] A Figura 4 mostra um espectro de NMR de ^1H do componente sólido preparado no Exemplo de Preparação 15;

[0018] A Figura 5 é uma microfotografia óptica do componente sólido preparado no Exemplo de Preparação 1; e

[0019] A Figura 6 é uma microfotografia óptica do componente sólido preparado no Exemplo Comparativo 2.

Descrição detalhada das incorporações preferidas

Num primeiro aspecto, a presente invenção provê um componente de catalisador para polimerização de olefinas compreendendo produtos de reação dos seguintes componentes: (1) um componente sólido; (2) pelo menos um composto de titânio; e (3) pelo menos dois doadores de elétrons internos; sendo que o componente sólido compreende um composto de magnésio representado pela fórmula (1) e um epóxido representado pela fórmula (2),



nas quais, R_I é um grupo alquila de C_1 - C_{12} linear ou ramificado; R_{II} e R_{III} são idênticos ou diferentes, e são, independentemente, hidrogênio ou alquila de C_1 - C_5 linear ou ramificado não substituído ou substituído com halogênio; X é halogênio; m está numa faixa de 0,1 a 1,9; n está numa faixa de 0,1 a 1,9; e $(m + n) = 2$; e sendo que o teor do epóxido representado pela fórmula (2) está numa faixa de 0,01 a 0,8 mol por mol do composto de magnésio representado pela fórmula (1).

[0020] No componente sólido, R_I é preferivelmente alquila de C_1 - C_8 linear ou ramificado, tal como etila, propila, butila ou pentila.

[0021] No componente sólido, preferivelmente R_{II} e R_{III} são independentemente hidrogênio ou alquila de C_1 - C_3 linear ou ramificado não substituído ou substituído com halogênio, e mais preferivelmente hidrogênio, metila, etila, propila, clorometila, cloroetila, bromometila, bromoetila ou bromopropila.

[0022] No componente sólido, X é preferivelmente bromo, cloro ou iodo, e mais preferivelmente cloro.

[0023] Preferivelmente, no componente sólido, m está numa faixa de 0,5 a 1,5, n está numa faixa de 0,5 a 1,5 e $(m + n) = 2$. Muito preferivelmente, m é 1 e n é 1.

[0024] No componente sólido, o epóxido representado pela

fórmula (2) é preferivelmente pelo menos um de epóxi etano, epóxi propano, epóxi butano, epóxi cloro-propano, epóxi cloro-butano, epóxi bromo-propano e epóxi bromo-butano.

[0025] No componente sólido, o teor do epóxido representado pela fórmula (2) está preferivelmente numa faixa de 0,02 a 0,5 mol, mais preferivelmente de 0,02 a 0,3 mol e ainda mais preferivelmente de 0,02 a 0,1 mol por mol do composto de magnésio representado pela fórmula (1).

[0026] Preferivelmente, o componente sólido está presente na forma de partículas esféricas e tem um tamanho médio de partícula (D50) de 30 a 125 μm , e mais preferivelmente de 40 a 85 μm . Preferivelmente, o componente sólido tem um valor de distribuição de tamanhos de partículas (SPAN = $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$) de 0,6 a 2,5, e mais preferivelmente de 0,6 a 0,85. O tamanho médio de partícula e o valor de distribuição de tamanhos de partículas das partículas de componente sólido podem ser medidos num Masters Sizer Modelo 2000 (fabricado por Malvern Instruments Co., Ltd.).

[0027] Na reação para formar o componente de catalisador, em relação a um mol do composto de magnésio representado pela fórmula (1) no componente sólido, o composto de titânio pode ser usado numa quantidade de 5 a 200 mols, preferivelmente de 10 a 50 mol; e o doador de elétrons internos pode ser usado numa quantidade de 0,04 a 0,6 mol, preferivelmente de 0,07 a 0,5 mol, e mais preferivelmente de 0,1 a 0,4 mol.

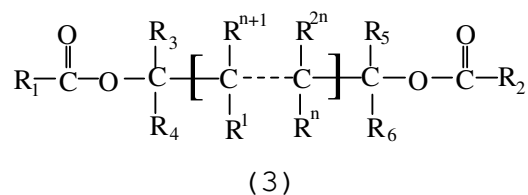
[0028] De acordo com a presente invenção, o composto de titânio pode ser qualquer composto de titânio usado comumente na técnica. Por exemplo, o composto de titânio pode ser escolhido daqueles representados pela fórmula $\text{Ti}(\text{OR}_{\text{IV}})_{4-a}\text{X}_a$, na qual R_{IV} pode ser um grupo hidrocarbila alifático de C_1 -

C_{14} , preferivelmente alquila de C_1 - C_8 , tal como metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, heptila ou similares; X pode ser halogênio, tal como F, Cl, Br, I ou uma combinação dos mesmos; e a é um número inteiro variando de 1 a 4. Preferivelmente, o composto de titânio é escolhido de tetracloreto de titânio, tetrabrometo de titânio, tetraiodeto de titânio, tetrabutoxi de titânio, tetraetoxi de titânio, cloreto tetrabutoxi de titânio, dicloreto dibutoxi de titânio, tricloreto butoxi de titânio, cloreto trietoxi de titânio, dicloreto dietoxi de titânio e tricloreto etoxi de titânio.

[0029] De acordo com a presente invenção, os doadores de elétrons internos podem ser uma combinação de quaisquer dois doadores de elétrons internos convencionais. Preferivelmente, a fim de que o catalisador de polimerização de olefinas que usa o dito componente de catalisador exiba atividade catalítica melhorada na polimerização de olefinas e dê polímero olefínico tendo isotaticidade melhorada, os doadores de elétrons internos são uma combinação de um primeiro doador de elétrons internos e um segundo doador de elétrons internos, sendo que o primeiro doador de elétrons internos é pelo menos um éster de diol, e o segundo doador de elétrons internos é pelo menos um diéter. Mais preferivelmente, a razão molar do primeiro doador de elétrons internos para o segundo doador de elétrons internos está numa faixa de 0,55:1 a 50:1, preferivelmente de 0,6:1 a 30:1, e mais preferivelmente de 0,65:1 a 10:1.

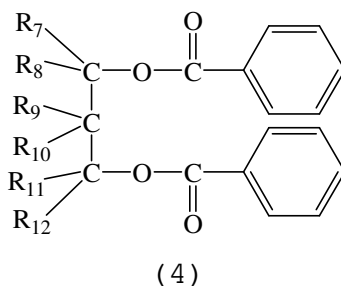
[0030] O éster de diol pode ser qualquer éster de diol usado convencionalmente como doador de elétrons internos. Preferivelmente, o éster de diol é escolhido daqueles

representados pela fórmula (3):



na qual, R_1 e R_2 são idênticos ou diferentes, e são, independentemente, alquila de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ linear ou ramificado, cicloalquila de $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, arila de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarila de $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ ou arilalquila de $\text{C}_7\text{-C}_{20}$, com os átomos de hidrogênio no anel fenila no arila, no alquilarila e no arilalquila serem opcionalmente substituídos por átomos de halogênio; $\text{R}_3\text{-R}_6$ e $\text{R}^1\text{-R}^{2n}$ são idênticos ou diferentes, e são, independentemente, hidrogênio, halogênio, alquila de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ linear ou ramificado, cicloalquila de $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, arila de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarila de $\text{C}_7\text{-C}_{20}$, arilalquila de $\text{C}_7\text{-C}_{20}$, alquenila de $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ ou arila de anéis fundidos de $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$, com átomos de carbono e/ou átomos de hidrogênio em $\text{R}_3\text{-R}_6$ e $\text{R}^1\text{-R}^{2n}$ sendo opcionalmente substituídos por heteroátomos escolhidos de nitrogênio, oxigênio, enxofre, silício, fósforo e halogênio, e dois ou mais de R_3 a R_6 e de R^1 a R^{2n} estão opcionalmente ligados para formar um anel saturado ou insaturado; e n é um número inteiro variando de 0 a 10.

[0031] Mais preferivelmente, o éster de diol ser escolhido daqueles representados pela fórmula (4):



na qual $\text{R}_7\text{-R}_{12}$ são idênticos ou diferentes, e são, independentemente, escolhidos de hidrogênio e alquila de $\text{C}_1\text{-}$

C₂₀ linear ou ramificado.

[0032] Ainda mais preferivelmente, o éster de diol ser escolhido de dibenzoato de 1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-metil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-etil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-propil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-butil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-etil-2-butil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2,2-dietil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-metil-2-propil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-isopropil-2-isopentil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2,4-pentileno glicol, dibenzoato de 3-metil-2,4-pentileno glicol, dibenzoato de 3-etil-2,4-pentileno glicol, dibenzoato de 3-propil-2,4-pentileno glicol, dibenzoato de 3-butil-2,4-pentileno glicol, dibenzoato de 3,3-dimetil-2,4-pentileno glicol, dibenzoato de 2-metil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2-etil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2-butil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2-metil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2-etil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2-propil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2-butil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 3-metil-3-butil-2,4-pentileno glicol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,5-pentileno glicol, dibenzoato de 1,6-hexileno glicol, dibenzoato de 6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 2-metil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 4-metil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 5-metil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 6-metil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3-etil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato

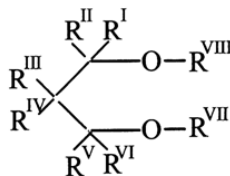
de 4-etil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 5-etil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 6-etil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3-propil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 4-propil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 5-propil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 6-propil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3-butil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 4-butil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 5-butil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 6-butil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3,5-dimetil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3,5-dietil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3,5-dipropil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3,5-dibutil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3,3-dimetil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3,3-dietil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3,3-dipropil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3,3-dibutil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2-metil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4-metil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 5-metil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 6-metil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 5-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-butil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2,3-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2,4-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2,5-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3,3-dimetil-3,5-heptileno glicol,

dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 6,6-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3,4-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3,5-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3,6-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4,5-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4,6-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 6,6-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2-metil-3-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2-metil-4-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2-metil-5-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-3-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-4-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-5-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4-metil-3-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4-metil-4-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4-metil-5-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2-metil-3-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2-metil-4-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2-metil-5-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-3-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-4-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-5-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4-metil-3-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4-metil-4-propil-3,5-heptileno glicol e dibenzoato de 4-metil-5-propil-3,5-heptileno glicol.

