



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

(11) PI 0619719-1 B1

(22) Data do Depósito: 31/10/2006

(45) Data de Concessão: 14/11/2017



(54) Título: MÉTODO PARA PREPARAR UM COMPONENTE CATALISADOR PARA
POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

(51) Int.Cl.: C08F 4/64; C08F 10/00; B01J 31/38

(30) Prioridade Unionista: 31/10/2005 CN 200510117427.0, 31/10/2005 CN 200510117428.5

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

(72) Inventor(es): WEI CHEN; ZIFANG GUO; JUNLING ZHOU; HONGTAO WANG; HONGXU YANG;
RUIXIA LI; RUIPING WANG

"MÉTODO PARA PREPARAR UM COMPONENTE CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO".

Campo da invenção

[0001] A presente invenção refere-se a um componente catalisador para polimerização de etileno, à preparação do mesmo, e a um catalisador compreendendo o mesmo.

Histórico

[0002] Sabe-se que sistemas catalisadores contendo titânio e magnésio são catalisadores predominantes em produção comercial de polietileno. A pesquisa sobre tais catalisadores concentra-se principalmente na atividade catalítica, na morfologia de partícula e na distribuição de tamanho de partícula de catalisador, resposta de hidrogênio de catalisador, propriedade de copolimerização de catalisador, etc. Em processo de pasta semifluida de polimerização de etileno, exige-se que o catalisador usado tenha uma elevada atividade catalítica, e o controle do tamanho de partícula e a distribuição de tamanho de partícula do polímero de etileno produzido também é muito importante. Em polimerização de etileno, em particular, polimerização em lama de etileno, são facilmente produzidas partículas finas de polímero, e tais finos provavelmente causarão a geração de cargas estáticas e fenômeno de "poeira", e algumas vezes resultam na formação de aglomerados, que podem entupir tubos da planta de produção. Uma abordagem muitíssimo eficaz para controlar o tamanho de partícula e a distribuição de tamanho de partícula de um polímero é controlar o tamanho de partícula e a distribuição de tamanho de partícula do catalisador.

[0003] Na técnica anterior, a fim de obter um catalisador que tenha diâmetro de partícula uniforme e melhor morfologia

de partícula, geralmente se utilizam os dois métodos seguintes para preparar os catalisadores.

[0004] No primeiro método, dissolve-se um composto de magnésio, por exemplo, dicloreto de magnésio, num solvente para formar uma solução homogênea, depois se combina a solução com um composto de titânio, e opcionalmente com o composto doador de elétrons. Os sólidos são ainda tratados com um composto de titânio líquido para dar o catalisador particulado. Vide, por exemplo, CN1099041A e CN1229092A. Este método convencional tem um inconveniente que o tamanho de partícula e distribuição de tamanho de partícula das partículas de catalisador são controlados totalmente através do processo de precipitação, que é um processo de re-cristalizar suporte contendo magnésio e do qual o controle estável é difícil.

[0005] Por exemplo, o pedido de patente CN1229092 divulga um componente catalisador contendo dicloreto de magnésio como suporte e tetracloreto de titânio como componente ativo, que se prepara dissolvendo $MgCl_2$ num sistema solvente para formar uma solução homogênea, depois reagindo a solução com $TiCl_4$ em baixa temperatura na presença de precipitador, anidrido ftálico, e elevando lentamente a temperatura para precipitar o componente catalisador sólido. Quando o componente catalisador assim preparado é usado em polimerização de etileno, os polímeros obtidos têm boa morfologia de partícula, entretanto, com resposta de hidrogênio e atividade catalítica insatisfatórias. Adicionalmente, na preparação do componente catalisador, é necessário usar substância orgânica tal como anidrido ftálico como precipitador para facilitar a precipitação de sólidos e se exige uma grande quantidade de

tetracloroeto de titânio. Portanto, por um lado, a presença de um anidrido pode afetar adversamente o catalisador, e por outro lado, o uso de uma grande quantidade de tetracloroeto de titânio aumentará o custo do catalisador e agravará o problema de poluição ambiental. Além disso, tal sistema reagente é provavelmente viscoso de modo a dificultar a preparação de catalisador.

[0006] No segundo método, um componente ativo de um catalisador é suportado diretamente num suporte inerte, por exemplo, sílica e similares. Uma vez que as sílicas têm diâmetros de partículas facilmente controlados e boa morfologia de partícula, se podem obter catalisadores particulados tendo partículas uniformes. Entretanto, por causa da limitada quantidade carregada de um componente ativo num suporte, um catalisador assim preparado tem um conteúdo menor de Ti e assim uma atividade de polimerização menor. Por exemplo, o pedido de patente CN1268520 divulga um componente catalisador contendo dicloroeto de magnésio e sílica como suporte e tetracloroeto de titânio como componente ativo, preparado através da reação de $MgCl_2$ com $TiCl_4$ em THF, combinando a mistura reagente com SiO_2 previamente tratado com alquil alumínio, e removendo THF para formar o componente catalisador. Uma vez que o componente catalisador tem um conteúdo de Ti menor, exibirá atividade catalítica menor quando usado em polimerização de etileno. Portanto, embora este sistema catalisador seja aplicável ao processo de leito fluidizado em fase gasosa de polimerização de etileno, ele não é apropriado para processo em lama de polimerização de etileno devido à sua atividade catalítica menor.

[0007] Sabe-se bem que, em processo em lama de

polimerização de etileno, além da elevada atividade catalítica e distribuição de tamanho de partícula desejadas, exige-se que os catalisadores usados tenham boa resposta de hidrogênio a fim de produzir copolímero e homopolímero de etileno tendo boas propriedades, em outras palavras, os índices de fusão dos polímeros finais devem ser mais facilmente regulados mudando a pressão parcial de hidrogênio durante a polimerização para obter diferentes graus comerciais de resina de polietileno. Entretanto, os sistemas catalisadores supracitados ainda não satisfazem no quesito resposta de hidrogênio.

[0008] Assim, deseja-se muito prover um catalisador útil em polimerização de etileno, especialmente polimerização em lama, que deva ter elevada atividade catalítica, diâmetro de partícula uniforme, distribuição de tamanho de partícula estreita, e boa resposta de hidrogênio.

Sumário

[0009] Um objetivo da invenção é prover um componente catalisador para polimerização de etileno, que compreende um produto de reação de um complexo de magnésio, pelo menos um composto de titânio, pelo menos um composto álcool, pelo menos um composto de silício, e opcionalmente um composto orgânico de alumínio, sendo que o complexo de magnésio é um produto de reação obtido dissolvendo um haleto de magnésio num sistema solvente compreendendo um composto epóxi orgânico e um composto orgânico de fósforo; o composto álcool é um álcool de cicloalquila ou alquila linear ou ramificado com 1 a 10 átomos de carbono, ou um álcool de arila ou aralquila com 6 a 20 átomos de carbono, o composto álcool sendo opcionalmente substituído por um ou mais átomos de halogênio;

o composto de titânio tem uma fórmula geral $Ti(OR)_aX_b$, na qual R é hidrocarbila alifático ou aromático de C_1-C_{14} , X é um halogênio, a é 0, 1 ou 2, b é um número inteiro de 1 a 4, e $a+b=3$ ou 4; o composto de silício é um composto orgânico de silício tendo uma fórmula geral $R^1_xR^2_ySi(OR^3)_z$, na qual R^1 e R^2 são independentemente um hidrocarbila ou halogênio, R^3 é um hidrocarbila, $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 2$, $0 \leq z \leq 4$, e $x+y+z=4$; o composto orgânico de alumínio tem uma fórmula geral $AlR^4_nX^{1}_{3-n}$, na qual R^4 é hidrogênio ou um hidrocarbila tendo 1 a 20 átomos de carbono, X^1 é um halogênio, e n é um valor satisfazendo $1 < n \leq 3$.

