

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

(11) **PI9909435-5 B1**

(22) Data de Depósito: 06/04/1999
(45) Data da Concessão: 12/07/2011
(RPI 2114)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 4/655 2006.01
C08F 10/02 2006.01
C08L 23/04 2006.01
C08J 5/18 2006.01

(54) Título: **PROCESSO PARA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO EM DOIS ESTÁGIOS.**

(30) Prioridade Unionista: 06/04/1998 FI 980788

(73) Titular(es): Borealis Technology Oy

(72) Inventor(es): Jarmo Lindroos , Päivi Waldvogel , Solveig Johansson

"PROCESSO PARA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO EM DOIS ESTÁGIOS"

A presente invenção se refere a um processo de dois estágios para a polimerização de etileno, compreendendo um estágio em reator tipo "loop" e um estágio em reator de fase gasosa.

Fundamentos da Invenção

Os monômeros insaturados olefínicos, tais como etileno, podem freqüentemente ser polimerizados na presença de uma composição catalítica, que apresenta essencialmente dois componentes: um composto de um metal de transição pertencente a um dos grupos 4 a 6 da Tabela Periódica de Elementos (Hubbard, IUPAC 1990), que é freqüentemente chamado de pró-catalisador, e um composto de um metal pertencente a quaisquer dos grupos de 1 a 3 da dita Tabela, que normalmente é chamado de co-catalisador. Esse tipo de composição catalítica de Ziegler-Natta foi posteriormente desenvolvido mediante deposição do pró-catalisador sobre um suporte particulado mais ou menos inerte e mediante adição à composição do catalisador de diversos aditivos, nos estágios de sua preparação, entre outros, os compostos doadores de elétrons. Esses compostos aperfeiçoam a atividade de polimerização do catalisador, o tempo de vida de operação e outras propriedades da composição do catalisador e principalmente as propriedades dos polímeros que são obtidos por meio da composição do catalisador.

Quando são produzidos os polímeros de etileno, as moléculas do polímero formado não são similares quanto ao peso molecular, mas uma mistura tendo uma distribuição

concentrada ou ampla de peso molecular é desenvolvida. A amplitude da distribuição de peso molecular pode ser descrita mediante utilização da razão de duas diferentes médias, a saber o peso molecular médio M_w e o número de peso molecular médio M_n , em que um alto valor de M_w/M_n indica uma ampla distribuição molecular. Para controlar o peso molecular, um assim denominado agente de transferência de cadeia pode ser adicionado à mistura reacional de polimerização. A fim de obter produtos de polímero tendo diferentes pesos moleculares, diferentes quantidades do agente de transferência de cadeia, para controle do peso molecular, devem ser alimentadas à mistura reacional de polimerização. O mais usual e preferível agente de transferência de cadeia é o hidrogênio, pelo fato de que ao utilizá-lo, nenhum átomo ou grupos de átomos estranhos são deixados na molécula em crescimento, o que poderia causar inconveniências para o processo de polimerização ou propriedades desvantajosas do polímero produzido.

O peso molecular do polímero produzido, varia de forma bastante adequada, em função da quantidade de hidrogênio, isto é, o teor da assim chamada sensibilidade do hidrogênio se modifica, e irá depender em muito da composição do catalisador. Geralmente, o problema é que na produção de polietileno, a atividade de polimerização diminui acentuadamente, à medida em que mais hidrogênio está presente.

Essa ausência do balanço de atividade de catalisador é um inconveniente comum para todos os catalisadores do estado da técnica nos dias de hoje. O desbalanceamento surge quando ao usar os catalisadores do

estado da técnica, ocorre uma drástica queda na produtividade dos catalisadores, quando saem de condições de polimerização que fornecem polímeros de alto peso molecular (baixa vazão de fundido), para condições de polimerização que proporcionam polímeros de baixo peso molecular (alta vazão de fundido). Mesmo que tal catalisador comercial possa apresentar uma produtividade bastante boa em uma vazão de polímero fundido (MFR, definido de acordo com a Norma ISO 1133) de 1, existe normalmente apenas 10% perdido de produtividade ao se produzir uma MFR de 500. Portanto, é desejável se proporcionar uma sistema de catalisador que apresente uma alta atividade, que seja independente da massa molar do polímero sob formação.

O balanço de atividade discutido acima é importante na produção de polietileno de dupla modalidade. Assim um componente de baixo peso molecular é produzido em um estágio em uma alta concentração de hidrogênio e um componente de alto peso molecular é produzido em outro estágio, em uma baixa concentração de hidrogênio. Uma vez que nenhum catalisador recém preparado é adicionado entre esses estágios de polimerização, o catalisador empregado na produção de polietileno bimodal deve ser capaz de produzir os diferentes pesos moleculares com uma alta produtividade.

O documento de patente EP-A-32307 divulga um pró-catalisador que foi preparado mediante tratamento de um suporte inorgânico tipo sílica, com um agente de cloração tipo dicloreto de etil-alumínio, cujo suporte é depois ligado a um composto de alquil-magnésio, tipo butiletil-magnésio e com tetracloreto de titânio (consultar a

reivindicação 1, exemplo 1, tabela 1).

O documento de patente WO-A-96/05236 divulga um componente de catalisador compreendendo (i) um suporte particulado em que a maioria das partículas se encontra na forma de um aglomerado de subpartículas e (ii) um halogeneto de magnésio. A publicação discute a preparação do material de suporte e também descreve a preparação do catalisador e fornece exemplos de polimerização. O catalisador é preparado mediante adição de tetracloreto de titânio e DEAC sobre o veículo de aglomerado que contém cloreto de magnésio. Os exemplos de polimerização mostram que uma mais alta densidade de massa e uma maior MFR (melhor resposta ao hidrogênio), assim como uma FRR mais baixa (distribuição de peso molecular mais concentrada), são obtidos pelo catalisador preparado de acordo com a divulgação. A publicação não se refere à homogeneidade do material.