[0033] Muito preferivelmente, o éster de diol é escolhido dos ésteres de pentileno glicol mencionados acima e dos ésteres de heptileno glicol mencionados acima.

[0034] O diéter pode ser qualquer diéter usado convencionalmente na técnica como doador de elétrons

internos. Preferivelmente, o diéter é escolhido daqueles representados pela fórmula (5):



(5)

na qual R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V e R^{VI} são idênticos ou diferentes, e são escolhidos independentemente de hidrogênio, halogênio, alquila de C₁-C₂₀ linear ou ramificado, cicloalquila de C₃-C₂₀, arila de C₆-C₂₀, arilalquila de C₇-C₂₀ e alquilarila de C₇-C₂₀; R^{VII} e R^{VIII} são idênticos ou diferentes, e são escolhidos independentemente de alquila de C₁-C₂₀ linear ou ramificado, cicloalquila de C₃-C₂₀, arila de C₆-C₂₀, arilalquila de C₇-C₂₀ e alquilarila de C₇-C₂₀; e dois o mais dos grupos R^I-R^{VI} se ligam opcionalmente para formar um anel.

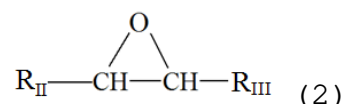
[0035] Mais preferivelmente, o diéter ser escolhido daqueles representados pela fórmula geral: R¹R²C(CH₂OR³)(CH₂OR⁴), na qual R¹ e R² são idênticos ou diferentes, e são escolhidos independentemente de alquila de C₁-C₁₈ linear ou ramificado, cicloalquila de C₃-C₁₈, arila de C₆-C₁₈ e arilalquila de C₇-C₁₈, e, opcionalmente, se ligam para formar um anel; e R³ e R⁴ são idênticos ou diferentes, e são, independentemente, alquila de C₁-C₁₀ linear ou ramificado.

[0036] Ainda mais preferivelmente, o diéter é escolhido de 2-(2-etil-hexil)-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-secbutil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclo-hexil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-ciclo-hexil-etil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-fenil-etil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-

cloro-fenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(difenil-metil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclo-hexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-benzil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-ciclo-hexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-ciclo-hexil-etil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-(2-etil-hexil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibenzil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclo-hexil-metil)-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-(1-metil-butil)-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-secbutil-1,3-dimetoxipropano, 2-benzil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclopentil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclopentil-2-secbutil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclo-hexil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclo-hexil-2-secbutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-secbutil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclo-hexil-2-ciclo-hexil-metil-1,3-dimetoxipropano e 9,9-dimetoxi-metil-fluoreno.

Num segundo aspecto, a presente invenção provê um método para preparar um componente de catalisador para polimerização de olefinas, compreendendo as etapas de: (1) preparar um componente sólido por um processo compreendendo: (a) reagir um haleto de magnésio de fórmula MgX_2 com um álcool de

fórmula $R_I\text{OH}$ na presença de pelo menos um estabilizador de dispersão polimérica na temperatura de 30 a 160°C num recipiente fechado para formar uma solução de aduto de haleto de magnésio-álcool; e (b) reagir a solução de aduto de haleto de magnésio-álcool com um epóxido representado pela fórmula (2):



na temperatura de 30 a 160°C para precipitar diretamente um componente sólido, sendo que X é halogênio; R_I é alquila de C_1 - C_{12} linear ou ramificado; R_{II} e R_{III} são idênticos ou diferentes, e são, independentemente, alquila de C_1 - C_5 linear ou ramificado substituído com halogênio, e sendo que, em relação a um mol do haleto de magnésio, a quantidade usada de álcool varia de 3 a 30 mols e a quantidade usada do epóxido representado pela fórmula (2) varia de 1 a 10 mols, e se usa o estabilizador de dispersão polimérica numa quantidade de 0,1 a 10% em peso, com base no peso total do haleto de magnésio e do álcool; e (2) contatar e reagir o componente sólido da etapa (1) com um composto de titânio na presença ou ausência de um solvente inerte, e adicionar pelo menos dois doadores de elétrons internos em um ou mais estágios antes, durante e/ou após a reação.

[0037] Quando aqui usada, a expressão "precipitar diretamente um componente sólido" tem os seguintes significados: (1) o componente sólido precipita através da reação química, isto é, na preparação, o componente sólido precipita diretamente através da reação química, do sistema original, e não há nenhuma necessidade de se usar outros meios tais como vaporizar um solvente ou alterar a

temperatura do sistema (tal como reduzir a temperatura do sistema de secagem por aspersão) para precipitar partículas sólidas dos reagentes; e (2) a obtenção da forma (tipicamente forma esférica) do componente sólido pode ser atingida sem a necessidade de se introduzir um material transportador inerte tendo boa morfologia de partícula (por exemplo, SiO_2 , óxidos metálicos ou similares) na precipitação.

[0038] Na etapa (1), preferivelmente, em relação a um mol do haleto de magnésio, a quantidade usada do álcool varia de 4 a 20 mols e a quantidade usada do epóxido representado pela fórmula (2) varia de 2 a 6 mols, e se usa o estabilizador de dispersão polimérica numa quantidade de 0,2 a 5% em peso, com base no peso total do haleto de magnésio e do álcool.

[0039] No haleto de magnésio MgX_2 , X é preferivelmente bromo, cloro ou iodo. Mais preferivelmente, o haleto de magnésio é pelo menos um escolhido de dicloreto de magnésio, dibrometo de magnésio e diiodeto de magnésio, e muito preferivelmente dicloreto de magnésio.

[0040] No álcool R_1OH , R_1 é preferivelmente um grupo alquila de C_1 - C_8 linear ou ramificado, mais preferivelmente um grupo alquila de C_2 - C_5 linear ou ramificado tal como etila, propila, butila ou pentila. Particularmente, o álcool pode ser pelo menos um escolhido de metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, pentanol, isopentano, n-hexanol, n-octanol e 2-etil-hexanol.

[0041] No epóxido representado pela fórmula (2), preferivelmente R_{II} e R_{III} são, independentemente, hidrogênio ou alquila de C_1 - C_3 linear ou ramificado, não substituído ou substituído com halogênio, e mais preferivelmente hidrogênio, metila, etila, propila, clorometila, cloroetila,

cloropropila, bromometila, bromoetila ou bromopropila. Particularmente, o epóxido pode ser pelo menos um escolhido de epóxi etano, epóxi propano, epóxi butano, epóxi cloro-propano, epóxi cloro-butano, epóxi bromo-propano e epóxi bromo-butano.

[0042] De acordo com a invenção, não há nenhuma limitação específica relativa ao peso molecular do estabilizador de dispersão polimérica. Entretanto, prefere-se que o estabilizador de dispersão polimérica tenha um peso molecular médio ponderal maior que 1.000, mais preferivelmente maior que 3.000, ainda mais preferivelmente de 6.000 a 2.000.000. Particularmente o estabilizador de dispersão polimérica pode ser pelo menos um escolhido de poliacrilatos, copolímeros de estireno/anidrido maleico, sulfonatos de poliestireno, produtos de condensação de ácido naftaleno-sulfônico/formaldeído, sulfatos de alquil fenil éter condensados, fosfatos de alquil fenol polioxietileno éter condensados, polietilenoiminas modificadas com copolímero de acrilato de oxialquila, sais de poli(vinil benzil trimetil amônio), poli(álcoois vinílicos), poliacrilamidas, copolímeros em blocos de óxido de etileno/óxido de propileno, polivinilpirrolidonas (PVPs), poli(acetatos de vinil-pirrolidona-co-vinila), poli(glicóis etilênicos) (PEGs), alquil fenil polioxietileno éteres e poli(metacrilatos de alquila), preferivelmente pelo menos um de polivinilpirrolidona, poli(acetatos de vinil-pirrolidona-co-vinila) e poli(glicóis etilênicos).

[0043] Na etapa (a) do processo para preparar o componente sólido, o haleto de magnésio, o álcool e o estabilizador de dispersão polimérica podem participar, numa forma

compreendendo uma quantidade mínima de água, na formação da solução de aduto de haleto de magnésio-álcool. A chamada "quantidade mínima de água" significa água introduzida inevitavelmente durante produção industrial ou armazenamento ou transporte, mas não adicionada propositadamente.

[0044] Na etapa (a) do processo para preparar o componente sólido, o haleto de magnésio, o álcool e o estabilizador de dispersão polimérica podem ser adicionados em qualquer ordem de adição.

[0045] Na etapa (a) do processo para preparar o componente sólido, o tempo de reação pode estar numa faixa de 0,1 a 5 horas, e preferivelmente de 0,5 a 2 horas.

[0046] Na etapa (b) do processo para preparar o componente sólido, o tempo de reação pode estar numa faixa de 0,1 a 5 horas, e preferivelmente de 0,3 a 1 horas.

[0047] As etapas (a) e (b) do processo para preparar o componente sólido utilizam opcionalmente um meio de dispersão inerte. O meio de dispersão inerte é qualquer um usado comumente na técnica. Por exemplo, o meio de dispersão inerte pode ser pelo menos um escolhido de hidrocarbonetos líquidos alifáticos, aromáticos ou alicíclicos e óleos de silicone. Particularmente, o meio de dispersão inerte pode ser pelo menos um de alcanos líquidos lineares ou ramificados tendo um comprimento de cadeia carbônica maior que 6 carbonos, querosenes, óleos parafínicos, óleos de vaselina, óleos brancos e óleos de metil-silicone. Preferivelmente, não se usa nenhum meio de dispersão inerte em ambas as etapas (a) e (b).