[0010] Outro objetivo da invenção é prover um método para preparar o componente catalisador de acordo com a invenção.

[0011] Ainda outro objetivo da invenção é prover um catalisador para polimerização de etileno, compreendendo um produto de reação de: (1) componente catalisador acima; e (2) um co-catalisador orgânico de alumínio de fórmula $AlR^5_nX^2_{3-n}$, na qual R^5 é hidrogênio ou um hidrocarbila tendo 1 a 20 átomos de carbono, X^2 é um halogênio, e n é um valor satisfazendo $1 < n \leq 3$.

[0012] Ainda outro objetivo da invenção é prover um processo para polimerização de etileno compreendendo as etapas de: (I) contatar etileno e opcionalmente comonômeros com o catalisador de acordo com a invenção em condições de polimerização, para formar um polímero; e (II) recuperar o polímero formado na etapa (I).

Descrição detalhada das incorporações preferidas

[0013] Tal como usado aqui, o termo "polimerização" tenciona abranger homopolimerização e copolimerização. Tal como usado aqui, o termo "polímero" tenciona abranger

homopolímero, copolímero e terpolímero.

[0014] Tal como usado aqui, o termo "componente catalisador" tenciona significar componente catalisador principal ou pro-catalisador, o qual, juntamente com um co-catalisador, por exemplo, um alquil alumínio, constitui o catalisador para polimerização de etileno.

[0015] Num aspecto, a presente invenção provê um componente catalisador para polimerização de etileno compreendendo um produto de reação de um complexo de magnésio, pelo menos um composto de titânio, pelo menos um composto álcool, pelo menos um composto de silício, e opcionalmente um composto orgânico de alumínio. O componente catalisador de acordo com a invenção tem vantagens tais como uma elevada atividade catalítica, boa resposta de hidrogênio, e estreita distribuição de tamanho de partícula de polímero, e é muito apropriado para polimerização de etileno, particularmente processo em lama de polimerização de etileno, e processo de polimerização combinado que requeira uma elevada atividade de catalisador.

[0016] O complexo de magnésio é um produto obtido dissolvendo um haleto de magnésio num sistema solvente compreendendo um composto epóxi orgânico e um composto orgânico de fósforo. Em geral, tal produto é uma solução homogênea e transparente.

[0017] O haleto de magnésio é selecionado do grupo consistindo de di-haletos de magnésio, complexos em água ou álcool de di-haletos de magnésio, e derivados de di-haletos de magnésio nos quais um ou dois átomos de halogênio são substituídos por grupos hidrocarbila ou por grupos hidrocarbiloxi halogenados. Exemplos incluem dicloreto de

magnésio, dibrometo de magnésio, cloreto fenoxi de magnésio, cloreto isopropoxi de magnésio, cloreto butoxi de magnésio, e similares, sendo preferido o dicloreto de magnésio. Estes haletos de magnésio podem ser usados sozinhos ou combinados.

[0018] O composto epóxi orgânico no sistema solvente é selecionado do grupo consistindo de compostos epóxi alifáticos e compostos di-epóxi, compostos epóxi e di-epóxi alifáticos halogenados, glicidil éteres, e éteres internos, tendo de 2 a 8 átomos de carbono. Exemplos incluem, mas não se limitam a, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, vinil epóxi etano, óxido de butadieno, epóxi cloro propano, glicidil metil éter, e diglicidil éter. Estes compostos de epóxi podem ser usados sozinhos ou combinados.

[0019] O composto orgânico de fósforo no sistema solvente é um hidrocarbíl éster ou hidrocarbíl halogenado éster de ácido ortofosfórico ou ácido fosforoso. Exemplos incluem ortofosfato de trimetila, ortofosfato de trietila, ortofosfato de tributila, ortofosfato de trifenila, fosfito de trimetila, fosfito de trietila, fosfito de tributila, e fosfito de tribenzila. Estes compostos orgânicos de fósforo podem ser usados sozinhos ou combinados.

[0020] Na formação do complexo de magnésio, a quantidade de composto epóxi orgânico usado está numa faixa de 0,2 a 10 mols, preferivelmente de 0,3 a 4 mols; e a quantidade do composto orgânico de fósforo usado está numa faixa de 0,1 a 10 mols, preferivelmente de 0,2 a 4 mols, com respeito a um mol do haleto de magnésio.

[0021] Para dissolver mais suficientemente o haleto de magnésio, um diluente inerte está opcionalmente contido no sistema solvente. O diluente inerte compreende, geralmente,

alcanos ou hidrocarbonetos aromáticos, desde que ele possa facilitar a dissolução do haleto de magnésio. Exemplos dos hidrocarbonetos aromáticos incluem benzeno, tolueno, xileno, cloro-benzeno, dicloro-benzeno, triclorobenzeno, cloro-tolueno, e derivados dos mesmos. Exemplos dos alcanos incluem alcanos lineares, alcanos ramificados e ciclo-alcanos, tendo de 3 a 20 átomos de carbono, por exemplo, butano, pentano, hexano, ciclo-hexano, e heptano. Estes diluentes inertes podem ser usados sozinhos ou combinados. Se usado, a quantidade do diluente inerte não é especialmente limitada, entretanto, do ponto de vista da facilidade de operação e da eficiência econômica, é preferível usá-lo numa quantidade de 0,2 a 10 litros com respeito a um mol do haleto de magnésio.

[0022] Os compostos álcoois incluem álcoois de alquila ou cicloalquila lineares ou ramificados com 1 a 10 átomos de carbono, ou álcoois de arila ou aralquila com 6 a 20 átomos de carbono, os compostos álcoois sendo opcionalmente substituídos por átomos de halogênio. Exemplos de compostos álcoois incluem: álcoois alifáticos, por exemplo, metanol, etanol, propano, isopropanol, butanol, isobutanol, glicerol, hexanol, 2-metil-pentanol, 2-etil-butanol, n-heptanol, 2-etil-hexanol, n-octanol, decanol, e similares; álcoois cicloalifáticos, por exemplo, ciclo-hexanol, metil ciclo-hexanol; álcoois aromáticos, por exemplo, álcool benzílico, álcool metil benzílico, álcool 2-metil-benzílico, álcool α,α -dimetil benzílico, álcool isopropil benzílico, álcool fenil etílico, fenol, e similares; álcoois contendo halogênio, por exemplo, tri-cloro-metanol, 2,2,2-tricloro-etanol, tricloro-hexanol, e similares. Entre estes são preferidos; etanol, butanol, 2-etil-hexanol, e glicerol.

Estes compostos álcoois podem ser usados sozinhos ou combinados.

[0023] De acordo com uma incorporação preferida, usa-se uma combinação de compostos álcoois, por exemplo, uma combinação de etanol e 2-etil-hexanol. Os álcoois constituintes da combinação dos compostos álcoois podem ser adicionados simultaneamente ou separadamente. Especialmente, não se limita a razão dos álcoois na combinação. Entretanto, no caso onde se usa uma combinação de etanol e 2-etil-hexanol, a razão molar de etanol para 2-etil-hexanol está, preferivelmente, numa faixa de 1:4 a 4:1.