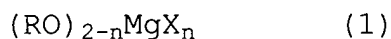
O documento de patente EP-A-688 794 divulga um processo para a preparação de um pró-catalisador de alta atividade, em que um suporte inorgânico é reagido com um cloreto de alquil-metal, o primeiro produto reacional sendo reagido com um composto contendo hidrocarbila e óxido de hidrocarbila ligado ao magnésio e o segundo produto reacional obtido sendo contactado com um composto de cloreto de titânio. O pró-catalisador obtido apresenta uma boa atividade em condições de polimerização de alta e baixa MFR, mas apresenta o inconveniente de proporcionar um produto de polímero de etileno não homogêneo, resultando em géis e pontos brancos no material de polímero. Essa falta de homogeneidade apresenta um efeito prejudicial no que se

refere ao aspecto e às propriedades mecânicas do filme de polietileno.

Descrição da Invenção

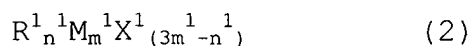
5 Os inconvenientes encontrados no documento de patente EP-A-688 794 e em outros catalisadores do estado da técnica, foram agora eliminados através de um processo de polimerização de etileno modificado, caracterizado em que uma composição de polietileno, que apresenta uma
10 distribuição de peso molecular expressa como $SHI_{5/300}$, que é a razão da viscosidade complexa em um valor de módulo complexo de 5 kPa em relação à viscosidade complexa em um valor de módulo complexo de 300 kPa, maior que 60, e um baixo nível de gel, significando que quando é feito um
15 filme da composição de polietileno, o mesmo apresenta um número de géis, na classe de tamanho 0,3-0,7 mm, menor que 20 para uma área de filme de 210 mm por 297 mm e não apresenta géis de maior tamanho que 0,7 mm, é produzida por meio de um catalisador de alta atividade, preparado pelas
20 etapas de reagir:

- um suporte compreendendo um composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1):



onde R é um grupo C_1-C_{20} alquila ou um grupo C_7-C_{26} aralquila, cada X idêntico ou diferente é um halogênio e n
25 é um inteiro 1 ou 2;

- um composto de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2):



onde M é B ou Al, cada R^1 idêntico ou diferente é um grupo

C_1-C_{10} alquila, cada X^1 idêntico ou diferente é um halogênio, m^1 é 1 ou 2, n^1 é 1 ou 2 quando m^1 for 1 ou n^1 é um inteiro de 1 a 5 quando m^1 for 2;

- uma composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio ligado a um óxido de hidrocarbila, dita composição de magnésio apresentando a fórmula empírica (3):



onde cada R^2 idêntico ou diferente é um grupo C_1-C_{20} alquila, cada R^3 idêntico ou diferente é um grupo C_1-C_{20} alquila, n^2 se situa entre 0,01 e 1,99, e

- um composto de halogeneto de titânio tendo a fórmula (4):



onde cada R^4 idêntico ou diferente é um grupo C_1-C_{20} alquila, cada X^2 idêntico ou diferente é um halogênio, n^3 é 0 ou um inteiro de 1 a 3 e Ti é titânio quadrivalente.

A fórmula (1) apresenta o significado de que o suporte inorgânico pode ser revestido por $MgCl_2$ ou $RoMgCl$. Portanto n é 1 ou 2.

O termo "composição de magnésio" acima, tem o significado de uma mistura ou um composto. Observe que a fórmula (3) é uma fórmula empírica e expressa as quantidades molares de R^2 alquila e OR^3 alcóxi em relação à quantidade de magnésio (Mg), que foi definida como 1 e difere das fórmulas (1), (2) e (4), que divulgam a composição molecular de apenas compostos separados.

Um pró-catalisador foi agora descoberto, pelo qual homopolímeros ou copolímeros de etileno tendo baixos ou altos pesos moleculares, podem ser produzidos com uma atividade uniforme e alta, assim como com uma consistência

homogênea. Independentemente da quantidade de hidrogênio introduzida no reator de polimerização, a atividade do catalisador permanece mais ou menos sem modificação, sendo obtido um produto de polímero de etileno homogêneo.

5 A característica singular do catalisador de acordo com a invenção reside agora sobre seu adequado balanço na atividade e em um produto homogêneo em uma ampla faixa de massa molar que regula as pressões parciais de hidrogênio usadas na polimerização do etileno. Portanto, é
10 possível realizar uma polimerização de etileno mediante o uso desse catalisador em alta e baixa vazão de fundido e ainda apresentar uma bastante similar alta produtividade, assim como um produto homogêneo livre de gel. Esse balanço da atividade/MFR torna o catalisador universalmente
15 aplicável para a maioria dos tipos de resinas de polietileno (PE), em todos os processos de polimerização que utilizam sistemas de catalisadores heterogêneos.

Preferencialmente, a preparação do componente de catalisador compreende as etapas subsequentes de:

- 20 a) fornecer o dito suporte compreendendo um composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1);
b) contactar o dito suporte compreendendo um composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1) com o dito composto de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2),
25 para proporcionar um primeiro produto;
c) contactar o dito primeiro produto com a dita composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio ligado a óxido de hidrocarbila e tendo a fórmula empírica (3), para proporcionar um segundo
30 produto; e

d) contactar o dito segundo produto com o dito composto de halogeneto de titânio tendo a fórmula (4).

O suporte usado no presente processo é preferencialmente na forma de partículas, cujo tamanho é de
5 cerca de 1 μm a cerca de 1000 μm , preferencialmente de cerca de 10 μm a cerca de 100 μm . O material de suporte deve apresentar uma adequada distribuição de tamanho de partícula, uma alta porosidade e uma grande área de superfície específica. Consegue-se um bom resultado se o
10 material de suporte apresentar uma superfície de área entre 100 e 500 m^2/g de suporte e um volume de poro de 1-3 ml/g de suporte.

Os componentes do catalisador acima (2) a (4) são reagidos com um adequado suporte de catalisador. Se os
15 componentes de catalisador (2) a (4) estiverem na forma de uma solução de baixa viscosidade, uma boa morfologia de catalisador e, conseqüentemente, uma boa morfologia de polímero, pode ser alcançada.