[0048] Numa incorporação preferida, o processo para preparar o componente sólido compreende: (I) aquecer a

mistura do haleto de magnésio, álcool e do pelo menos um estabilizador de dispersão polimérica num recipiente fechado com agitação numa temperatura de 30 a 160°C, e preferivelmente de 40 a 120°C, e permitir que a mistura reaja por 0,1 a 5 horas, e preferivelmente por 0,5 a 2 horas, para formar uma solução de aduto de haleto de magnésio-álcool, na qual a quantidade usada do álcool varia de 3 a 30 mols, e preferivelmente de 4 a 25 mols, por mol do haleto de magnésio, e a quantidade usada do estabilizador de dispersão polimérica é de 0,1 a 10% em peso, e preferivelmente de 0,2 a 5% em peso, com base no peso total do haleto de magnésio e do álcool; e (II) adicionar o epóxido representado pela fórmula (2) na solução de aduto de haleto de magnésio-álcool com agitação, e permitir que a mistura reaja na temperatura de 30 a 160°C, e preferivelmente de 40 a 120°C, por 0,1 a 5 horas, e preferivelmente por 0,3 a 1 hora, para formar o componente sólido particulado, no qual a quantidade usada do epóxido varia de 1 a 10 mols, e preferivelmente de 2 a 6 mols, por mol do haleto de magnésio.

[0049] Preferivelmente, o componente sólido particulado obtido pelo processo descrito acima para preparar o componente sólido é lavado com um solvente de hidrocarboneto inerte, por exemplo, hexano, heptano, octano, decano, tolueno ou similares, e depois secado para rapidamente ser usado na etapa subsequente (2) para preparar o componente de catalisador para polimerização de olefinas.

[0050] Preferivelmente, executa-se a etapa (2) do método inventivo como se segue: o componente sólido é suspenso numa alimentação de composto de titânio numa temperatura de -30°C a 0°C, e depois a suspensão é aquecida até uma temperatura de

40 a 130°C e permitida reagir por 0,1 a 5 horas. Mais preferivelmente, executa-se a etapa (2) do método inventivo como se segue: o componente sólido é suspenso numa alimentação de composto de titânio numa temperatura de -20°C a -10°C, e depois a suspensão é aquecida até uma temperatura de 80 a 130°C e permitida reagir por 0,5 a 2 horas. A alimentação de composto de titânio pode ser o composto de titânio puro ou uma mistura do composto de titânio e um solvente inerte. O solvente inerte pode ser escolhido de hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, hexanos, heptanos, octanos, decanos, tolueno e similares.

[0051] Na etapa (2), os doadores de elétrons internos podem ser adicionados em um ou mais estágios antes, durante e/ou após a reação do componente sólido com o composto de titânio, e os pelo menos dois doadores de elétrons internos podem ser introduzidos juntos ou separadamente em diferentes estágios. Preferivelmente, os pelo menos dois doadores de elétrons internos são introduzidos durante o aquecimento da mistura do componente sólido e do composto de titânio.

[0052] Preferivelmente, o método para preparar o componente de catalisador compreende ainda: após reagir o componente sólido com o composto de titânio, filtra-se o líquido e se recuperam os sólidos. Em seguida, os sólidos recuperados são lavados com um composto de titânio líquido (por exemplo, tetracloreto líquido) uma ou mais vezes, e preferivelmente de 2 a 4 vezes, e depois com um solvente inerte múltiplas vezes, para produzir o componente de catalisador sólido. O solvente inerte pode ser escolhido de hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, hexanos, heptanos,

octanos, decanos, tolueno e similares.

[0053] Na etapa (2), em relação a um mol de magnésio, a quantidade usada do composto de titânio pode variar de 5 a 200 mols, e preferivelmente de 10 a 50 mols, e a quantidade usada dos doadores de elétrons internos pode ser de 0,04 a 0,6 mol, preferivelmente de 0,07 a 0,5 mol, e mais preferivelmente de 0,1 a 0,4 mol.

[0054] No método acima, o composto de titânio e os doadores de elétrons internos são tais como aqui descritos anteriormente.

[0055] Num terceiro aspecto, a presente invenção provê um componente de catalisador para polimerização de olefinas pelo método descrito acima.

[0056] Num quarto aspecto, a presente invenção provê um catalisador para polimerização de olefinas compreendendo: (I) o componente de catalisador para polimerização de olefinas de acordo com a presente invenção; (II) pelo menos um composto de alquil alumínio; e (III) opcionalmente, pelo menos um doador de elétrons externos.

[0057] O composto de alquil alumínio pode ser qualquer um dos compostos de alquil alumínio comumente usados na técnica. Por exemplo, o alquil alumínio pode ser de fórmula geral AlR'_3 , na qual os R' são independentemente halogênio ou alquila de C_1 - C_8 não substituído ou substituído com halogênio com a condição que pelo menos um R' não é halogênio. Exemplos de alquila de C_1 - C_8 incluem, mas não se limitam a metila, etila, propila, n-butila, isobutila, pentila, hexila, n-heptila e n-octila. O halogênio pode ser flúor, cloro, bromo ou iodo. Particularmente o composto de alquil alumínio pode ser, por exemplo, um ou mais escolhidos de trietil alumínio,

triisobutil alumínio, tri-n-butil alumínio, tri-n-hexil alumínio, cloreto de dietil alumínio, dicloreto de etil alumínio, cloreto de di-n-butil alumínio, dicloreto de etil alumínio, dicloreto de isobutil alumínio e dicloreto de n-hexil alumínio.

[0058] O doador de elétrons externos pode ser escolhido de ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos, ésteres carboxílicos, cetonas, éteres, álcoois, lactonas, compostos orgânicos de fósforo e compostos orgânicos de silício. Preferivelmente, o doador de elétrons externos é um composto de silício de fórmula geral $(R_{17})_x(R_{18})_ySi(OR_{19})_z$, na qual R_{17} , R_{18} e R_{19} são independentemente um grupo hidrocarbila de C_1 - C_{18} compreendendo, opcionalmente, um heteroátomo, x e y são independentemente um número inteiro de 0 a 2, z é um número inteiro 1 a 3, e a soma de x , y e z é 4. Preferivelmente, R_{17} e R_{18} são independentemente alquila ou cicloalquila de C_3 - C_{10} compreendendo um heteroátomo; R_{19} é alquila de C_1 - C_{10} compreendendo, opcionalmente, um heteroátomo. Particularmente, o doador de elétrons externos pode ser por exemplo, escolhido de ciclo-hexil metil dimetoxi silano, diisopropil dimetoxi silano, di-n-butil dimetoxi silano, diisobutil dimetoxi silano, difenil dimetoxi silano, metil terciobutil dimetoxi silano, díciclopentil dimetoxi silano, 2-etil-piperidino terciobutil dimetoxi silano, 1,1,1-triflúor-2-propil 2-etil-piperidino dimetoxi silano e 1,1,1-triflúor-2-propil metil dimetoxi silano.

[0059] Em geral, no catalisador para polimerização de olefinas, uma razão molar do componente de catalisador para polimerização de olefinas em termos de titânio para o alquil

alumínio em termos de alumínio pode variar de 1:1 a 1:1.000, preferivelmente de 1:20 a 1:500, e uma razão molar do doador de elétrons externos para o alquil alumínio em termos de alumínio pode variar de 1:2 a 1:200, preferivelmente de 1:2,5 a 1:100.

[0060] De acordo com a presente invenção, na preparação do catalisador para polimerização de olefinas, o alquil alumínio e o composto doador de elétrons externos opcional podem ser misturados separadamente com o componente de catalisador para polimerização de olefinas e depois permitidos reagir, ou o alquil alumínio e o composto doador de elétrons externos opcional podem ser primeiramente misturados, e depois combinados e reagidos com o componente de catalisador para polimerização de olefinas.

[0061] De acordo com a presente invenção, quando se usa o catalisador para polimerização de olefinas numa polimerização de olefinas, o componente de catalisador para polimerização de olefinas, o alquil alumínio e o doador de elétrons externos opcional podem ser adicionados num reator de polimerização, quer separadamente ou após terem sido misturados. Alternativamente, o catalisador para polimerização de olefinas pode ser submetido a uma polimerização de olefinas através de um processo de polimerização bem conhecido na técnica e depois adicionado num reator de polimerização.

[0062] Num quinto aspecto, a invenção provê o uso do catalisador da invenção numa polimerização de olefinas.

[0063] O melhoramento da invenção caracteriza-se pelo fato de se utilizar um novo catalisador para polimerização de olefinas, embora os tipos específicos da olefina a ser

polimerizada bem como os processos e condições da polimerização olefínica sejam os mesmos conhecidos na técnica anterior.

[0064] De acordo com a presente invenção, o catalisador descrito acima é especialmente apropriado para a homopolimerização e copolimerização de olefinas de fórmula geral $\text{CH}_2=\text{CHR}$, na qual R é hidrogênio, alquila de $\text{C}_1\text{-C}_6$ ou arila de $\text{C}_6\text{-C}_{12}$.

[0065] De acordo com a presente invenção, a polimerização de olefinas pode ser executada de acordo com processos conhecidos. Especificamente, a polimerização de olefinas pode ser executada em fase líquida de monômeros ou em solvente inerte contendo monômero, ou em fase gasosa, ou numa combinação de fase gasosa e fase líquida, em atmosfera inerte. De modo geral, a temperatura de polimerização está numa faixa de 0°C a 150°C , e preferivelmente de 60°C a 90°C , e a pressão de polimerização pode ser maior ou igual à pressão normal, por exemplo, numa faixa de 0,01 a 10 MPa (manométrica), preferivelmente de 0,01 a 2 MPa (manométrica), e mais preferivelmente de 0,1 a 2 MPa (manométrica). Na polimerização, pode-se adicionar hidrogênio como um regulador do peso molecular do polímero ao sistema de reação para ajustar o peso molecular e o índice de fusão de um polímero. Além disso, o solvente e gás inertes usados na polimerização de olefinas bem como suas quantidades são bem conhecidos de uma pessoa habilitada na técnica, e conseqüentemente, não são aqui descritos.

[0066] Portanto, de acordo com este aspecto da invenção, a presente invenção provê ainda um método para

polimerização de olefinas, compreendendo contatar uma olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}$, na qual R é hidrogênio, alquila de $\text{C}_1\text{-C}_6$ ou arila de $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, e opcionalmente um comonômero com o catalisador da invenção em condições de polimerização, para formar um polímero olefínico; e recuperar o polímero olefínico resultante.