[0024] Os compostos orgânicos de alumínio têm uma fórmula geral $AlR_n^4X^1_{3-n}$, na qual R^4 é hidrogênio ou um hidrocarbila tendo 1 a 20 átomos de carbono, especialmente um alquila, aralquila ou arila; X^1 é um halogênio, especialmente cloro ou bromo; e n é um valor satisfazendo $1 < n \leq 3$. Exemplos incluem trimetil alumínio, trietil alumínio, triisobutil alumínio, trioctil alumínio, hidreto de dietil alumínio, hidreto de diisobutil alumínio, alquil haletos de alumínio tais como cloreto de dietil alumínio, cloreto de diisobutil alumínio, sesquicloreto de etil alumínio e dicloreto de etil alumínio. Entre estes se preferem os haletos de alquil alumínio, e é muitíssimo preferido o cloreto de dietil alumínio. Estes compostos orgânicos de alumínio podem ser usados sozinhos ou combinados. No componente catalisador de acordo com a invenção, o composto orgânico de alumínio é um componente opcional. A adição de uma quantidade do composto orgânico de alumínio contribui para a melhoria da atividade e da resposta de hidrogênio do componente catalisador, entretanto, composto orgânico de alumínio em excesso pode

inibir a atividade do componente catalisador e tornar viscoso o sistema reagente, indo dessa maneira contra a precipitação do componente catalisador. Portanto, a quantidade do composto orgânico de alumínio usado está preferivelmente na faixa de 0 a 5 mols, com respeito a um mol do haleto de magnésio.

[0025] Os compostos de titânio têm uma fórmula geral $Ti(OR)_aX_b$, na qual R é hidrocarbila alifático ou aromático de C_1 - C_{14} , X é um halogênio, a é 0, 1 ou 2, b é um número inteiro de 1 a 4, e $a+b=3$ ou 4. São preferidos: tetracloreto de titânio, tetrabrometo de titânio, tetra-iodeto de titânio, tetrabutoxi de titânio, tetraetoxi de titânio, cloreto de trietoxi titânio, tricloreto de titânio, dicloreto de dietoxi titânio, e tricloreto de etoxi titânio. Estes compostos de titânio podem ser usados sozinhos ou combinados.

[0026] Os compostos de silício são compostos orgânicos de silício não tendo nenhum hidrogênio ativo e tendo uma fórmula geral $R^1_xR^2_ySi(OR^3)_z$, na qual R^1 e R^2 são independentemente um hidrocarbila, preferivelmente uma alquila tendo de 1 a 10 átomos de carbono, ou halogênio, R^3 é um hidrocarbila, preferivelmente uma alquila tendo de 1 a 10 átomos de carbono, x, y e z são números inteiros, e $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 2$, $0 \leq z \leq 4$, e $x+y+z=4$.

[0027] Exemplos dos compostos de silício representados pela fórmula acima incluem tetrametoxi silicano, tetraetoxi silicano, tetrapropoxi silicano, tetrabutoxi silicano, tetra(2-etil-hexoxi)silicano, etil trimetoxi silicano, etil trietoxi silicano, metil trimetoxi silicano, metil trietoxi silicano, n-propil trietoxi silicano, n-propil trimetoxi silicano, decil trimetoxi silicano, decil trietoxi silicano, ciclopentil trimetoxi silicano, ciclopentil trietoxi

silicano, 2-metil ciclopentil trimetoxi silicano, 2,3-dimetil ciclopentil trimetoxi silicano, ciclo-hexil trimetoxi silicano, ciclo-hexil trietoxi silicano, vinil trimetoxi silicano, vinil trietoxi silicano, terciobutil trietoxi silicano, n-butil trimetoxi silicano, n-butil trietoxi silicano, isobutil trimetoxi silicano, n-butil trietoxi silicano, fenil trimetoxi silicano, fenil trietoxi silicano, cloro trimetoxi silicano, cloro trietoxi silicano, etil tri-isopropoxi silicano, vinil tributoxi silicano, trimetil fenoxi silicano, metil tri-aliloxi silicanos, di-isopropil dimetoxi silicano, di-isopropil dietoxi silicano, terciobutil metil dimetoxi silicano, t-amil metil dietoxi silicano, di-ciclopentil dimetoxi silicano, di-ciclopentil dietoxi silicano, metil ciclopentil dimetoxi silicano, metil ciclopentil dietoxi silicano, difenil dimetoxi silicano, difenil dietoxi silicano, metil fenil dimetoxi silicano, metil fenil dietoxi silicano, di(o-tolil) dimetoxi silicano, di(o-tolil) dietoxi silicano, di(m-tolil) dimetoxi silicano, di(m-tolil) dietoxi silicano, di(p-tolil) dimetoxi silicano, di(p-tolil) dietoxi silicano, trimetil metoxi silicano, trimetil etoxi silicano, tri-ciclopentil metoxi silicano, tri-ciclopentil etoxi silicano, di-ciclopentil metil metoxi silicano, ciclopentil dimetil metoxi silicano, etc. Entre estes, os preferidos são preferidos os tetra alcoxi silicanos, por exemplo, tetraetoxi silicano e tetrabutoxi silicano, e é muitíssimo preferido o tetraetoxi silicano. Estes compostos de silício podem ser usados sozinhos ou combinados.

[0028] De acordo com a invenção, o componente catalisador contendo titânio sólido finalmente obtido deve compreender o

composto de silício numa quantidade suficiente a fim de melhorar as propriedades combinadas do catalisador. Ao mesmo tempo, o composto de silício também funciona como um precipitador, o que facilita a precipitação das partículas do componente catalisador. De acordo com uma incorporação da invenção, na precipitação do componente catalisador sólido, é possível utilizar outros compostos de silício capazes de formar no sítio os compostos orgânicos de silício contendo grupo alcoxi acima mencionados, por exemplo, tetracloreto de silício.

[0029] Tal como acima indicado, o componente catalisador para polimerização de etileno de acordo com a invenção compreende um produto de reação do complexo de magnésio, o pelo menos um composto de titânio, o pelo menos um composto álcool, o pelo menos um composto de silício, e opcionalmente o composto orgânico de alumínio, sendo que os reagentes individuais são usados nas seguintes quantidades: 0,1 a 10 mol, e preferivelmente 1 a 4 mols do composto álcool; 0,05 a 1 mol para o composto orgânico de silício; 0 a 5 mols do composto orgânico de alumínio; e 1 a 15 mols, e preferivelmente 2 a 10 mols para o composto de titânio, com respeito a um mol do haleto de magnésio.

[0030] Numa incorporação, o componente catalisador de acordo com a invenção consiste essencialmente do produto supramencionado. Tal componente catalisador pode compreender: Ti: 4,0 a 7,5 % em peso, Mg: 14 a 19 % em peso, Cl: 58 a 68 % em peso; Si: 0,2 a 1,2 % em peso, grupo alcoxi: 4,0 a 8,5 % em peso, P: 0,1 a 1,0 % em peso, e Al: 0 a 0,6 % em peso.

[0031] Noutra incorporação, o componente catalisador da invenção pode ser obtido como uma forma suportada num suporte

de óxido inorgânico.

[0032] Exemplos do suporte de óxido inorgânico incluem, mas não se limitam a, SiO_2 , Al_2O_3 , e misturas dos mesmos, e são obteníveis comercialmente. Geralmente, os suportes são de forma esférica, e têm um diâmetro médio de partícula de 1 μm a 50 μm , e muitíssimo preferivelmente de 5 μm a 40 μm . É preferível usar uma sílica tendo uma grande área superficial específica, preferivelmente de 80 m^2/g a 300 m^2/g , como o suporte. Tal suporte de sílica é favorável à melhoria da quantidade carregada do componente ativo do catalisador, e a impedir o fenômeno que, quando o conteúdo de magnésio for maior, estarão presentes aglomerados irregulares de um haleto de magnésio no componente catalisador a fim de que a morfologia de partícula do componente catalisador seja inferior. Antes de usar, os suportes inertes são preferivelmente submetidos a um tratamento de desidratação por calcinação ou um tratamento ativador por alquilação. Se usados, os suportes de óxido inorgânico são usados numa quantidade de 40 a 400 gramas, e preferivelmente de 80 a 250 gramas, com respeito a um mol do haleto de magnésio no complexo de magnésio.