É vantajoso se no composto de halogeneto de
20 magnésio tendo a fórmula (1), R for um $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alcóxi ou um $\text{C}_7\text{-C}_{26}$ aralcóxi. Entretanto, é preferível, que o dito composto (1) seja um dihalogeneto de magnésio, mais preferencialmente, MgCl_2 . Por exemplo, o suporte pode compreender MgCl_2 sólido, tanto na forma individual como em
25 pó ou uma mistura de pó com outros pós inorgânicos.

De acordo com uma outra modalidade da invenção, o suporte compreendendo um composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1), também compreende um óxido inorgânico. Diversos óxidos são adequados, mas os óxidos de silício,
30 alumínio, titânio, cromo e zircônio ou misturas dos mesmos,

são preferidos. Os óxidos inorgânicos mais preferidos são sílica, alumina, sílica-alumina, magnésia e misturas dos mesmos, sendo o mais preferido sílica. O óxido inorgânico pode também ser quimicamente previamente tratado, por exemplo, mediante sililação ou mediante tratamento com alquil-alumínio.

É recomendável secar o óxido inorgânico antes da impregnação do mesmo com outros componentes de catalisador. Um bom resultado é alcançado se o óxido for tratado com calor, numa faixa de temperatura de 100°C a 900°C, por um tempo suficiente, dessa forma os grupos de hidroxila da superfície, no caso da sílica, sendo reduzidos para abaixo de 2 mmol/g de SiO₂.

De acordo com esse aspecto da invenção, o suporte compreende partículas tendo um núcleo compreendendo o dito óxido inorgânico e um invólucro compreendendo o dito composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1). A seguir, o suporte compreendendo um composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1) e um óxido inorgânico, pode convenientemente ser preparado, mediante tratamento das partículas do óxido inorgânico com uma solução do halogeneto de magnésio e remoção do solvente por evaporação.

Ao usar um suporte contendo o composto de halogeneto de magnésio (1) e outro componente, a quantidade do composto de halogeneto de magnésio (1) é tal, que o suporte contém de 1 a 20% por peso, preferencialmente de 2 a 6% por peso de magnésio.

A invenção compreende ainda uma etapa de reagir um composto de halogeneto de alquil-metal de fórmula (2):



onde M é B ou Al, cada R^1 idêntico ou diferente é um grupo C_1-C_{10} alquila, cada X^1 idêntico ou diferente é um halogênio, m^1 é 1 ou 2, n^1 é 1 ou 2 quando m^1 for 1 e n^1 é um inteiro de 1 a 5 quando m^1 for 2. Na fórmula (2), M é preferencialmente Al. Cada R^1 idêntico ou diferente é preferencialmente um grupo C_1-C_6 alquila e independentemente, o halogênio preferido idêntico ou diferente X^1 é cloro. n^1 é preferencialmente 1 e m^1 é preferencialmente o inteiro 1 ou 2. Mais preferencialmente, o composto de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2) é um dicloreto de alquil-alumínio, por exemplo, dicloreto de etil-alumínio (EADC).

O composto de halogeneto de alquil-metal é preferencialmente depositado sobre o material de suporte. Uma deposição uniforme é preferencialmente alcançada se a viscosidade do halogeneto ou sua solução se situar abaixo de 10 mPa*s, na temperatura aplicada. Para se conseguir essa baixa viscosidade, o halogeneto de alquil-metal pode ser diluído por um hidrocarboneto não-polar. Entretanto, a melhor deposição é alcançada se o volume total da solução de halogeneto de alquil-metal absorvido não exceder o volume de poros do suporte. Uma boa escolha é se usar uma solução de hidrocarbonetos a 5-25% de dicloreto de etil-alumínio. O número de adições do halogeneto é preferencialmente ajustado, de modo que a técnica de não exceder o volume de poros em quaisquer adições não é violada, dessa forma, proporcionando uma distribuição uniforme do produto químico na superfície do material de suporte.

Na acima mencionada ordem preferida das etapas de reações (a) a (d), a etapa (b) pode vantajosamente ser realizada, em que um halogeneto de alquil-metal não diluído (2) é usado para tratar o suporte compreendendo um composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1). Alternativamente, o suporte é contactado com uma solução do composto de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2) em um solvente essencialmente não-polar, preferencialmente um solvente à base de hidrocarboneto não-polar, mais preferencialmente um hidrocarboneto de 4 a 10 átomos de carbono (C_4-C_{10}). A concentração do composto de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2) no dito solvente não-polar é normalmente de 1-80% por peso, preferencialmente de 5-40% por peso, mais preferencialmente de 10-30% por peso. Vantajosamente, o suporte é contactado com uma solução do dito composto de halogeneto de alquil-metal (2) em uma razão de mol do composto de halogeneto de alquil-metal (2) para gramas do suporte, entre cerca de 0,01 mmol/g e cerca de 100 mmol/g, preferencialmente entre cerca de 0,5 mmol/g e cerca de 2,0 mmol/g. A quantidade de reagentes pode também ser expressa como razão molar, em que é vantajoso se a razão molar do dito composto de halogeneto de alquil-metal (2) para o dito composto de halogeneto de magnésio (1) do suporte, estiver entre cerca de 0,01 mol/mol para cerca de 100, preferencialmente de cerca de 0,1 mol/mol para cerca de 10, mais preferencialmente de cerca de 0,1 para cerca de 3,0.

Na etapa (b), a temperatura em que ocorre o dito contato é, por exemplo, de 5-80°C, preferencialmente de 10-50°C, mais preferencialmente de 20-40°C. A duração do dito

contato é de 0,1-3 horas, preferencialmente de 0,5-1,5 horas.

No processo reivindicado, na composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio ligado a um óxido de hidrocarbila tendo a fórmula empírica (3), cada R^2 idêntico ou diferente é preferencialmente um C_2-C_{10} alquila, mais preferencialmente um C_2-C_8 alquila. Cada R^3 idêntico ou diferente é preferencialmente um C_3-C_{20} alquila, mais preferencialmente um C_4-C_{10} alquila ramificado, mais preferencialmente um 2-etil-1-hexila ou um 2-propil-1-pentila.

A composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio ligado a um óxido de hidrocarbila tendo a fórmula empírica (3), pode também ser definida através de sua preparação. De acordo com uma modalidade da invenção, a mesma é um produto do contato de um dialquil-magnésio tendo a fórmula (5):



em que cada R^2 idêntico ou diferente é definido como acima, e um álcool. Preferencialmente, o dialquil-magnésio tendo a fórmula (5) é dibutil-magnésio, butil-etil-magnésio ou butil-octil-magnésio.

A composição de magnésio pode, portanto, ser definida como a composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio ligado a um óxido de hidrocarbila tendo a fórmula empírica (3), que é um produto do contato de um dialquil-magnésio e um álcool tendo a fórmula (6):



onde cada R^3 idêntico ou diferente é como definido acima.

Preferencialmente, o álcool tendo a fórmula (6) é um 2-
alquil alcanol, mais preferencialmente 2-etil hexanol ou 2-
propil pentanol. Foi descoberto que tais álcoois
ramificados proporcionam melhores resultados do que os
5 álcoois lineares.

Preferencialmente, a composição de magnésio
contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio
ligado a um óxido de hidrocarbila e tendo a fórmula empírica
(3), é um produto de contato de um dialquil-magnésio e um
10 álcool em uma razão molar de álcool para dialquil-magnésio
de 0,01-100 mol/mol, preferencialmente de 1,0-5,0 mol/mol,
mais preferencialmente de 1,7-2,0 mol/mol e ainda mais
preferencialmente de 1,8-1,98 mol/mol. O dialquil-magnésio
e o álcool são convenientemente contatados mediante adição
15 ao álcool de uma solução do dito dialquil-magnésio em um
solvente orgânico, por exemplo, um hidrocarboneto C_4-C_{10} .
Então, a concentração da solução se situa preferencialmente
entre 1 e 50% por peso, mais preferencialmente entre 10 e
30% por peso. A temperatura de contato entre o dialquil-
20 magnésio e o álcool é preferencialmente de 10-50°C, mais
preferencialmente de cerca de 20°C a cerca de 35°C.

Na etapa (c) da ordem preferida acima mencionada
(a) → (d) do processo reivindicado, o produto de contato
do suporte com o composto de halogeneto de alquil-metal (2)
25 (igual ao dito primeiro produto) é contactado com a dita
composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo
hidrocarbila e magnésio ligado a um óxido de hidrocarbila e
tendo a fórmula empírica (3).

Preferencialmente, o dito primeiro produto é
30 contactado com a dita composição de magnésio (3) em uma

razão de moles de magnésio/g do suporte, entre 0,001-1000 mmol/g, preferencialmente de 0,01-100 mmol/g, mais preferencialmente de 0,1-10 mmol/g (g do suporte significa, no caso do dito primeiro produto de reação, o suporte que foi usado como material de partida para o primeiro produto de reação).

Uma boa deposição da dita composição de magnésio como uma solução, é alcançada se o volume da composição de magnésio (3) for cerca de duas vezes o volume de poros do material de suporte. Isso é alcançado se a concentração da composição em um solvente de hidrocarboneto estiver entre 5-60% com relação ao hidrocarboneto usado. Ao depositar a composição de magnésio sobre o material de suporte, a solução de hidrocarboneto deverá ter uma viscosidade que seja inferior a de 10 mPa*s, na temperatura aplicada. A viscosidade da solução de complexo de magnésio pode ser ajustada por exemplo, à escolha do grupo R^3 na fórmula (3), mediante escolha da concentração da solução de hidrocarboneto, mediante escolha da razão entre o alquil-magnésio e o álcool ou mediante uso de algum agente de redução de viscosidade. O composto de titânio pode ser adicionado ao material de suporte com ou sem uma secagem prévia do catalisador, de modo a remover os hidrocarbonetos voláteis. Os hidrocarbonetos restantes podem, se desejado, ser removidos mediante uso de uma leve subpressão, uma temperatura elevada ou uma destilação flash de nitrogênio.

No processo reivindicado, o composto de metal de transição é um composto de halogeneto de titânio tendo a fórmula (4). R^4 é preferencialmente um C_2-C_8 alquila, mais preferencialmente um C_2-C_6 alquila. X^2 é preferencialmente

cloro e, independentemente, n^3 é preferencialmente 0. O dito composto de halogeneto de titânio tendo a fórmula (4) é vantajosamente tetracloreto de titânio.

De acordo com uma modalidade da invenção, além do dito composto de titânio tendo a fórmula (4), é reagido um composto de titânio tendo a fórmula (7):



onde cada R^5 idêntico ou diferente é um C_1 - C_{20} alquila, preferencialmente um C_2 - C_8 alquila, mais preferencialmente um C_2 - C_6 alquila, cada X^3 idêntico ou diferente é um halogênio, preferencialmente cloro, n^4 é um inteiro de 1 a 4, e Ti é um titânio quadrivalente. O composto de titânio (7) sempre apresenta pelo menos um grupo alcóxi, que ajuda a dissolução do composto de titânio (4), que não necessariamente contém alcóxido, em um solvente orgânico antes do contato. Naturalmente, quanto mais grupos alcóxidos o composto (4) apresentar, menor será a necessidade para o composto (7). Se o composto (7) for usado, a combinação preferível é aquela do tetracloreto de titânio e de um tetra C_1 - C_6 alcóxido de titânio.

Na etapa (d) da sequência de etapas preferidas (a) \rightarrow (d), o dito segundo produto é vantajosamente contactado com o composto de titânio tendo a fórmula (4) em uma razão de moles do dito composto de titânio/g de suporte de 0,01-10 mmol/g, preferencialmente de 0,1-2 mmol/g. Preferencialmente, o dito segundo produto de reação é contactado com o dito composto de titânio (4) em uma razão de moles do dito composto de titânio (4)/moles do composto de magnésio (3) de 0,05-2 mol/mol, preferencialmente de 0,1-1,2 mol/mol, mais preferencialmente de 0,2-0,7 mol/mol.