[0067] Numa incorporação preferida, a polimerização de olefinas é homopolimerização de propileno ou copolimerização de propileno e um comonômero. Exemplos do copolímero copolimerizável com propileno incluem etileno, α -olefinas de C_{4-12} e diolefinas de C_{4-20} .

Exemplos

[0068] Provêm-se os exemplos seguintes para ilustrar adicionalmente a presente invenção e sem nenhuma intenção de limitar a abrangência da mesma.

Métodos de teste:

[0069] 1. Composição de componente sólido: dissolveu-se o componente sólido em fosfato de fosfato de tri-n-butila e deuterotolueno, e se adquiriu espectro de NMR de ^1H num espectrômetro de ressonância magnética nuclear.

[0070] 2. Índice de fusão de polímero: medido de acordo com ASTM D1238-99.

[0071] 3. Isotaticidade de polímero: medida por método de extração com heptano executado como se segue: extraiu-se 2 g de amostra de polímero seco com heptano em ebulição num extrator por 6 horas, depois secou-se a substância residual até peso constante, e a razão do peso do polímero residual (em g) para 2 g foi considerada como isotaticidade.

[0072] Distribuição de tamanho de partícula: mediu-se o

tamanho médio de partícula e a distribuição de tamanho de partícula das partículas de componente sólido no Masters Sizer Modelo 2000 (fabricado por Malvern Instruments Co., Ltd.), com o valor de distribuição de tamanho de partícula sendo definido como $SPAN = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$.

Exemplos de Preparação 1 a 17

[0073] Carregou-se, sucessivamente, um reator de 500 mL com cloreto de magnésio, um álcool (R_1OH) e um estabilizador de dispersão polimérica. Depois os conteúdos foram aquecidos até a temperatura de reação (T) com agitação e permitidos reagir nessa temperatura por 1 hora. Em seguida, adicionou-se um epóxido (E) aos conteúdos, e a reação continuou nessa temperatura por 0,5 h. O líquido foi filtrado e os sólidos residuais foram lavados 5 vezes com hexano e depois secados a vácuo, para propiciar um componente sólido particulado. Componentes sólidos esféricos A1 a A17 foram preparados usando as condições de preparação mostradas na Tabela 1 abaixo, respectivamente, e a Tabela 1 mostra também seus tamanhos médios de partículas (D_{50}) e os valores de distribuição de tamanhos de partículas (SPAN). A Figura 1 mostra um espectro de NMR de 1H do componente sólido A1, a Figura 2 mostra um espectro de NMR de 1H do componente sólido A2, a Figura 3 mostra um espectro de NMR de 1H do componente sólido A13, e Figura 4 mostra um espectro de NMR de 1H do componente sólido A15 e a Figura 5 mostra uma microfotografia óptica do componente sólido A1.

Tabela 1

Exemplo de preparação nº	Compo- nente sólido	T	R ₁ (OH)	E	R ₁ (OH) / MgCl ₂	E/MgCl ₂	Estabilizador e quantidade (% em peso)		D50	SPAN
		°C			mol/mol	mol/mol			µm	
1	A1	80	etanol	epóxi cloro- propano	14	3	PVP (Mw=10000)	1.6	59.0	0.64
2	A2	80	etanol	epóxi cloro- propano	15	3	PVP (Mw=10000)	1.4	62.3	0.65
3	A3	50	etanol	epóxi cloro- propano	18	3	PVP (Mw=10000)	1.0	61.7	0.69
4	A4	50	etanol	epóxi cloro- propano	20	3	PVP (Mw=8000)	0.5	82.3	0.70
5	A5	70	etanol	epóxi cloro- propano	15	3	PVP (Mw=10000)	1.4	53.9	0.68
6	A6	90	etanol	epóxi cloro- propano	14	3	PVP (Mw=10000)	1.2	70.3	0.68
7	A7	80	etanol	epóxi cloro- propano	14	2	PVP (Mw=10000)	1.6	72.3	0.69
8	A8	80	etanol	epóxi cloro- propano	14	2	PVP (Mw=10000)	3.2	65.7	0.84
9	A9	80	etanol	epóxi cloro- propano	14	4	PVP (Mw=10000)	1.4	56.3	0.74
10	A10	80	etanol	epóxi cloro- propano	15	3	PVP (Mw=10000)	1.8	45.5	0.69
11	A11	80	etanol	epóxi cloro- propano	15	3	PVP (Mw=58000)	1.5	61.5	0.82
12	A12	80	etanol	epóxi cloro- propano	15	3	PVP (Mw=130×10 ⁴)	1.5	57.8	2.4
13	A13	90	butanol	epóxi cloro- propano	12	3	PVP (Mw=10000)	1.5	34.7	0.65
14	A14	100	butanol	epóxi cloro- propano	12	3	PVP (Mw=10000)	1.5	42.3	0.68
15	A15	90	etanol + butanol	epóxi cloro- propano	6 + 6	3	PVP (Mw=10000)	1.5	53.8	0.78
16	A16	90	etanol+ iso- octanol	epóxi cloro- propano	2 + 2	2	PVP (Mw=10000)	1.5	33.3	1.0
17	A17	80	etanol	epóxi cloro- propano	15	3	PEG (Mw=6000)	1.5	120.4	1.5

[0074] Pode-se observar da Tabela 1 e da Figura 5 que as partículas dos componentes sólidos preparados pelo método inventivo têm forma esférica e têm uma distribuição estreita de tamanhos de partículas.

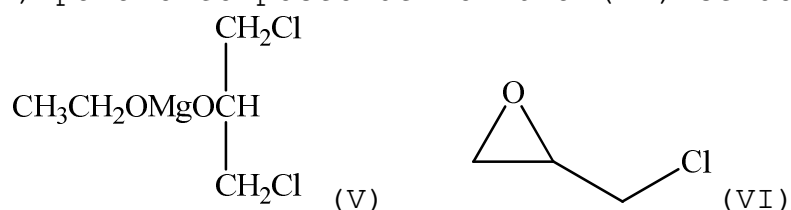
[0075] A designação e área integral de cada pico no espectro de NMR de ¹H do componente sólido A1 estão mostrados na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2

Grupo designado	Deslocamento químico, ppm	Área integral
CH ₃ (V)	1,40	3,01
CH ₂ (V)	3,93	7,10-5,10=2
CH (V)	4,29	1,00
CH ₂ Cl (V)	3,79	4,00
CH ₂ Cl (VI)	2,87	0,08
C-CH-C (VI)	2,60	0,04
C-CH-O (VI)	2,16	0,04
C-CH-O (VI)	1,95	0,04

Notação: O pico na Figura 1 que não é designado para um grupo é o pico de solvente.

[0076] Portanto, pode-se saber que o componente sólido A1 consiste principalmente do composto de fórmula (V) e do composto de fórmula (VI), com a razão molar do composto de fórmula (V) para o composto de fórmula (VI) sendo 1:0,04.



[0077] A designação e área integral de cada pico no espectro de NMR de ¹H do componente sólido A2 estão mostrados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3

Grupo designado	Deslocamento químico, ppm	Área integral
CH ₃ (V)	1,41	3,03
CH ₂ (V)	3,94	7,26-5,23=2,03
CH (V)	4,31	1,00
CH ₂ Cl (V)	3,81	3,99
CH ₂ Cl (VI)	2,88	0,13
C-CH-C (VI)	2,61	0,06
C-CH-O (VI)	2,17	0,07
C-CH-O (VI)	1,95	0,07

Notação: O pico na Figura 2 que não é designado para um grupo é o pico de solvente.

[0078] Portanto, pode-se saber que o componente sólido A2

consiste principalmente do composto de fórmula (V) e do composto de fórmula (VI), com a razão molar do composto de fórmula (V) para o composto de fórmula (VI) sendo 1:0,07.

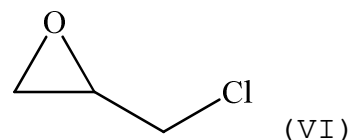
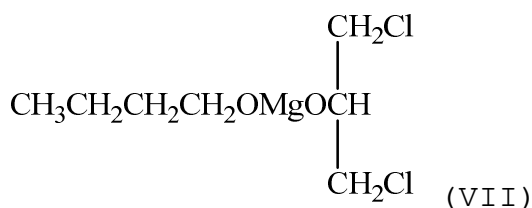
[0079] A designação e área integral de cada pico no espectro de NMR de ^1H do componente sólido A13 estão mostrados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4

Grupo designado	Deslocamento químico, ppm	Área integral
CH_3 (VII)	1,09	3,00
CH_2 (VII)	3,87	2,00
CH_2 (VII)	1,76	2,00
CH_2 (VII)	1,48	8,60-6,60=2,00
CH (VII)	4,28	1,00
CH_2Cl (VII)	3,78	6,00-2,00=4,00
CH_2Cl (VI)	2,87	0,04
$\text{C}-\text{CH}-\text{C}$ (VI)	2,60	0,02
$\text{C}-\text{CH}-\text{O}$ (VI)	2,14	0,02
$\text{C}-\text{CH}-\text{O}$ (VI)	1,94	0,02

Notação: O pico na Figura 3 que não é designado para um grupo é o pico de solvente.

[0080] Portanto, pode-se saber que o componente sólido A13 consiste principalmente do composto de fórmula (VII) e do composto de fórmula (VI), com a razão molar do composto de fórmula (VII) para o composto de fórmula (VI) sendo 1:0,02.