[0033] Quando obtido como uma forma suportada num suporte de óxido inorgânico, o componente catalisador de acordo com a invenção compreende: Ti: 1,5 a 4,5% em peso, Mg: 4 a 14% em peso, Cl: 20 a 40% em peso, grupo alcoxi: 1,5 a 4,5% em peso, P: 0,05 a 0,5 % em peso, Al: 0 a 0,4% em peso, e suporte inerte: 20 a 80% em peso. Entenda-se que tais componentes catalisadores compreendem ainda Si derivado dos compostos orgânicos de silício.

[0034] Noutro aspecto, a presente invenção provê um método

para preparar o componente catalisador de acordo com a invenção, compreendendo as etapas de: (1) dissolver o haleto de magnésio compreendendo o composto epóxi orgânico e o composto orgânico de fósforo, o sistema solvente opcionalmente, mas preferivelmente compreendendo ainda um diluente inerte, para formar uma solução homogênea; (2) adicionar um composto álcool antes, durante ou após a formação da solução homogênea, para finalmente formar uma solução contendo haleto de magnésio; (3) contatar a solução obtida na etapa (2) com o composto de titânio, com o composto de silício sendo adicionado antes, durante ou após o contato, para formar uma mistura; (4) aquecer lentamente a mistura a uma temperatura de 60°C a 110°C e manter naquela temperatura por um período de tempo para os sólidos precipitarem gradualmente durante o aquecimento; e (5) recuperar os sólidos formados na etapa (4), para obter o componente catalisador.

[0035] Na etapa (1), a temperatura para dissolução pode estar numa faixa de 40 a 110°C, e preferivelmente de 50 a 90°C. Não se limita especialmente o tempo de execução da etapa (1), entretanto, geralmente, é preferível manter ainda um período de tempo de 20 minutos a 5 horas, e preferivelmente de 30 minutos a 2 horas após a solução tornar-se transparente.

[0036] Antes, durante ou após dissolver o haleto de magnésio no sistema solvente compreendendo o composto epóxi orgânico e o composto orgânico de fósforo para formar a solução homogênea, adiciona-se o composto álcool na mistura reagente. Se o composto álcool for adicionado antes ou durante a formação da solução homogênea, então a solução

homogênea formada será exatamente a solução contendo haleto de magnésio da etapa (2). Se o composto álcool for adicionado após a formação da solução homogênea, então é preferível agitar a mistura reagente numa temperatura de 0 a 110°C, e preferivelmente da temperatura ambiente a 90°C por de 10 minutos a 5 horas, e preferivelmente de 20 minutos a 2 horas, para formar a solução contendo haleto de magnésio. Por conveniência, é preferível adicionar o composto álcool antes ou durante a formação da solução homogênea.

[0037] Antes da etapa (3), adiciona-se opcionalmente o composto orgânico de alumínio à solução contendo haleto de magnésio da etapa (2) e permite-se que a mistura resultante reaja por um período de tempo, preferivelmente de 10 minutos a 5 horas, e mais preferivelmente de 30 minutos a 2 horas. Esta reação pode ser executada numa temperatura de 0 a 80°C, e preferivelmente da temperatura ambiente a 50°C.

[0038] De modo geral, executa-se a etapa (3) numa temperatura baixa, preferivelmente numa temperatura de -40°C a 20°C.

[0039] Na etapa (4), após aquecer lentamente a mistura reagente até a temperatura desejada, ela pode ser mantida naquela temperatura por 30 minutos a 5 horas, e preferivelmente de 1 a 3 horas.

[0040] A operação de recuperação da etapa (5) inclui, por exemplo, filtração e lavagem com um diluente inerte, e opcionalmente secagem. A operação de recuperação pode ser executada de acordo com processos convencionais conhecidos na técnica.

[0041] Aqueles treinados na técnica compreenderão que o método de preparação acima é geralmente executado do começo

ao fim numa atmosfera inerte, por exemplo, atmosfera de nitrogênio ou de argônio.

[0042] Numa incorporação, usa-se uma combinação dos compostos álcoois, por exemplo, uma combinação de etanol e 2-etil-hexanol. Os álcoois constituintes da combinação dos compostos álcoois podem ser adicionados simultaneamente ou separadamente.

[0043] Noutra incorporação, executa-se a reação na etapa (3) ou (4) na presença do suporte de óxido inorgânico, para obter o componente catalisador da invenção suportado no suporte de óxido inorgânico.

[0044] Noutro aspecto ainda, a invenção provê um catalisador para polimerização de etileno compreendendo um produto de reação de: (1) o dito componente catalisador de acordo com a invenção; e (2) um co-catalisador orgânico de alumínio de fórmula $AlR_n^5X^{2}_{3-n}$, na qual R^5 é hidrogênio ou um hidrocarbila tendo 1 a 20 átomos de carbono, em particular um alquila, aralquila, ou arila; X^2 é um halogênio, em particular cloro ou bromo; e n é um valor satisfazendo $1 < n \leq 3$.

[0045] Numa incorporação, o catalisador de acordo com a invenção consiste do produto de reação do componente (1) e do componente (2).

[0046] Exemplos do co-catalisador orgânico de alumínio incluem trimetil alumínio, trietil alumínio, triisobutil alumínio, trioctil alumínio, hidreto de dietil alumínio, hidreto de diisobutil alumínio, cloreto de dietil alumínio, cloreto de diisobutil alumínio, sesquicloreto de etil alumínio, dicloreto de etil alumínio, e similares. Entre estes, são preferíveis os trialquil alumínios, sendo mais

preferíveis trietil alumínio e triisobutil alumínio. Estes co-catalisadores orgânicos de alumínio podem ser usados sozinhos ou combinados.

[0047] No catalisador de acordo com a invenção, a razão molar de alumínio no componente (2) para titânio no componente (1) está numa faixa de 5 a 500, e preferivelmente de 20 a 200.

[0048] Noutro aspecto ainda, a invenção provê um processo para polimerização de etileno compreendendo as etapas de: (I) contatar etileno e opcionalmente pelo menos um comonômero com o catalisador de acordo com a invenção em condições de polimerização, para formar um polímero; e (II) recuperar o polímero formado na etapa (I).

[0049] O comonômero pode ser selecionado do grupo consistindo de α -olefinas e dienos, tendo de 3 a 20 átomos de carbono. Exemplos de α -olefinas incluem propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, estireno, metil estireno, e similares. Exemplos dos dienos incluem ciclopentadieno, vinil norborneno, 5-etilideno-2-norborneno, e similares.

[0050] O processo de polimerização pode ser executado em fase líquida ou em fase gasosa. O catalisador de acordo com a invenção é especialmente apropriado para um processo de polimerização em lama, ou um processo de polimerização combinado incluindo polimerização em fase semifluida (lama), por exemplo, um processo consistindo de polimerização em lama e polimerização em fase gasosa.

[0051] Exemplos de meios úteis na polimerização em fase líquida incluem solventes inertes aromáticos e alifáticos saturados, tais como propano, isobutano, heptano, ciclo-

hexano, nafta, refinado, gasolina hidrogenada, querosene, benzeno, tolueno, xileno, e similares.

[0052] A fim de regular o peso molecular dos polímeros finais, sua-se gás hidrogênio como um regulador de peso molecular no processo de polimerização de acordo com a invenção.