A temperatura é normalmente de 10-80°C, preferencialmente de 30-60°C, mais preferencialmente de cerca de 40°C a cerca de 50°C e o tempo de contato é usualmente de 0,5-10 horas, preferencialmente de 2-8 horas, mais preferencialmente de
5 cerca de 3,5 horas a cerca de 6,5 horas.

Conforme exposto acima, foi descrito em detalhes o processo para produção de uma composição de polímero de etileno tendo uma consistência homogênea. A invenção também se refere a tal componente de catalisador de alta
10 atividade. A adequabilidade para a polimerização de baixo e alto pesos moleculares, significa que o componente de catalisador reivindicado apresenta alta atividade quando da produção de polímero de etileno de baixa vazão de fundido e de polímero de alta vazão de fundido. O polímero de alto
15 peso molecular apresenta alta viscosidade de fundido, isto é, baixa vazão de fundido e o polímero de baixo peso molecular apresenta baixa viscosidade de fundido, isto é, alta vazão de fundido.

De forma simultânea ou separada, é preferível
20 produzir homopolímero e copolímero de etileno com baixo teor de gel. Mais preferencialmente, se produz homopolímero de etileno tendo um número de Gel, medido sob condições de teste especificadas, de aproximadamente 0/0 1/m². Isso significa que pelos padrões usados, os componentes de
25 catalisador reivindicados podem ser usados para produzir polímero de etileno de baixo e alto pesos moleculares totalmente homogêneos (sem géis).

A invenção também se refere ao uso de um componente de catalisador, de acordo com a invenção na
30 polimerização de olefinas, preferencialmente na homo- ou

co-polimerização de etileno. A vantagem do uso da invenção se baseia no fato de que o catalisador reivindicado é adequado para polimerização de etileno de baixo peso molecular e de alto peso molecular e que o polímero
5 produzido é de alta qualidade.

Na polimerização, o dito composto de halogeneto de alquil-metal de fórmula (2) pode, se usado, também atuar completa ou parcialmente como um co-catalisador. Entretanto, é preferível adicionar um co-catalisador tendo
10 a fórmula (9):



em que R^6 é um grupo C_1 - C_{20} alquila, preferencialmente um grupo C_1 - C_{10} alquila, mais preferencialmente um grupo C_2 - C_6 alquila, tal como etila, X é halogênio, preferencialmente cloro, n varia de 1 a 3, mais preferencialmente 2 ou 3,
15 sendo mais preferencialmente 3, para a mistura de polimerização. O co-catalisador tendo a fórmula (9) é opcionalmente dependente no caso do dito composto de halogeneto de alquil-metal (2) estiver atuando ou não como co-catalisador.

20

Parte Experimental

Alguns Fatores que Influenciam o Nível de Gel

Os especialistas na técnica sabem que o nível de gel é influenciado por duas propriedades do polímero, o peso molecular médio (para o qual a vazão de fundido (ou
25 MFR) é uma medida freqüentemente usada)) e a amplitude da distribuição do peso molecular (para a qual o índice de cisalhamento fino (ou SHI) e a razão de taxa de fluxo (FRR) são medidas freqüentemente usadas)). Um alto peso molecular

(ou uma baixa MFR) usualmente resulta em um nível mais alto de gel do que um baixo peso molecular (ou uma alta MFR). Também, uma ampla distribuição de peso molecular (ou um alto SHI ou FRR) normalmente resulta em um maior nível de gel do que uma concentrada distribuição de peso molecular (ou um baixo SHI).

Sopramento de Filme

Amostras de material peletizado ou granulado foram sopradas para produzir um filme em uma linha piloto de produção de filme, As condições de sopramento do filme foram:

Diâmetro da matriz: 30 mm

Afastamento da matriz: 0,75 mm

Taxa de sopramento: 3,0

Determinação do Nível de Gel

Uma amostra do tamanho de 210 mm x 297 mm foi cortada de um filme soprado na linha de Collin. A amostra de filme foi colocada dentro de um dispositivo examinador de gel, que classifica os géis de acordo com seu tamanho. O dispositivo examinador fornece o número de géis em três classes de tamanhos, <0,3 mm, 0,3...0,7 mm e >0,7 mm. Geralmente o número de géis na menor classe pode ser afetado por diferentes fatores aleatórios, de modo que, normalmente, apenas os números de géis intermediários (0,3...0,7 mm) e grandes (>0,7 mm), são fornecidos.

Determinação da Dispersão de Grânulos Pretos

A dispersão indica a homogeneidade de amostras

pretas em um modelo similar, enquanto o nível de gel indica a homogeneidade em amostras de filme. A dispersão é medida a partir dos grânulos pretos, de acordo com a Norma do Método ISO/DIS 11420, conforme exposto a seguir.

5 Seis grânulos são cortados usando um micrótomo para corte de 20 μm . Usando um microscópio óptico, os pontos brancos vistos na amostra são depois medidos e classificados de acordo com seus tamanhos. O número médio de pontos brancos em cada classe é calculado. Um valor
10 segundo a Norma ISO, indica a dispersão que é atribuída ao material. Uma alta classificação da Norma ISO indica uma fraca homogeneidade (grande falta de homogeneidade).

Exemplos

15 Preparação do Complexo 1

7,9 g (60,8 mmol) de 2-etil-1-hexanol foram adicionadas lentamente a 27,8 g (33,2 mmol) de butil-octil-magnésio a 19,9%. A temperatura de reação foi mantida abaixo de 35°C. Esse complexo foi usado na seguinte
20 proporção de catalisador, ou seja a proporção de 2-etil-1-hexanol/butil-octil-magnésio é de 1,83:2.

Preparação do Complexo 2

8,6 g (66,4 mmol) de 2-etil-1-hexanol foram adicionadas lentamente a 27,8 g (33,2 mmol) de butil-octil-
25 magnésio a 19,9%. A temperatura de reação foi mantida abaixo de 35°C. Esse complexo foi usado na seguinte proporção de catalisador, ou seja a proporção de 2-etil-1-hexanol/butil-octil-magnésio é de 2:1.

30 Exemplo Comparativo 1

Produção do Material de Filme

As amostras de polímero foram produzidas em uma instalação piloto de operação contínua, conforme exposto a seguir.