[0081] A designação e área integral de cada pico no espectro de NMR de ^1H do componente sólido A15 estão mostrados na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5

Grupo designado	Deslocamento químico, ppm	Área integral
CH ₃ (V)	1,40	9,08-6,88-1,18=1,02
CH ₂ (V)	3,95	5,86-4-1,18=0,68
CH ₃ (VII)	1,06	1,77
CH ₂ (VII)	3,86	1,18
CH ₂ (VII)	1,74	1,18
CH ₂ (VII)	1,51	1,18
CH (VII)	4,34	1,00
CH ₂ Cl (VII)	3,84	4,00
CH ₂ Cl (VI)	2,86	0,49
C-CH-C (VI)	2,60	0,23
C-CH-O (VI)	2,15	0,24
C-CH-O (VI)	1,94	0,24

Notação: O pico na Figura 4 que não é designado para um grupo é o pico de solvente

[0082] Portanto, pode-se saber que o componente sólido A15 consiste principalmente do composto de fórmula (V), do composto de fórmula (VI) e do composto de fórmula (VII), com a razão molar do composto de fórmula (VI) para a soma do composto de fórmula (V) e do composto de fórmula (VII) é 0,24:1 e a razão molar do composto de fórmula (VI) para o composto de fórmula (VII) é 1:1,74.

Exemplo Comparativo 1

[0083] Preparou-se um componente sólido de acordo com o procedimento descrito no Exemplo de Preparação 1, exceto que a PVP (polivinilpirrolidona) usada no Exemplo de Preparação 1 foi substituída por 180 mL de óleo branco, produzindo dessa maneira o componente sólido esférico D1.

Exemplo Comparativo 2

[0084] Preparou-se um componente sólido de acordo com o procedimento descrito no Exemplo de Preparação 1, exceto que a PVP usada no Exemplo de Preparação 1 foi substituída pelo mesmo peso de tensoativo não iônico Span 80,

produzindo assim o componente sólido aglomerado D2. A Figura 6 mostra uma microfotografia óptica deste componente sólido.

Exemplo Comparativo 3

[0085] Preparou-se um componente sólido de acordo com o procedimento descrito no Exemplo de Preparação 1, exceto que se omitiu o estabilizador de dispersão polimérica PVP, produzindo assim o componente sólido aglomerado D3.

Exemplo 1

[0086] Usa-se este exemplo para ilustrar o componente de catalisador inventivo para polimerização de olefinas, a preparação do mesmo, catalisador para polimerização de olefinas e seu uso.

(1) Preparação do componente de catalisador

[0087] Adicionou-se 100 mL de tetracloreto de titânio num reator de vidro de 300 mL e se resfriou até -20°C. Depois, adicionou-se ao reator 8 g do componente sólido A1 do Exemplo de Preparação 1, e se aqueceram os conteúdos até 110°C, adicionando-se ao reator 4,4 mmol de dibenzoato de 2,4-pentileno glicol e 5,2 mmol de 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano. Após manter-se os conteúdos a 110°C por 0,5 hora, removeu-se o líquido através de filtração a vácuo, e os resíduos foram lavados duas vezes com tetracloreto de titânio e três vezes com hexano, e secados a vácuo para dar um componente de catalisador sólido Cat-1.

(2) Polimerização em massa em fase líquida de propileno

[0088] Executou-se a polimerização em massa em fase líquida de propileno numa autoclave de aço inoxidável de 5 L como se segue: numa atmosfera de nitrogênio, carregou-se

a autoclave sucessivamente com 1 mL de solução de trietil alumínio em hexano (tendo uma concentração de 0,5 mmol/mL), 0,1 mL de solução de ciclo-hexil metil dimetoxi silano (CHMMS) em hexano (tendo uma concentração de 0,1 mmol/mL) e 4 mg do catalisador sólido Cat-1 preparado acima. Fechou-se a autoclave, e depois, introduziu-se nela uma determinada quantidade (volume padrão) de gás hidrogênio e 2,3 L de propileno líquido. Os conteúdos foram aquecidos a 70°C e a polimerização continuou a 70°C por 1 hora. A autoclave foi resfriada, ventilada e descarregada. O homopolímero de propileno obtido foi secado e depois pesado. A Tabela 6 abaixo mostra os resultados.

Exemplo 2

[0089] Usa-se este exemplo para ilustrar o componente de catalisador inventivo para polimerização de olefinas, a preparação do mesmo, catalisador para polimerização de olefinas e seu uso.

[0090] De acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1, preparou-se um componente de catalisador e se executou a polimerização em massa em fase líquida de propileno, exceto que na preparação do componente de catalisador, o componente sólido usado é o componente sólido A2 preparado no Exemplo de Preparação 2, e foram adicionados doadores de elétrons internos da seguinte maneira: 2,1 mmol de dibenzoato de 2,4-pentileno glicol e 2,5 mmol de 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano foram adicionados no início do aquecimento, e 2,3 mmol de dibenzoato de 2,4-pentileno glicol e 2,8 mmol de 9,9-dimetoxi-metil-fluoreno foram adicionados quando a

temperatura atingiu um valor próximo da temperatura alvo (isto é, 110°C). A tabela 6 abaixo mostra os resultados.

Exemplo 3

[0091] Usa-se este exemplo para ilustrar o componente de catalisador inventivo para polimerização de olefinas, a preparação do mesmo, catalisador para polimerização de olefinas e seu uso.

[0092] De acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1, preparou-se um componente de catalisador e se executou a polimerização em massa em fase líquida de propileno, exceto que na preparação do componente de catalisador, o componente sólido usado é o componente sólido A13 preparado no Exemplo de Preparação 13, e foram adicionados doadores de elétrons internos da seguinte maneira: adicionaram-se 5 mmol de dibenzoato de 3-butil-3,5-heptileno glicol no início do aquecimento, e 5,2 mmol de 9,9-dimetoxi-metil-fluoreno foram adicionados quando a temperatura atingiu um valor próximo da temperatura alvo (isto é, 110°C). A tabela 6 abaixo mostra os resultados.

Exemplo Comparativo 4

[0093] De acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1, preparou-se um componente de catalisador e se executou a polimerização em massa em fase líquida de propileno, exceto que na preparação do componente de catalisador, o componente sólido usado é o componente sólido D1 preparado no Exemplo Comparativo 1. A tabela 6 abaixo mostra os resultados.

Tabela 6

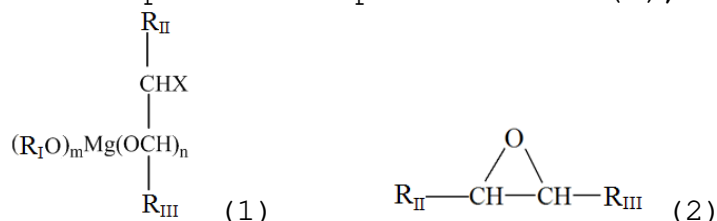
Exemplo n°	Componente sólido	Al/Si (mol/mol)	Quantidade de gás hidrogênio (NL)	Atividade de polimerização (kg de PP/g de Cat)	Índice isotático de polímero (% em peso)	Índice de fusão de polímero (g/10min)
Exemplo 1	A1	-	2	125,4	98,8	2,0
	A1	50	6,5	121,6	98,2	12,4
Exemplo 2	A2	-	2	115,1	98,6	2,1
	A2	50	6,5	104,0	97,8	13,7
Exemplo 3	A13	-	2	100,0	97,7	2,6
	A13	50	2	99,1	98,3	2,7
	A13	50	6,5	86,1	97,8	25,3
Exemplo Comp. 4	D1	50	2	33,6	97,0	7,5

Notação: “-” indica que não se usou nenhum doador de elétrons externos.

[0094] A partir dos dados na Tabela 6, pode-se observar que, quando se usa o catalisador da invenção na polimerização de propileno pode-se obter uma elevada atividade de polimerização e uma elevada capacidade de estéreo direcionamento e, ao mesmo tempo, o catalisador de polimerização de olefinas da invenção tem uma boa resposta de hidrogênio. Particularmente, quando se usa o catalisador da invenção para executar polimerização de propileno, o polímero resultante tem um alto índice isotático, mesmo quando ele tem um alto índice de fusão.

REIVINDICAÇÕES

1. Componente de catalisador para polimerização de olefinas, caracterizado pelo fato de compreender produtos de reação dos seguintes componentes: (1) um componente sólido; (2) pelo menos um composto de titânio; e (3) pelo menos dois doadores de elétrons internos; sendo que o componente sólido compreende um composto de magnésio representado pela fórmula (1) e um epóxido representado pela fórmula (2),



nas quais, R_{I} é um grupo alquila de $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ linear ou ramificado; R_{II} e R_{III} são idênticos ou diferentes, e são, independentemente, hidrogênio ou alquila de $\text{C}_1\text{-C}_5$ linear ou ramificado não substituído ou substituído com halogênio; X é halogênio; m está numa faixa de 0,1 a 1,9; n está numa faixa de 0,1 a 1,9; e $(m + n) = 2$;

sendo que o teor de epóxido representado pela fórmula (2) está numa faixa de 0,01 a 0,8 mol por mol do composto de magnésio representado pela fórmula (1); e

sendo que o componente sólido é obtido pela reação de uma solução de aduto haleto de magnésio-álcool com o epóxido representado pela fórmula (2) na presença de um estabilizante de dispersão polimérica, sendo que o estabilizante de dispersão polimérico é escolhido de de poliacrilatos, copolímeros de estireno/anidrido maleico, sulfonatos de poliestireno, produtos de condensação de ácido naftaleno-sulfônico/formaldeído, sulfatos de alquil fenil éter condensados, fosfatos de alquil fenol polioxietileno éter

condensados, polietilenoiminas modificadas com copolímero de acrilato de oxialquila, sais de poli(vinil benzil trimetil amônio), poli(álcoois vinílicos), poliacrilamidas, copolímeros em blocos de óxido de etileno/óxido de propileno, polivinilpirrolidonas (PVPs), poli(acetatos de vinilpirrolidona-co-vinila), poli(glicóis etilênicos) (PEGs), alquil fenil polioxietileno éteres, poli(metacrilatos de alquila), e misturas dos mesmos, e o peso molecular médio ponderal do estabilizador de dispersão polimérica ser maior que 1000.

2. Componente de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de R_I ser um grupo alquila de C_1-C_8 linear ou ramificado; R_{II} e R_{III} serem, independentemente, hidrogênio ou alquila de C_1-C_3 linear ou ramificado não substituído ou substituído com halogênio; X ser cloro; m estar numa faixa de 0,5 a 1,5; n estar numa faixa de 0,5 a 1,5; e $(m + n) = 2$.