[0053] Os catalisadores da presente invenção utilizam compostos orgânicos de silício não tendo nenhum hidrogênio ativo como precipitadores, a fim de que durante a preparação do componente catalisador, partículas do componente catalisador possam ser facilmente precipitadas. Assim, não necessidade de se usar um grande quantidade de tetracloreto de titânio para facilitar a precipitação de sólidos e tratar os sólidos com tetracloreto de titânio mais de uma vez. Como resultado, a quantidade usada de tetracloreto de titânio pode ser reduzida significativamente. Ao mesmo tempo, a incorporação do composto orgânico de silício contribui para a melhorar a atividade dos catalisadores e da morfologia de partícula dos componentes catalisadores assim como melhorar a morfologia de partícula dos polímeros. Quando usados em polimerização de etileno, os catalisadores de acordo com a invenção exibem boa resposta de hidrogênio.

Exemplos

[0054] São dados os exemplos seguintes para ilustrar adicionalmente a invenção, mas não para limitar a invenção em hipótese alguma.

Exemplo 1

(1) Preparação de um componente catalisador

[0055] Um reator que teve ar sendo substituído por N₂ de alta pureza foi carregado sucessivamente com 4,0 g de

dicloreto de magnésio, 50 mL de tolueno, 4,0 mL de epóxi cloro propano, 4,0 mL de fosfato de tributila, e 6,4 mL de etanol. Aqueceu-se a mistura a 70°C com agitação. Após completa dissolução dos sólidos formando uma solução homogênea, a mistura foi mantida a 70°C por mais uma hora. Resfriou-se a solução para 30°C, e adicionou-se gota a gota na mesma 4,8 mL de solução 2,2M de cloreto de dietil alumínio em tolueno, e manteve-se a reação a 30°C por uma hora. Resfriou-se a mistura reagente para -5°C, e lentamente adicionou-se gota a gota na mesma 40 mL de TiCl_4 , e depois 3 mL de tetraetoxi silicano. Permitiu-se que a reação continuasse por uma hora. Depois, elevou-se lentamente a temperatura para 80°C, e permitiu-se que a reação continuasse naquela temperatura por 2 horas. Então, interrompeu-se a agitação e a mistura reagente foi interrompida. Observou-se que a suspensão separou muito rapidamente em camadas. Após remover o sobrenadante, o resíduo foi lavado duas vezes com tolueno e quatro vezes com hexano, e depois seco passando um fluxo de N_2 altamente puro através do mesmo. Obteve-se um componente catalisador sólido tendo boa capacidade de escoamento e estreita distribuição de tamanho de partícula. A Tabela 1 abaixo mostra a composição do componente catalisador.

(2) Polimerização de etileno

[0056] Em atmosfera de nitrogênio dispersou-se, com agitação, cerca de 0,5 g do componente catalisador acima em 50 mL de hexano para formar uma suspensão do componente catalisador sólido em hexano útil em polimerização de etileno.

[0057] Numa autoclave de aço inoxidável de 2L, que teve ar

substituído por nitrogênio altamente puro, carregou-se 1 L de hexano, 1,0 mL de solução 1M de trietil alumínio em hexano, e uma alíquota da suspensão do componente catalisador sólido em hexano preparado acima (contendo 0,3 mg de Ti). Aqueceu-se o reator a 70°C, e adicionou-se gás hidrogênio à mesma até a pressão atingir 0,28 MPa (manômetro), depois se adicionou à mesma etileno até a pressão total dentro do reator atingir 0,73 MPa (manômetro). A reação de polimerização continuou a 80°C por 2 horas, com fornecimento de etileno para manter a pressão total de 0,73 MPa (manômetro). A Tabela 2 abaixo mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 2

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1, exceto que a quantidade de etanol foi mudada de 6,4 mL para 5,9 mL.

(1) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. A composição do componente catalisador e os resultados de polimerização estão mostrados na Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente.

Exemplo 3

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 2, exceto que a quantidade da solução de cloreto de dietil alumínio foi mudada para 3,8 mL.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. A composição do componente catalisador e os resultados de polimerização estão mostrados na Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente.

Exemplo 4

(1) Preparação de um componente catalisador

[0058] Um reator que teve ar sendo suficientemente substituído por N_2 de alta pureza foi carregado sucessivamente com 4,03 g de dicloreto de magnésio, 50 mL de tolueno, 4,0 mL de epóxi cloro propano, 4,0 mL de fosfato de tributila, e 6,4 mL de etanol. Aqueceu-se a mistura a 70°C com agitação. Após completa dissolução dos sólidos formando uma solução homogênea, a mistura foi mantida a 70°C por mais uma hora. Resfriou-se a solução para -5°C, e lentamente adicionou-se gota a gota na mesma 40 mL de $TiCl_4$, e depois 3 mL de tetraetoxi silicano. A reação continuou por uma hora. Depois, elevou-se lentamente a temperatura para 80°C, e permitiu-se que a reação continuasse naquela temperatura por 2 horas. Então, interrompeu-se a agitação e a mistura reagente foi interrompida. Observou-se que a suspensão separou muito rapidamente em camadas. Após remover o sobrenadante, o resíduo foi lavado duas vezes com tolueno e quatro vezes com hexano, e depois seco passando um fluxo de N_2 altamente puro através do mesmo. Obteve-se um componente catalisador sólido tendo boa capacidade de escoamento e estreita distribuição de tamanho de partícula. A Tabela 1 abaixo mostra a composição do componente catalisador.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. A Tabela 2 abaixo mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 5

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 4, exceto que a quantidade de tetraetoxi silicano foi mudada para 2 mL.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. A composição do

componente catalisador e os resultados de polimerização estão mostrados na Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente.

Exemplo 6

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 4, exceto que a quantidade de tetraetoxi silicano foi mudada para 1 mL.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. A composição do componente catalisador e os resultados de polimerização estão mostrados na Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente.

Exemplo 7

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 4, exceto que a quantidade de tetraetoxi silicano foi mudada para 5 mL.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. A composição do componente catalisador e os resultados de polimerização estão mostrados na Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente.

Exemplo 8

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 4, exceto que o tetraetoxi silicano foi substituído por tetracloreto de silício.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. A composição do componente catalisador e os resultados de polimerização estão mostrados na Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente.

Exemplo 9

(1) Preparação de um componente catalisador

[0059] Um reator que teve ar sendo suficientemente substituído por N₂ de alta pureza foi carregado

sucessivamente com 4,03 g de dicloreto de magnésio, 50 mL de tolueno, 2,0 mL de epóxi cloro propano, 6,0 mL de fosfato de tributila, e 3,4 mL de etanol. Aqueceu-se a mistura a 70°C com agitação. Após completa dissolução dos sólidos formando uma solução homogênea, a mistura foi mantida a 70°C por mais uma hora. Resfriou-se a solução para -5°C, e lentamente adicionou-se gota a gota na mesma 60 mL de TiCl_4 , e depois 3 mL de tetraetoxi silicano. A reação continuou por uma hora. Depois, elevou-se lentamente a temperatura para 80°C, e permitiu-se que a reação continuasse naquela temperatura por 2 horas. Então, interrompeu-se a agitação e a mistura reagente foi interrompida. Observou-se que a suspensão separou muito rapidamente em camadas. Após remover o sobrenadante, o resíduo foi lavado duas vezes com tolueno e quatro vezes com hexano, e depois seco passando um fluxo de N_2 altamente puro através do mesmo. Obteve-se um componente catalisador sólido tendo boa capacidade de escoamento e estreita distribuição de tamanho de partícula. A Tabela 1 abaixo mostra a composição do componente catalisador.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. A Tabela 2 abaixo mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 10

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 9, exceto que a quantidade de etanol foi mudada para 3,9 mL.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. A composição do componente catalisador e os resultados de polimerização estão mostrados na Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente.