5 O catalisador usado nesse exemplo foi um catalisador conhecido na técnica, preparado de acordo com o Pedido de Patente EP-A-688794, sobre um veículo de sílica de 40 μm .

10 O catalisador foi alimentado a um reator de polimerização tipo "loop", de 50 dm^3 , onde uma pequena quantidade de polímero foi formada sobre as partículas do catalisador. A pasta fluida contendo o pre-polímero foi retirada do reator e passada em um reator tipo "loop" de 500 dm^3 . Aí, as condições do reator foram estabelecidas de
15 tal modo que foi formado homopolímero de etileno, com $\text{MFR}_2 = 500$, a uma vazão de cerca de 25kg/h. A pasta fluida do polímero foi retirada do reator tipo "loop" para uma unidade de destilação flash, aonde os hidrocarbonetos foram separados do polímero.

20 O polímero foi depois passado dentro de um reator de fase gasosa, onde a polimerização foi continuada a uma vazão de cerca de 35 kg/h. As condições do reator foram estabelecidas de tal modo que a MFR_{21} do polímero coletado do reator foi de cerca de 9 e a densidade de cerca de 946
25 kg/m^3 .

O pó foi depois coletado e misturado com os aditivos, após o que foi peletizado. Um filme foi então soprado a partir de uma amostra de grânulo e o nível de gel foi determinado conforme descrito acima. A tabela 1 mostra
30 alguns dados do material.

Exemplo Comparativo 2 (Catalisador APS 12 μm)

6,0 g (1,6 mmol/g de veículo) de EADC a 20% foram adicionadas a 5,9 g de um veículo de sílica Sylopol 2212. A mistura foi agitada por uma hora a 30°C. A seguir, 8,9 g
5 (1,4 mmol/g do veículo) do complexo preparado de acordo com a Preparação do Complexo 1, foram adicionadas, após o que a mistura foi agitada por 4 horas a uma temperatura na faixa de 35-45°C. Em seguida, foram adicionadas 0,76 g (0,7 mmol/g do veículo) de TiCl_4 e a mistura foi agitada por 5
10 horas, a uma temperatura de 45°C. O catalisador foi seco sob uma temperatura na faixa de 45-80°C, durante 3 horas.

A composição do catalisador foi: Al: 2,4%; Mg: 2,0%; Ti: 2,0% e Cl: 12,5%.

O polímero foi preparado como no Exemplo
15 comparativo 1.

Exemplo Comparativo 3

Produção do material do Conduto

O material foi produzido de acordo com o Exemplo
20 Comparativo 1, exceto que um catalisador foi preparado sobre um veículo de sílica de 20 μm . Também. Os objetivos do material foram modificados em alguma proporção. No primeiro estágio, o material tendo uma $\text{MFR}_2 = 300$ foi produzido a uma vazão de 32 kg/h. O reator em fase gasosa
25 foi operado de modo que a produção foi de 39 kg/h, a MFR_{21} do material final foi de 9 e a densidade foi de 948. O polímero foi depois misturado com aditivos, incluindo um aditivo contendo negro de fumo, para proporcionar ao material uma cor preta. O material foi depois peletizado. A
30 dispersão foi então determinada a partir de grânulos

pretos, de acordo com o procedimento descrito anteriormente. A Tabela 1 mostra alguns dados do material.

Exemplo 1 (Catalisador APS 11 μm)

5 3,7 g (1,0 mmol/g de veículo) de EADC a 20% foram adicionadas a 5,9 g de um veículo de sílica/MgCl₂ Sylopol 5510 e a mistura foi agitada por uma hora a 30°C. A seguir, 5,7 g (0,9 mmol/g do veículo) do complexo preparado de acordo com a Preparação do Complexo 1, foram adicionadas, 10 após o que a mistura foi agitada por 4 horas a uma temperatura na faixa de 35-45°C. Em seguida, foram adicionadas 0,6 g (0,55 mmol/g do veículo) de TiCl₄ e a mistura foi agitada por 5 horas, a uma temperatura de 45°C. O catalisador foi seco sob uma temperatura na faixa de 45- 15 80°C, durante 3 horas.

A composição do catalisador foi: Al: 1,8%; Mg: 3,9%; Ti: 2,1% e Cl: 18,5%.

A polimerização foi realizada conforme o Exemplo Comparativo 1.

20

Exemplo 2

Produção do Material de Filme

O catalisador foi preparado de acordo com o Exemplo 1, com a exceção de que foi usado um veículo tendo 25 um tamanho médio de partícula de 29 μm . O material de polietileno bimodal foi produzido de acordo com o Exemplo Comparativo 1. A Tabela 1 mostra os dados de processo e de avaliação.

30 Exemplo 3

Produção do Material do Conduto

O catalisador foi preparado de acordo com o Exemplo 1, com a exceção de que foi usado um veículo tendo um tamanho médio de partícula de 20 μm . O material de polietileno bimodal foi produzido de acordo com o Exemplo Comparativo 3. A Tabela 1 mostra os dados de processo e de avaliação.

Resultados de Polimerização

Os catalisadores foram testados no processo bimodal de fase gasosa/"loop", sob uma divisão fixada e um índice de fundição de "loop".

Tabela 1 - Resultados da Polimerização e Análise Obtidos com Diferentes Catalisadores

	CE1	CE2	CE3	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3
Produtividade no loop	1,8	5,0	-	5,0	3,8	-
MFR ₂ do Loop	520	514	300	650	430	323
MFR ₂₁ final	9,7	6,6	9,5	6,3	6,1	9,2
Densidade final	945,5	946,5	949 ¹	945,5	946,2	949 ¹
SHI _{5/300}	87,5	61,0	40,4 ²	90,2	111	56,6 ²
Géis (0,3...0,7/>0,7)	50/0	300/0	-	0/0	0/0	-
Dispersão <30/30...60/60... 80/>80 μm			14/2/0,3/0,8			17/2/0/0,2
Classificação ISO			5,5			3,0

¹ - densidade da resina base, não incluindo negro de fumo

² - SHI_{2,7/210}

A proporção da vazão (FRR) foi calculada como a razão de dois valores medidos de MFR, usando diferentes cargas, $FRR_{21/5} = MFR_{21}/MFR_5$.