3. Componente de catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de, no componente sólido, o teor do epóxido representado pela fórmula (2) estar numa faixa de 0,02 a 0,5 mol, por mol do composto de magnésio representado pela fórmula (1).

4. Componente de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de no componente sólido, a quantidade do epóxido representado pela fórmula (2) estar em uma faixa de 0,02 a 0,1 mol, por mol do composto de magnésio representado pela fórmula (1).

5. Componente de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a relação para um mol do composto de magnésio representado pela fórmula (1) no

componente sólido, a quantidade do composto de titânio é de 5 a 200 mols, e a quantidade dos doadores de elétrons internos é de 0,04 a 0,6 mol.

6. Componente de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a relação para um mol do composto de magnésio representado pela fórmula (1) no componente sólido, a quantidade do composto de titânio é de 10 a 50 mols; e a quantidade dos doadores de elétrons internos é de 0,1 a 0,4 mol.

7. Componente de catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de o composto de titânio ser escolhido daqueles de fórmula $Ti(OR_{IV})_{4-a}X_a$, na qual R_{IV} é um grupo hidrocarbila alifático de C_1-C_{14} , X é halogênio, e a é um número inteiro variando de 1 a 4.

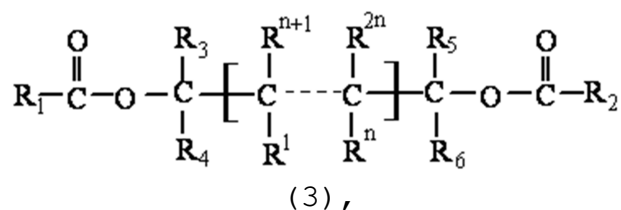
8. Componente de catalisador, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de o composto de titânio ser escolhido a partir de tetracloreto de titânio, tetrabrometo de titânio, tetraiodeto de titânio, tetrabutoxi de titânio, tetraetoxi de titânio, cloreto tetrabutoxi de titânio, dicloreto dibutoxi de titânio, tricloreto butoxi de titânio, cloreto trietoxi de titânio, dicloreto dietoxi de titânio e tricloreto etoxi de titânio.

9. Componente de catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de os doadores de elétrons internos serem uma combinação de um primeiro doador de elétrons internos e de um segundo doador de elétrons internos, sendo que o primeiro doador de elétrons internos é pelo menos um éster de diol, e o segundo doador de elétrons internos é pelo menos um composto diéter, e sendo que a razão molar do primeiro doador de elétrons internos

para o segundo doador de elétrons internos está numa faixa de 0,55:1 a 50:1.10. Composto de catalisador, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de a razão molar do primeiro doador de elétrons internos para o segundo doador de elétrons interno estar em uma faixa de 0,6:1 a 30:1.

11. Composto de catalisador, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de a razão molar do primeiro doador de elétrons internos para o segundo doador de elétrons interno estar em uma faixa de 0,65:1 a 10:1.

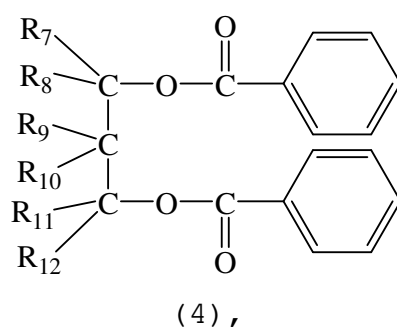
12. Componente de catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 9 a 11, caracterizado pelo fato de o éster de diol ser escolhido daqueles representados pela fórmula (3):



na qual, R_1 e R_2 são idênticos ou diferentes, e são, independentemente, alquila de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ linear ou ramificado, cicloalquila de $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, arila de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarila de $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ ou arilalquila de $\text{C}_7\text{-C}_{20}$, com os átomos de hidrogênio no anel fenila no arila, no alquilarila e no arilalquila serem opcionalmente substituídos por átomos de halogênio; $\text{R}_3\text{-R}_6$ e $\text{R}^1\text{-R}^{2n}$ são idênticos ou diferentes, e são, independentemente, hidrogênio, halogênio, alquila de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ linear ou ramificado, cicloalquila de $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, arila de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarila de $\text{C}_7\text{-C}_{20}$, arilalquila de $\text{C}_7\text{-C}_{20}$, alquenila de $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ ou arila de anéis fundidos de $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$, com átomos de carbono e/ou átomos de hidrogênio em $\text{R}_3\text{-R}_6$ e $\text{R}^1\text{-R}^{2n}$ sendo opcionalmente substituídos por heteroátomos escolhidos de nitrogênio, oxigênio, enxofre,

silício, fósforo e halogênio, e dois ou mais de R_3 a R_6 e de R^1 a R^{2n} estão opcionalmente ligados para formar um anel saturado ou insaturado; e n é um número inteiro variando de 0 a 10.

13. Componente de catalisador, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de o éster de diol ser escolhido daqueles representados pela fórmula (4):



na qual R_7 - R_{12} são idênticos ou diferentes, e são, independentemente, escolhidos de hidrogênio e alquila de C_1 - C_{20} linear ou ramificado.

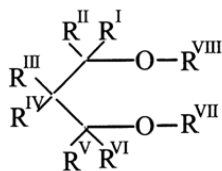
14. Componente de catalisador, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de o éster de diol ser escolhido de dibenzoato de 1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-metil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-etil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-propil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-butil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-etil-2-butil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2,2-dietil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-metil-2-propil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2-isopropil-2-isopentil-1,3-propileno glicol, dibenzoato de 2,4-pentileno glicol, dibenzoato de 3-metil-2,4-pentileno glicol, dibenzoato de 3-etil-2,4-pentileno glicol, dibenzoato de 3-propil-2,4-

pentileno glicol, dibenzoato de 3-butil-2,4-pentileno glicol, dibenzoato de 3,3-dimetil-2,4-pentileno glicol, dibenzoato de 2-metil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2-etil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2-butil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2-metil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2-etil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2-propil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2-butil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentileno glicol, dibenzoato de 3-metil-3-butil-2,4-pentileno glicol, dibenzoato de 2,2-dimetil-1,5-pentileno glicol, dibenzoato de 1,6-hexileno glicol, dibenzoato de 6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 2-metil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 4-metil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 5-metil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 6-metil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3-etil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 4-etil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 5-etil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 6-etil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3-propil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 4-propil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 5-propil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 6-propil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3-butil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 4-butil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 5-butil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 6-butil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3,5-dimetil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3,5-dietil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3,5-dipropil-6-eno-2,4-heptileno glicol, dibenzoato de 3,5-dibutil-6-eno-2,4-heptileno glicol,

dibenzoato de 3,3-dimetil-6-eno-2,4-heptileno glicol,
dibenzoato de 3,3-dietil-6-eno-2,4-heptileno glicol,
dibenzoato de 3,3-dipropil-6-eno-2,4-heptileno glicol,
dibenzoato de 3,3-dibutil-6-eno-2,4-heptileno glicol,
dibenzoato de 3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2-metil-
3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-3,5-heptileno
glicol, dibenzoato de 4-metil-3,5-heptileno glicol,
dibenzoato de 5-metil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 6-
metil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-etil-3,5-
heptileno glicol, dibenzoato de 4-etil-3,5-heptileno glicol,
dibenzoato de 5-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-
propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4-propil-3,5-
heptileno glicol, dibenzoato de 3-butil-3,5-heptileno glicol,
dibenzoato de 2,3-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de
2,4-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2,5-dimetil-
3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2,6-dimetil-3,5-heptileno
glicol, dibenzoato de 3,3-dimetil-3,5-heptileno glicol,
dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de
6,6-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2,6-dimetil-
3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3,4-dimetil-3,5-heptileno
glicol, dibenzoato de 3,5-dimetil-3,5-heptileno glicol,
dibenzoato de 3,6-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de
4,5-dimetil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4,6-dimetil-
3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4,4-dimetil-3,5-heptileno
glicol, dibenzoato de 6,6-dimetil-3,5-heptileno glicol,
dibenzoato de 2-metil-3-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato
de 2-metil-4-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2-
metil-5-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-3-
etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-4-etil-3,5-
heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-5-etil-3,5-heptileno

glicol, dibenzoato de 4-metil-3-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4-metil-4-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4-metil-5-etil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2-metil-3-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2-metil-4-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 2-metil-5-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-3-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-4-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 3-metil-5-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4-metil-3-propil-3,5-heptileno glicol, dibenzoato de 4-metil-4-propil-3,5-heptileno glicol e dibenzoato de 4-metil-5-propil-3,5-heptileno glicol.

15. Componente de catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 9 a 11, caracterizado pelo fato de o diéter ser escolhido daqueles representados pela fórmula (5):



(5)

na qual, R^{I} , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^{V} e R^{VI} são idênticos ou diferentes, e são escolhidos independentemente de hidrogênio, halogênio, alquila de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ linear ou ramificado, cicloalquila de $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, arila de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, arilalquila de $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ e alquilarila de $\text{C}_7\text{-C}_{20}$; R^{VII} e R^{VIII} são idênticos ou diferentes, e são escolhidos independentemente de alquila de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ linear ou ramificado, cicloalquila de $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, arila de $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, arilalquila de $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ e alquilarila de $\text{C}_7\text{-C}_{20}$; e dois o mais dos grupos $\text{R}^{\text{I}}\text{-R}^{\text{VI}}$ se ligam opcionalmente para formar um anel.

16. Componente de catalisador, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de o diéter ser escolhido

daqueles representados pela fórmula geral: $R^1R^2C(CH_2OR^3)(CH_2OR^4)$, na qual R^1 e R^2 são idênticos ou diferentes, e são escolhidos independentemente de alquila de C_1 - C_{18} linear ou ramificado, cicloalquila de C_3 - C_{18} , arila de C_6 - C_{18} e arilalquila de C_7 - C_{18} , e, opcionalmente, se ligam para formar um anel; e R^3 e R^4 são idênticos ou diferentes, e são, independentemente, alquila de C_1 - C_{10} linear ou ramificado.