Exemplo 11

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 9, exceto que a quantidade de etanol foi mudada para 4,4 mL.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. A composição do componente catalisador e os resultados de polimerização estão mostrados na Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente.

Exemplo 12

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 9, exceto que a quantidade de etanol foi mudada para 5,0 mL.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. A composição do componente catalisador e os resultados de polimerização estão mostrados na Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente.

Exemplo 13

(1) Preparação de um componente catalisador

[0060] Um reator que teve ar sendo suficientemente substituído por N_2 de alta pureza, foi carregado sucessivamente com 8,0 kg de dicloreto de magnésio, 100 L de tolueno, 4,0 L de epóxi cloro propano, 12 L de fosfato de tributila, e 6,9 L de etanol. Aqueceu-se a mistura a 70°C com agitação. Após completa dissolução dos sólidos formando uma solução homogênea, a mistura foi mantida a 70°C por mais uma hora. Resfriou-se a solução para -5°C, e lentamente adicionou-se na mesma 120 L de $TiCl_4$, e depois 6,0 L de tetraetoxi silicano. A reação continuou por uma hora. Depois, elevou-se lentamente a temperatura para 80°C, e permitiu-se que a reação continuasse naquela temperatura por 2 horas.

Então, interrompeu-se a agitação e a mistura reagente foi interrompida. Observou-se que a suspensão separou muito rapidamente em camadas. Após remover o sobrenadante, o resíduo foi lavado duas vezes com tolueno e quatro vezes com hexano, e depois seco a vácuo. Obteve-se um componente catalisador sólido tendo boa capacidade de escoamento e estreita distribuição de tamanho de partícula. A Tabela 1 abaixo mostra a composição do componente catalisador.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. A Tabela 2 abaixo mostra os resultados de polimerização.

Exemplo Comparativo 1

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 4, exceto que tetraetoxi silicano foi substituído por anidrido ftálico.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 4. A composição do componente catalisador e os resultados de polimerização estão mostrados na Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente.

Exemplo Comparativo 2

(1) Repetiu-se o procedimento descrito no Exemplo 4 (1), exceto que não se usou tetraetoxi silicano. Observou-se que a precipitação do componente catalisador foi difícil, e as partículas de precipitado foram extremamente finas o que tornou a sedimentação muito difícil. Portanto, não se obteve nenhum componente catalisador.

[0061] Pode se perceber dos resultados de polimerização mostrados na Tabela 2 que, nas mesmas condições de polimerização, os catalisadores de acordo com a invenção exibem atividades maiores. Além disso, devido à incorporação

dos compostos orgânicos de silício nos componentes catalisadores de acordo com a invenção, a precipitação dos componentes catalisadores foi mais fácil, a distribuição de tamanho de partícula dos polímeros resultantes foi mais estreita que aquela no Exemplo Comparativo 1 (usando anidrido ftálico como precipitador), e tanto partículas excessivamente grandes como partículas excessivamente pequenas são menores.

Tabela 1. Composições dos componentes catalisadores

No.	Ti %peso	Mg %peso	Cl %peso	Si %peso	OEt %peso	P %peso
Ex. 1	6,1	16,0	60,0	0,2	6,7	0,49
Ex. 2	5,9	16,0	59,0	0,2	6,4	0,40
Ex. 3	6,2	15,0	59,0	0,3	6,5	0,51
Ex. 4	5,6	16,0	61,0	0,3	6,3	0,52
Ex. 5	5,8	17,0	59,0	0,2	6,1	0,48
Ex. 6	5,7	17,0	60,0	0,1	5,9	0,49
Ex. 7	6,0	16,0	60,0	0,4	6,4	0,51
Ex. 8	5,9	17,0	62,0	0,2	6,3	0,55
Ex. 9	5,6	16,0	60,0	0,4	6,3	0,49
Ex. 10	5,7	16,0	59,0	0,4	6,3	0,49
Ex. 11	6,0	16,0	60,0	0,3	6,4	0,50
Ex. 12	6,2	16,0	59,0	0,3	6,5	0,47
Ex. 13	5,7	16,0	60,0	0,3	6,3	0,49
Ex. Comp. 1	5,5	16,0	60,0	-	-	-

[0062] Deve-se entender que, além dos componentes principais mostrados na tabela acima, os componentes catalisadores podem ainda conter solvente (voláteis) e espécies derivadas do composto orgânico de fósforo, do composto epóxi orgânico, do composto orgânico de alumínio, e similares.

Tabela 2. Resultados de polimerização

No.	Atividade 10 ⁴ gPE/gCat.	BD g/cm ⁻³	MI _{2.16} g/10min	Distribuição de tamanho de partícula (mesh)			
				<20	20- 100	100- 200	>200
Ex. 1	4,8	0,31	0,6	0,8	93,4	5,1	0,7
Ex. 2	4,5	0,30	0,5	1,3	94,3	3,8	0,6
Ex. 3	4,3	0,31	0,6	0,5	94,2	4,3	1,0
Ex. 4	4,7	0,30	0,8	1,3	95,6	2,8	0,3
Ex. 5	4,3	0,29	0,7	2,6	92,2	4,0	1,2
Ex. 6	4,1	0,30	0,6	4,1	89,5	5,6	0,8
Ex. 7	4,3	0,30	0,6	0,7	96,5	2,1	0,7
Ex. 8	4,2	0,31	0,6	2,2	91,7	5,2	0,9
Ex. 9	5,1	0,36	0,7	0,5	93,9	5,3	0,3
Ex. 10	5,1	0,36	0,8	1,8	90,0	7,4	0,8
Ex. 11	4,9	0,35	0,5	2,2	89,7	6,9	1,2
Ex. 12	4,5	0,35	0,6	2,8	88,1	7,8	1,3
Ex. 13	4,9	0,35	0,5	1,7	88,0	9,9	0,4
Ex.Comp.1	4,0	0,30	0,4	1,1	77,0	7,8	2,2

Exemplo 14

(1) Preparação de componente catalisador

[0063] Um reator que teve ar sendo suficientemente substituído por N₂ de alta pureza, foi carregado sucessivamente com 4,0 g de dicloreto de magnésio, 80 mL de tolueno, 4,0 mL de epóxi cloro propano, 6,4 mL de fosfato de tributila, e 6,4 mL de etanol. Aqueceu-se a mistura a 70°C com agitação. Após completa dissolução dos sólidos formando uma solução homogênea, a mistura foi mantida a 70°C por mais uma hora. Resfriou-se a solução para 30°C, e lentamente adicionou-se gota a gota na mesma 4,8 mL de solução 2,2M de cloreto de dietil alumínio em tolueno, e manteve-se a reação a 30°C por uma hora. Resfriou-se a mistura reagente a -25°C, lentamente adicionou-se gota a gota na mesma 40 mL de TiCl₄, e a reação continuou com agitação por 0,5 hora. Depois, 5 g de suporte inerte tratado (Davison Catalysts XPO 2485 Sílica, que tinha sido tratado por calcinação a 200°C por 2 horas e a

600°C por 4 horas) foram adicionados à mistura reagente, e a reação continuou com agitação por 0,5 hora. Em seguida, adicionaram-se 3 mL de tetraetoxi silicano à mistura reagente, e a reação continuou por 1 hora. Depois, elevou-se lentamente a temperatura para 85°C, e permitiu-se que a reação continuasse por 2 horas. Então, interrompeu-se a agitação e a mistura reagente foi interrompida. Observou-se que a suspensão separou muito rapidamente em camadas. Após remover o sobrenadante, o resíduo foi lavado duas vezes com tolueno e quatro vezes com hexano, e depois seco passando um fluxo de N₂ altamente puro através do mesmo. Obteve-se um componente catalisador sólido tendo boa capacidade de escoamento e estreita distribuição de tamanho de partícula.