O número de géis foi calculado a partir do filme soprado para o filme da linha piloto. Os resultados comparativos do filme da linha piloto foram também obtidos a partir da análise do filme nas linhas de filme em grande escala.

Os lotes de polímeros representativos foram caracterizados por meio de reologia, onde uma comparação de $SHI_{5/300}$ é feita para o polímero com o mesmo peso molecular.

As medições foram feitas em Equipamentos Reométricos RDA II, a 190°C. Foram obtidos a viscosidade complexa (η^*) junto com o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G''), como uma função da frequência (ω) ou do módulo complexo (G^*).

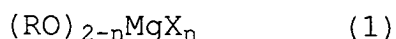
A viscosidade complexa (η^*) como uma função do módulo complexo (G^*), corresponde à viscosidade como uma função do esforço de cisalhamento e sua forma é independente de MW. O SHI, calculado a partir dessa função, pode ser usado como uma medida de MWD.

$SHI_{5/300} = \eta_{5kPa} / \eta_{300kPa}$, onde η_{5kPa} e η_{300kPa} representam η^* a uma constante G^* de 5 kPa e 300 kPa, respectivamente.

REIVINDICAÇÕES

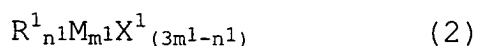
1. Processo para polimerização de etileno em dois estágios, compreendendo um estágio em um reator tipo "loop" e um estágio em um reator em fase gasosa, caracterizado em que uma composição de polietileno, que apresenta uma distribuição de peso molecular expressa como $SHI_{5/300}$, que é a razão da viscosidade complexa em um valor de módulo complexo de 5 kPa em relação à viscosidade complexa em um valor de módulo complexo de 300 kPa, maior que 60, e um baixo nível de gel, significando que quando é feito um filme da composição de polietileno, o mesmo apresenta um número de géis, na classe de tamanho 0,3-0,7 mm, menor que 20 para uma área de filme de 210 mm por 297 mm e não apresenta géis de maior tamanho que 0,7 mm, é produzida por meio de um catalisador de alta atividade, preparado pelas etapas de reagir:

- um suporte compreendendo um composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1):



onde R é um grupo C_1-C_{20} alquila ou um grupo C_7-C_{26} aralquila, cada X idêntico ou diferente é um halogênio e n é um inteiro 1 ou 2;

- um composto de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2):



onde M é B ou Al, cada R^1 idêntico ou diferente é um grupo C_1-C_{10} alquila, cada X^1 idêntico ou diferente é um halogênio, m^1 é 1 ou 2, n^1 é 1 ou 2 quando m^1 for 1 ou n^1 é

um inteiro de 1 a 5 quando m^1 for 2;

- uma composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio ligado a um óxido de hidrocarbila, dita composição de magnésio apresentando a
5 fórmula empírica (3):



onde cada R^2 idêntico ou diferente é um grupo C_1-C_{20} alquila, cada R^3 idêntico ou diferente é um grupo C_1-C_{20} alquila, n^2 se situa entre 0,01 e 1,99, e

- um composto de halogeneto de titânio tendo a fórmula (4):



10 onde cada R^4 idêntico ou diferente é um grupo C_1-C_{20} alquila, cada X^2 idêntico ou diferente é um halogênio, n^3 é 0 ou um inteiro de 1 a 3 e Ti é titânio quadrivalente.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado em que a preparação do componente de
15 catalisador compreende as etapas subsequentes de:

- a) fornecer o dito suporte compreendendo um composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1);
- b) contactar o dito suporte compreendendo um composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1) com o dito
20 composto de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2), para proporcionar um primeiro produto;
- c) contactar o dito primeiro produto com a dita composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio ligado a óxido de hidrocarbila e
25 tendo a fórmula empírica (3), para proporcionar um segundo produto; e
- d) contactar o dito segundo produto com o dito composto de halogeneto de titânio tendo a fórmula (4).

3. Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado em que o dito suporte se encontra na forma de partículas, cujo tamanho varia de 1 μm a 1000 μm .

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado em que o dito suporte se encontra na forma de partículas, cujo tamanho varia de 10 μm a 100 μm .

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado em que o dito composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1) é um dihalogeneto de magnésio.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado em que o dito composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1) é MgCl_2 .

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado em que o dito suporte compreendendo um composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1), também compreende um óxido inorgânico.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado em que o dito óxido inorgânico é um óxido inorgânico tendo hidroxilas de superfície, tais como sílica, alumina, sílica-alumina, magnésia e misturas dos mesmos.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado em que o dito óxido inorgânico é sílica.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado em que o dito suporte compreende partículas tendo um núcleo compreendendo o dito óxido inorgânico e um invólucro compreendendo o dito composto de halogeneto de magnésio.

11. Processo de acordo com qualquer uma das

reivindicações 8, 9 ou 10, caracterizado em que no dito suporte, a quantidade do dito composto de halogeneto de magnésio que apresenta a fórmula (1), expressa como percentual de magnésio calculado sobre o peso do suporte, é de 1-20%.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado em que no dito suporte, a quantidade do dito composto de halogeneto de magnésio que apresenta a fórmula (1), expressa como percentual de magnésio calculado sobre o peso do suporte, é de 2-6%.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado em que no dito halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2), independentemente, M é Al, cada R^1 idêntico ou diferente é um grupo C_1-C_6 alquila, cada X^1 é um átomo de cloro, n^1 é 1 e m^1 é um inteiro, tal como 1 ou 2.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado em que o dito composto de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2) é um dicloreto de alquil-alumínio, por exemplo, dicloreto de etil-alumínio.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 14, caracterizado em que na etapa (b) da preparação do componente de catalisador, o dito suporte que compreende um composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1), é contactado com uma solução do dito composto de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2), em um solvente essencialmente não-polar.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado em que na etapa (b) da preparação do componente de catalisador, o dito suporte que compreende um

composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1), é contactado com uma solução do dito composto de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2), em um solvente à base de hidrocarboneto não-polar.