17. Componente de catalisador, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de o componente diéter ser escolhido de 2-(2-etil-hexil)-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-secbutil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclo-hexil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-ciclo-hexil-etil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-fenil-etil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-cloro-fenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(difenil-metil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclo-hexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-benzil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-ciclo-hexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-ciclo-hexil-etil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-(2-etil-hexil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibenzil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(ciclo-hexil-metil)-1,3-dimetoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano,

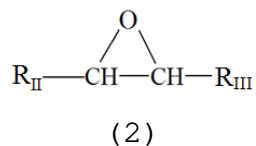
2-(1-metil-butil)-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-secbutil-1,3-dimetoxipropano, 2-benzil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclopentil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclopentil-2-secbutil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclo-hexil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclo-hexil-2-secbutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-secbutil-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclo-hexil-2-ciclo-hexil-metil-1,3-dimetoxipropano e 9,9-dimetoxi-metil-fluoreno.

18. Método para preparar um componente de catalisador, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

(1) preparar um componente sólido por um processo compreendendo:

(a) reagir um haleto de magnésio de fórmula MgX_2 com um álcool de fórmula $R_I OH$ na presença de pelo menos um estabilizador de dispersão polimérica na temperatura de 30 a 160°C num recipiente fechado para formar uma solução de aduto de haleto de magnésio-álcool; e

(b) reagir a solução de aduto de haleto de magnésio-álcool com um epóxido representado pela fórmula (2):



na temperatura de 30 a 160°C para formar um componente sólido,

sendo que X é halogênio; R_I é alquila de C_1 - C_{12} linear ou ramificado; R_{II} e R_{III} são idênticos ou diferentes, e são, independentemente, alquila de C_1 - C_5 linear ou ramificado substituído com halogênio, e

sendo que, em relação a um mol do haleto de magnésio, a quantidade usada de álcool varia de 3 a 30 mols e a quantidade usada do epóxido representado pela fórmula (2) varia de 1 a 10 mols, e se usa o estabilizador de dispersão polimérica numa quantidade de 0,1 a 10% em peso, com base no peso total do haleto de magnésio e do álcool; e

(2) contatar e reagir o componente sólido da etapa (1) com um composto de titânio na presença ou ausência de um solvente inerte, e adicionar pelo menos dois doadores de elétrons internos em um ou mais estágios antes, durante e/ou após a reação;

sendo que o componente sólido é obtido pela reação de uma solução de aduto haleto de magnésio-álcool com o epóxido representado pela fórmula (2) na presença de um estabilizante de dispersão polimérica, sendo que o estabilizante de dispersão polimérico é escolhido de poli(acrilatos), copolímeros de estireno/anidrido maleico, sulfonatos de poliestireno, produtos de condensação de ácido naftaleno-sulfônico/formaldeído, sulfatos de alquil fenil éter condensados, fosfatos de alquil fenol polioxietileno éter condensados, polietilenoiminas modificadas com copolímero de acrilato de oxialquila, sais de poli(vinil benzil trimetil amônio), poli(álcoois vinílicos), poliacrilamidas, copolímeros em blocos de óxido de etileno/óxido de propileno, polivinilpirrolidonas (PVPs), poli(acetatos de vinil-pirrolidona-co-vinila), poli(glicóis etilênicos) (PEGs), alquil fenil polioxietileno éteres, poli(metacrilatos de alquila), e misturas dos mesmos, e o peso molecular médio ponderal do estabilizador de dispersão polimérica ser maior que 1000.

19. Método, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de em relação a um mol do haleto de magnésio, a quantidade usada do álcool variar de 4 a 20 mols e a quantidade usada do epóxido representado pela fórmula (2) variar de 2 a 6 mols, e se usar o estabilizador de dispersão polimérica numa quantidade de 0,2 a 5% em peso, com base no peso total do haleto de magnésio e do álcool.

20. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 ou 19, caracterizado pelo fato de o haleto de magnésio ser pelo menos um escolhido de dicloreto de magnésio, dibrometo de magnésio e diiodeto de magnésio, e o álcool ser pelo menos um escolhido de metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, pentanol, isopentano, n-hexanol, n-octanol e 2-etil-hexanol, e o epóxido ser pelo menos um escolhido de epóxi etano, epóxi propano, epóxi butano, epóxi cloro-propano, epóxi cloro-butano, epóxi bromo-propano e epóxi bromo-butano.

21. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 ou 19, caracterizado pelo fato de o estabilizante de dispersão polimérica ser pelo menos um escolhido de polivinilpirrolidona, poli(vinil pirrolidona-co-acetato de vinila) e poli(etileno glicol).

22. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 ou 19, caracterizado pelo fato de o peso molecular médio ponderal do estabilizante de dispersão polimérica ser maior que 3000.

23. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 ou 19, caracterizado pelo fato de o peso molecular médio ponderal do estabilizante de dispersão polimérica ser de 6000 a 2.000.000.

24. Método, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de as etapas (a) e (b) serem opcionalmente executadas na presença de um meio de dispersão inerte, e o meio de dispersão inerte ser pelo menos um escolhido de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos ou alicíclicos líquidos e óleos de silicone.

25. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 ou 19, caracterizado pelo fato de não se usar nenhum meio de dispersão inerte em ambas as etapas (a) e (b).

26. Método, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de a etapa (2) ser executada como se segue: o componente sólido ser suspenso numa alimentação de composto de titânio numa temperatura de -30°C a 0°C , e depois a suspensão ser aquecida até uma temperatura de 40 a 130°C e permitida reagir por 0,1 a 5 horas, sendo que a alimentação de composto de titânio é um composto de titânio puro ou uma mistura do composto de titânio e um solvente inerte.

27. Componente de catalisador para polimerização de olefinas, caracterizado pelo fato de ser preparado pelo método, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 18 a 26.

28. Catalisador para polimerização de olefinas, caracterizado pelo fato de compreender:

(I) o componente de catalisador para polimerização de olefinas, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 17 e 27;

(II) pelo menos um composto de alquil alumínio; e

(III) opcionalmente, pelo menos um doador de elétrons externos.

29. Uso do catalisador, conforme definido pela reivindicação

28, caracterizado pelo fato de ser numa polimerização de olefina.

30. Método para polimerizar olefinas, caracterizado pelo fato de compreender contatar uma olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, na qual R é hidrogênio, alquila de $\text{C}_1\text{-C}_6$ ou arila de $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, e opcionalmente um comonômero com o catalisador, conforme definido pela reivindicação 28, em condições de polimerização, para formar um polímero olefínico; e recuperar o polímero olefínico resultante.