(2) Polimerização de etileno

[0064] Numa autoclave de aço inoxidável de 2 L, que teve ar substituído por nitrogênio altamente puro, carregou-se 1 L de hexano, 1,0 mL de solução 1M de trietil alumínio em hexano, e 10 mg do componente catalisador sólido preparado acima. Aqueceu-se o reator a 70°C, e adicionou-se gás hidrogênio à mesma até a pressão atingir 0,28 MPa (manômetro), depois se adicionou etileno à mesma até a pressão total dentro do reator atingir 0,73 MPa (manômetro). A reação de polimerização continuou a 80°C por 2 horas, com fornecimento de etileno para manter a pressão total de 0,73 MPa (manômetro). A Tabela 3 abaixo mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 15

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 14, exceto que a quantidade de etanol foi mudada de 6,4 mL para 5,9 mL.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 14. A Tabela 3 mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 16

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 14, exceto que a quantidade de etanol foi mudada de 6,4 mL para 3,2 mL.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 14. A Tabela 3 mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 17

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 15, exceto que não se usou nenhum cloreto de dietil alumínio.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 14. A Tabela 3 mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 18

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 16, exceto que não se usou nenhum cloreto de dietil alumínio.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 14. A Tabela 3 mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 19

Preparação do componente catalisador

(1) Um reator que teve ar sendo suficientemente substituído por N₂ de alta pureza, foi carregado sucessivamente com 4,03 g de dicloreto de magnésio, 50 mL de tolueno, 4,0 mL de epóxi cloro propano, 4,0 mL de fosfato de tributila, e 6,4 mL de

etanol. Aqueceu-se a mistura a 70°C com agitação. Após completa dissolução dos sólidos e formação de uma solução homogênea, a mistura foi mantida a 70°C por mais uma hora. Resfriou-se a solução para -25°C, e adicionou-se na mesma 5 g de suporte inerte (XPO 2485 Sílica, que tinha sido tratado por calcinação a 200°C por 2 horas e a 600°C por 4 horas), e então a reação continuou com agitação por 0,5 hora. Em seguida, adicionaram-se gota a gota e lentamente 40 mL de TiCl_4 , e depois 3 mL de tetraetoxi silicano à mistura reagente. A reação continuou por 1 hora. Depois, elevou-se lentamente a temperatura para 85°C, e permitiu-se que a reação continuasse por 2 horas. Então, interrompeu-se a agitação e a mistura reagente foi interrompida. Observou-se que a suspensão separou muito rapidamente em camadas. Após remover o sobrenadante, o resíduo foi lavado duas vezes com tolueno e quatro vezes com hexano, e depois seco passando um fluxo de N_2 altamente puro através do mesmo. Obteve-se um componente catalisador sólido tendo boa capacidade de escoamento e estreita distribuição de tamanho de partícula.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 14. A Tabela 3 mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 20

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 17, exceto que a quantidade de tetraetoxi silicano foi mudada para 4 mL.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 14. A Tabela 3 mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 21

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 17, exceto que a quantidade de tetraetoxi silicano foi mudada para 5 mL.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 14. A Tabela 3 mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 22

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 17, exceto que tetraetoxi silicano foi substituído por tetracloreto de silício.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 14. A Tabela 3 mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 23

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 17, exceto que os 5,9 mL de etanol foram substituídos por 16,4 mL de iso-octanol.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 14. A Tabela 3 mostra os resultados de polimerização.

Tabela 3

No.	Ti %peso	Mg %peso	Cl %peso	Atividade 10 ⁴ gPE/gCat.	BD g/cm ³	MI _{2,16} g/10min	Distribuição de tamanho de partícula de polímero (mesh)			
							<20	20-100	100-200	>200
Ex.14	3,6	8,1	30,1	21,5	0,35	0,9	2,0	95,0	3,0	/
Ex.15	3,5	8,0	30,0	23,1	0,36	1,0	1,2	96,3	2,5	/
Ex.16	3,1	8,2	29,8	25,4	0,35	0,8	0,5	96,2	3,3	/
Ex.17	3,3	8,1	30,0	24,1	0,35	0,8	0,8	97,1	2,1	/
Ex.18	3,2	7,9	30,0	26,4	0,36	0,7	1,0	97,2	2,8	/
Ex.19	3,3	8,0	30,0	25,5	0,35	0,9	0,5	96,7	2,8	/
Ex.20	3,4	8,2	30,1	24,8	0,36	1,0	0,7	96,9	2,4	/
Ex.21	3,4	8,1	30,4	24,9	0,36	0,9	0,3	97,0	2,7	/
Ex.22	3,1	8,0	30,0	23,1	0,35	1,2	0,7	96,8	2,5	/
Ex.23	3,5	8,3	30,0	22,0	0,37	1,2	0,1	97,5	2,4	/

Exemplo 24

(1) Preparação de um componente catalisador

[0065] Um reator que teve ar sendo suficientemente substituído por N_2 de alta pureza foi carregado sucessivamente com 4,0 g de dicloreto de magnésio, 50 mL de tolueno, 4,0 mL de epóxi cloro propano, 4,0 mL de fosfato de tributíla, e 3,4 mL de etanol. Aqueceu-se a mistura a 65°C com agitação. Após completa dissolução dos sólidos e formação de uma solução homogênea, adicionaram-se 5,5 mL de 2-etil-hexanol gota a gota e se manteve a mistura a 65°C por mais uma hora. Resfriou-se a mistura reagente para -5°C, e adicionaram-se 60 mL de $TiCl_4$ gota a gota e lentamente e depois 3 mL de tetraetoxi silicano. A reação continuou por 0,5 hora. Depois, elevou-se lentamente a temperatura para 85°C, e permitiu-se que a reação continuasse por 2 horas. Então, interrompeu-se a agitação e a mistura reagente foi interrompida. Observou-se que a suspensão separou muito rapidamente em camadas. Após remover o sobrenadante, o resíduo foi lavado duas vezes com tolueno e quatro vezes com hexano, e depois seco passando um fluxo de N_2 altamente puro através do mesmo. Obteve-se um componente catalisador sólido tendo boa capacidade de escoamento e estreita distribuição de tamanho de partícula.

(2) Polimerização de etileno

[0066] Numa autoclave de aço inoxidável de 2L, que teve ar substituído por N_2 altamente puro, carregou-se 1L de hexano, 1,0 mL de solução 1M de trietil alumínio em hexano, e uma suspensão do componente catalisador sólido em hexano preparado acima (contendo 0,3 mg de Ti). Aqueceu-se o reator a 70°C, e adicionou-se gás hidrogênio ao mesmo até a pressão

atingir 0,28 MPa (manômetro), depois se adicionou etileno ao mesmo até a pressão total dentro do reator atingir 0,73 MPa (manômetro). A reação de polimerização continuou a 80°C por 2 horas, com fornecimento de etileno para manter a pressão total de 0,73 MPa (manômetro). A Tabela 4 abaixo mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 25

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 24, exceto que a quantidade de 2-etil-hexanol mudou de 5,5 mL para 7,7 mL.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 24. A Tabela 4 mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 26

(1) Preparou-se um componente catalisador de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 24, exceto que a quantidade de 2-etil-hexanol mudou para 3,3 mL.

(2) Executou-se a polimerização de etileno de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 24. A Tabela 4 mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 27

(1) Usou-se o componente catalisador preparado no Exemplo 24.

(2) Polimerização de etileno

[0067] Numa autoclave de aço inoxidável de 2L, que teve ar substituído por N₂ altamente puro, carregou-se 1 L de hexano, 1,0 mL de solução 1M de trietil alumínio em hexano, e uma suspensão do componente catalisador sólido em hexano preparado acima (contendo 0,5 mg de Ti). Aqueceu-se o reator a 70°C, e adicionou-se gás hidrogênio ao mesmo até a pressão atingir 0,38 MPa (manômetro), depois se adicionou etileno ao

mesmo até a pressão total dentro do reator atingir 0,73 MPa (manômetro). A reação de polimerização continuou a 80°C por 2 horas, com fornecimento de etileno para manter a pressão total de 0,73 MPa (manômetro). A Tabela 4 abaixo mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 28

(1) Usou-se o componente catalisador preparado no Exemplo 24.

(2) Polimerização de etileno

[0068] Numa autoclave de aço inoxidável de 2L, que teve ar substituído por N₂ altamente puro, carregou-se 1L de hexano, 1,0 mL de solução 1M de trietil alumínio em hexano, e uma suspensão do componente catalisador sólido em hexano preparado acima (contendo 0,8 mg de Ti). Aqueceu-se o reator a 70°C, e adicionou-se gás hidrogênio ao mesmo até a pressão atingir 0,48 MPa (manômetro), depois se adicionou etileno ao mesmo até a pressão total dentro do reator atingir 0,73 MPa (manômetro). A reação de polimerização continuou a 80°C por 2 horas, com fornecimento de etileno para manter a pressão total de 0,73 MPa (manômetro). A Tabela 4 abaixo mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 29

(1) Usou-se o componente catalisador preparado no Exemplo 24.

(2) Polimerização de etileno

[0069] Numa autoclave de aço inoxidável de 2L, que teve ar substituído por N₂ altamente puro, carregou-se 1 L de hexano, 1,0 mL de solução 1M de trietil alumínio em hexano, e uma suspensão do componente catalisador sólido em hexano preparado acima (contendo 1,3 mg de Ti). Aqueceu-se o reator a 70°C, e adicionou-se gás hidrogênio ao mesmo até a pressão atingir 0,58 MPa (manômetro), depois se adicionou etileno ao

mesmo até a pressão total dentro do reator atingir 0,73 MPa (manômetro). A reação de polimerização continuou a 80°C por 2 horas, com fornecimento de etileno para manter a pressão total de 0,73 MPa (manômetro). A Tabela 4 abaixo mostra os resultados de polimerização.

Exemplo 30

(1) Usou-se o componente catalisador preparado no Exemplo 24.

(2) Polimerização de etileno

[0070] Numa autoclave de aço inoxidável de 2L, que teve ar substituído por N₂ altamente puro, carregou-se 1 L de hexano, 1,0 mL de solução 1M de trietil alumínio em hexano, e uma suspensão do componente catalisador sólido em hexano preparado acima (contendo 1,8 mg de Ti). Aqueceu-se o reator a 70°C, e adicionou-se gás hidrogênio ao mesmo até a pressão atingir 0,68 MPa (manômetro), depois se adicionou etileno ao mesmo até a pressão total dentro do reator atingir 0,73 MPa (manômetro). A reação de polimerização continuou a 80°C por 2 horas, com fornecimento de etileno para manter a pressão total de 0,73 MPa (manômetro). A Tabela 4 abaixo mostra os resultados de polimerização.

Tabela 4

No.	Ti %	Atividade kgPE/gCat.	MI	BD	Distribuição de tamanho de particular de polímero (mesh)							
					<20	20-40	40-60	60-80	80-100	100-140	140-200	>200
Ex.24	6.2	53,1	0,71	0,34	1,3	3,1	20,3	42,8	19,7	8,0	3,0	1,6
Ex.25	5.6	42,2	0,63	0,33	2,4	5,9	25,2	36,7	15,8	7,7	4,2	2,1
Ex.26	5.9	51,2	0,65	0,33	1,0	1,4	10,1	45,6	32,8	6,6	1,7	0,6
Ex.27	6.2	40,8	4,10	0,34	1,5	2,1	16,1	44,2	23,0	7,5	4,1	1,5
Ex.28	6.2	28,4	9,44	0,32	1,1	2,7	20,1	30,8	30,9	8,2	5,1	1,1
Ex.29	6.2	11,0	110,5	0,33	1,0	1,0	11,5	22,1	39,8	13,9	8,7	2,0
Ex.30	6.2	7,5	180,6	0,33	1,0	1,9	5,1	6,4	40,9	29,2	14,1	1,4

Observa-se dos dados da Tabela 4 que, na polimerização de etileno, os componentes catalisadores de acordo com a invenção exibem atividades maiores, boa resposta de hidrogênio, e estreita distribuição de tamanho de partícula e elevada densidade aparente de polímero.

REIVINDICAÇÕES

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

(1) dissolver um haleto de magnésio em um sistema solvente compreendendo um composto epóxi orgânico e um composto orgânico de fósforo, o sistema solvente opcionalmente, mas preferivelmente compreendendo ainda um diluente inerte, para formar uma solução homogênea;

(2) adicionar um composto álcool antes, durante ou após a formação da solução homogênea, para finalmente formar uma solução contendo haleto de magnésio;

(3) contatar a solução obtida na etapa (2) com um composto de titânio, com um composto de silício sendo adicionado antes, durante ou após o contato, para formar uma mistura;

(4) aquecer lentamente a mistura a uma temperatura de 60°C a 110°C e manter nessa temperatura por um período de tempo para os sólidos precipitarem gradualmente durante o aquecimento; e

(5) recuperar os sólidos formados na etapa (4), para obter um componente catalisador, sendo que: o composto álcool é um álcool de cicloalquila ou alquila linear ou ramificado com 1 a 10 átomos de carbono, ou um álcool de arila ou aralquila com 6 a 20 átomos de carbono, o composto álcool sendo substituído opcionalmente por átomos de halogênio; o composto de titânio tem a fórmula $Ti(OR)_aX_b$, na qual R é hidrocarbila alifático ou aromático de C_1 - C_{14} , X é um halogênio, a é 0, 1 ou 2, b é um número inteiro de 1 a 4, e $a+b=3$ ou 4; e o composto de silício é um composto orgânico de silício tendo uma fórmula geral $R^1_xR^2_ySi(OR^3)_z$, na qual R^1 e R^2 são independentemente um hidrocarbila ou halogênio, R^3 é um

hidrocarbila, $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 2$, $0 \leq z \leq 4$, e $x+y+z=4$.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de antes da etapa (3) se adicionar um composto orgânico de alumínio na solução contendo o haleto de magnésio da etapa (2) e permitir que a mistura resultante reaja por um período de tempo, o dito composto orgânico de alumínio tendo uma fórmula geral $AlR^4_nX^1_{3-n}$, na qual R^4 é hidrogênio ou um hidrocarbila tendo 1 a 20 átomos de carbono, X^1 é um halogênio, e n é um valor satisfazendo $1 < n \leq 3$.

3. Método, de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de se usar uma combinação de dois ou mais compostos álcoois.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de a combinação dos compostos álcoois ser uma combinação de etanol e 2-etil-hexanol.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de a reação na etapa (3) ou (4) ser executada na presença de um suporte de óxido inorgânico.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o suporte de óxido inorgânico ser selecionado do grupo consistindo de sílica, alumina, e misturas dos mesmos.