1/3

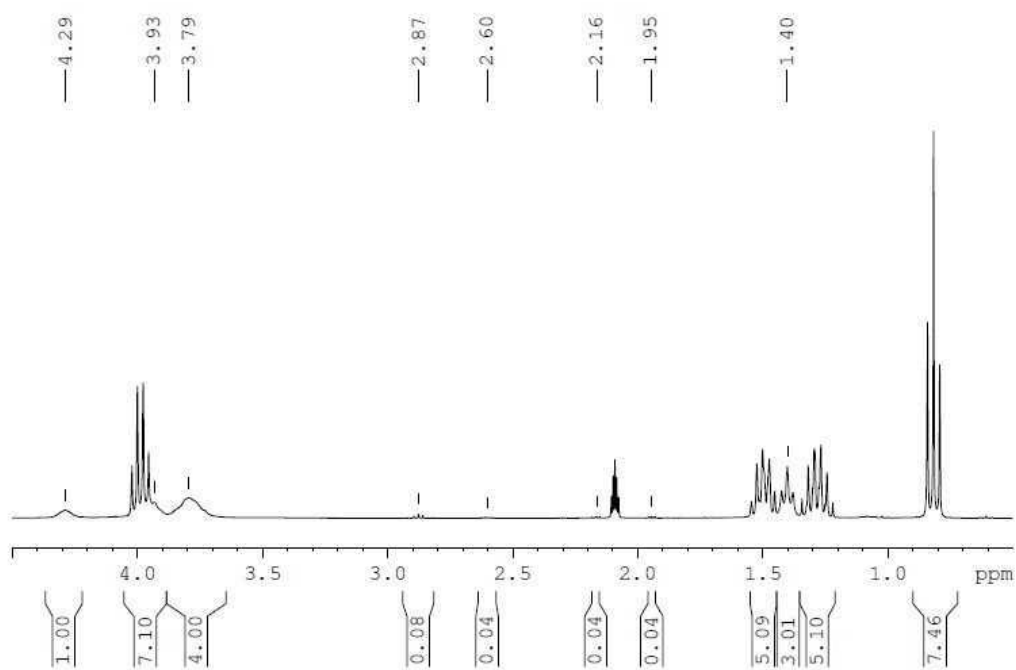


FIG.1

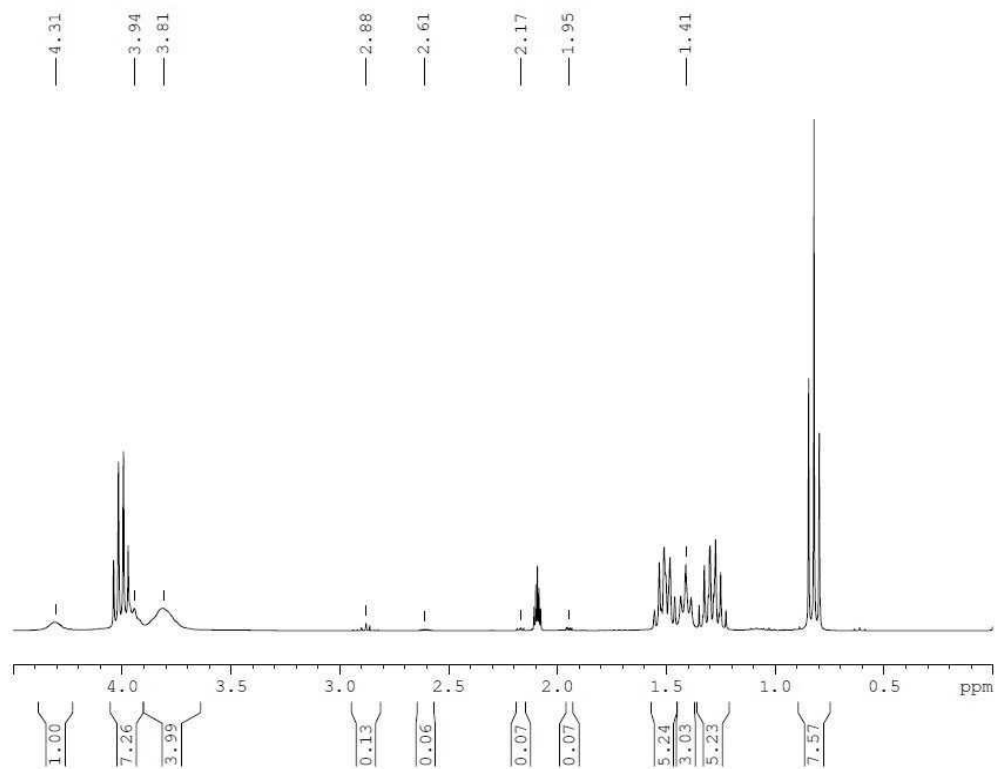


FIG.2

2/3

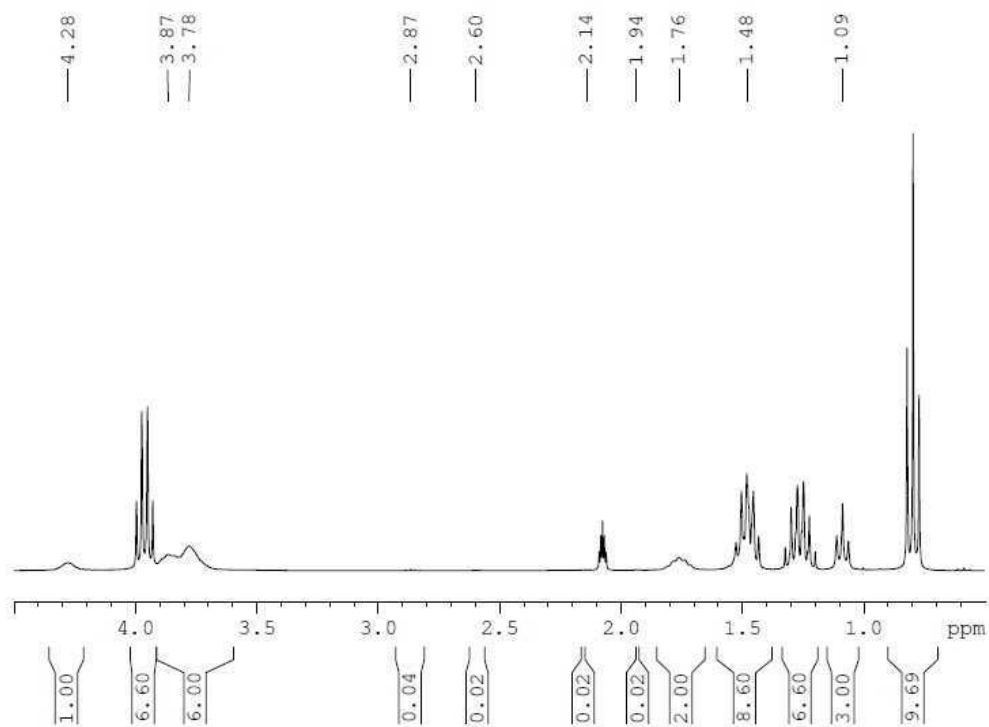


FIG.3

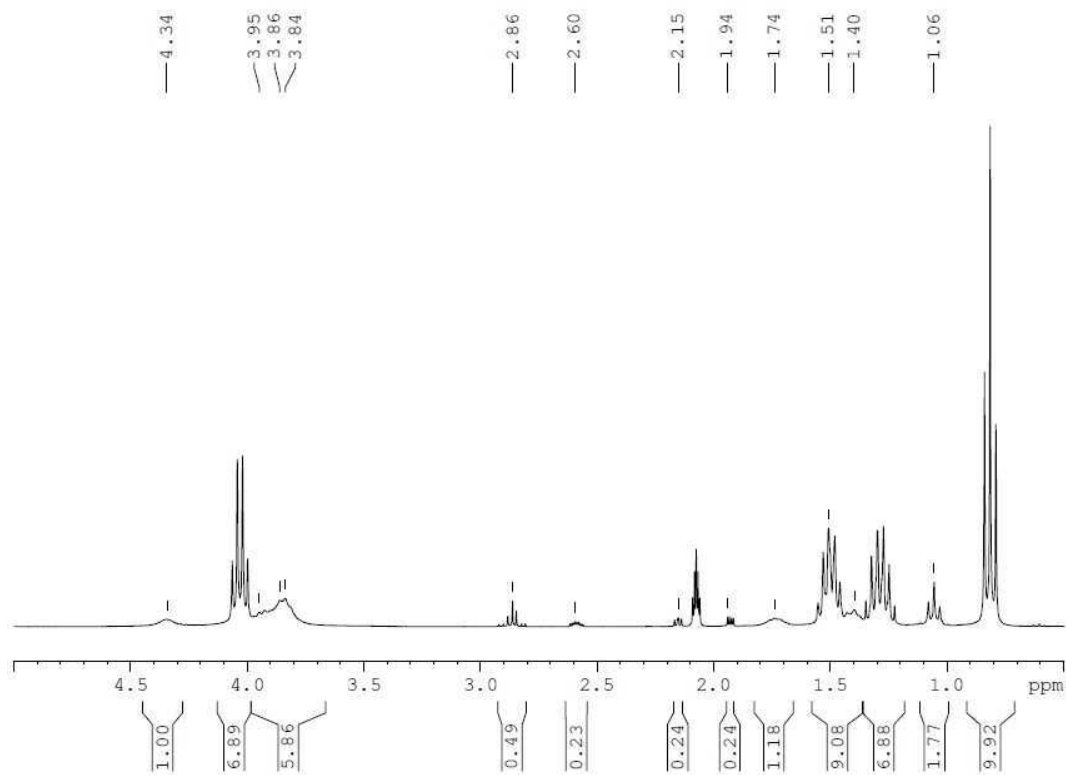


FIG.4

3/3

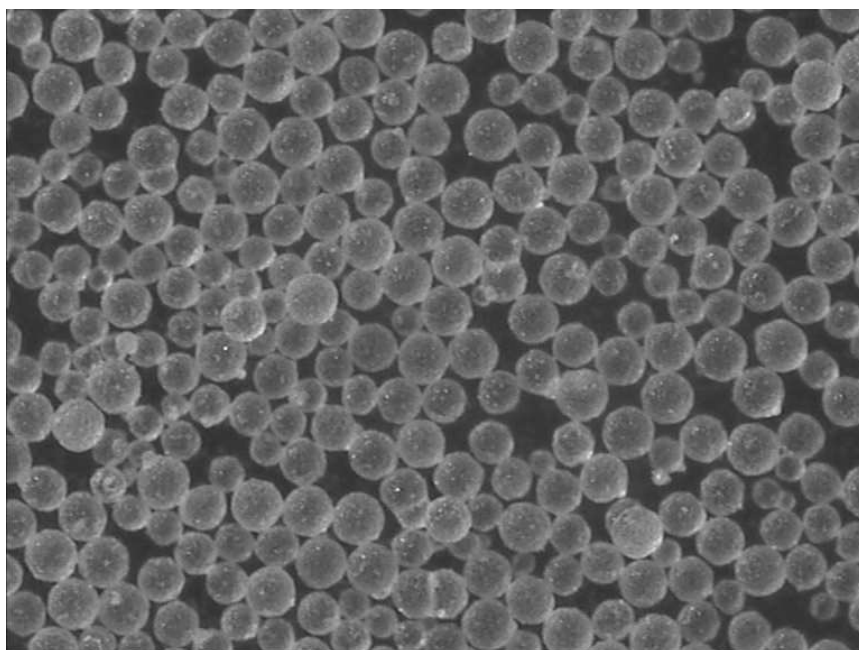


FIG.5

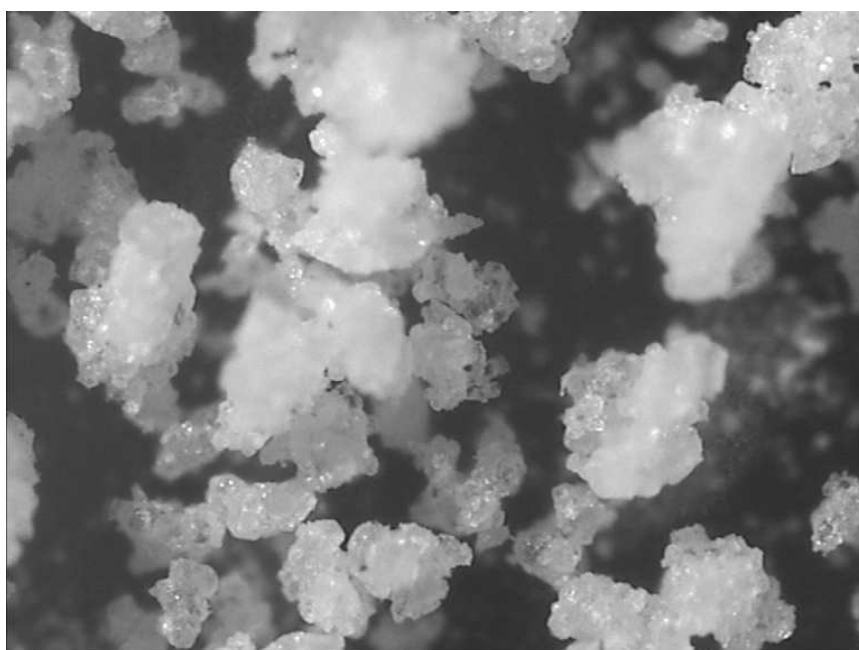


FIG.6