5 17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado em que o dito solvente é na forma de um hidrocarboneto de 4 a 10 átomos de carbono (C_4-C_{10}).

 18. Processo de acordo com a reivindicação 15, 16 e 17 caracterizado em que a concentração do dito composto
10 de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2) no dito solvente não-polar é de 1-80% por peso.

 19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado em que a concentração do dito composto de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2) no dito
15 solvente não-polar é de 5-40% por peso.

 20. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado em que a concentração do dito composto de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2) no dito solvente não-polar é de 10-30% por peso.

20 21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 20, caracterizado em que o volume total da solução do composto de halogeneto de alquil-metal (2) não excede o volume de poros do suporte.

 22. Processo de acordo com qualquer uma das
25 reivindicações 2 a 20, caracterizado em que na dita etapa (b), o dito suporte compreendendo um composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1) é contactado com uma solução do dito composto de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2), em uma razão de moles do dito
30 halogeneto de alquil-metal para gramas do dito suporte,

entre 0,01 mmol/g e 100 mmol/g.

23. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado em que a razão de moles do dito halogeneto de alquil-metal para gramas do dito suporte é entre 0,5 mmol/g e 2,0 mmol/g.

24. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 23, caracterizado em que na dita etapa (b), o dito suporte compreendendo um composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1) é contactado com uma solução do dito composto de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2), em uma razão molar do dito composto de halogeneto de alquil-metal (2) para o dito composto de halogeneto de magnésio (1) entre 0,01 e 100 mol/mol.

25. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado em que a dita razão molar do dito composto de halogeneto de alquil-metal (2) para o dito composto de halogeneto de magnésio (1) é entre 0,1 mol/mol e 10 mol/mol.

26. Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado em que a dita razão molar do dito composto de halogeneto de alquil-metal (2) para o dito composto de halogeneto de magnésio (1) é entre 0,2 e 3,0 mol/mol.

27. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 26, caracterizado em que na dita composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio ligado a um óxido de hidrocarbila tendo a fórmula empírica (3), cada R^2 idêntico ou diferente é um grupo C_2-C_{10} alquila.

28. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 27, caracterizado em que na dita

composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio ligado a um óxido de hidrocarbila tendo a fórmula empírica (3), cada R^3 idêntico ou diferente é um grupo C_3-C_{20} alquila.

5 29. Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado em que cada R^3 idêntico ou diferente é um grupo C_4-C_{10} alquila ramificado.

 30. Processo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado em que cada R^3 idêntico ou diferente é um 2-
10 etil-hexila ou um 2-propil-1-pentila.

 31. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 30, caracterizado em que a dita composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio ligado a um óxido de hidrocarbila
15 tendo a fórmula empírica (3), é um produto do contato de um dialquil-magnésio tendo a fórmula (5):



em que cada R^2 idêntico ou diferente é definido como acima, e um álcool.

 32. Processo de acordo com a reivindicação 31,
20 caracterizado em que o dito dialquil-magnésio tendo a fórmula (5) é dibutil-magnésio, butil-etil-magnésio ou butil-octil-magnésio.

 33. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 32, caracterizado em que a dita
25 composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio ligado a um óxido de hidrocarbila tendo a fórmula empírica (3), é um produto do contato de um dialquil-magnésio e um álcool tendo a fórmula (6):



onde cada R^3 idêntico ou diferente é como definido acima.

34. Processo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado em que o dito álcool tendo a fórmula (6) é 2-alquil-alcanol.

5 35. Processo de acordo com a reivindicação 34, caracterizado em que o dito álcool tendo a fórmula (6) é 2-etil-hexanol ou 2-propil-pentanol.

36. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 31 a 35, caracterizado em que a dita
10 composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio ligado a um óxido de hidrocarbila e tendo a fórmula empírica (3), é um produto de contato de um dialquil-magnésio e um álcool em uma razão molar de álcool para dialquil-magnésio de 0,01-100 mol/mol.

15 37. Processo de acordo com a reivindicação 36, caracterizado em que a razão molar de álcool para dialquil-magnésio é de 1,0-5,0 mol/mol.

38. Processo de acordo com a reivindicação 37, caracterizado em que a dita razão molar de álcool para
20 dialquil-magnésio é de 1,7-2,0 mol/mol.

39. Processo de acordo com a reivindicação 38, caracterizado em que a dita razão molar de álcool para dialquil-magnésio é de 1,8-1,98 mol/mol.

40. Processo de acordo com qualquer uma das
25 reivindicações 2 a 39, caracterizado em que na etapa (c), o dito primeiro produto é contactado com a dita composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio ligado a um óxido de hidrocarbila e tendo a fórmula empírica (3).

30 41. Processo de acordo com qualquer uma das

reivindicações 2 a 40, caracterizado em que na etapa (c), o dito suporte ou opcionalmente o dito primeiro produto de reação, é contactado com a dita composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio
5 ligado a um óxido de hidrocarbila e tendo uma fórmula empírica (3), em uma razão de moles de magnésio/g do suporte, entre 0,001-1000 mmol/g do suporte (g do suporte significa, no caso do dito primeiro produto de reação, o suporte que foi usado como material de partida para o
10 primeiro produto de reação).

42. Processo de acordo com a reivindicação 41, caracterizado em que a dita razão de moles de magnésio/g do suporte é de 0,01-100 mmol/g do suporte.

43. Processo de acordo com a reivindicação 42,
15 caracterizado em que a dita razão de moles de magnésio/g do suporte é de 0,1-10 mmol/g do suporte.

44. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 43, caracterizado em que na etapa (c), o dito suporte ou o dito primeiro produto é contactado com
20 uma solução da dita composição de magnésio (3) em um hidrocarboneto.

45. Processo de acordo com a reivindicação 44, caracterizado em que a concentração da dita solução é de 5-60% por peso.

25 46. Processo de acordo com as reivindicações 44 e 45, caracterizado em que o volume da dita solução é cerca de duas vezes o volume de poros do suporte ou dito primeiro produto.

47. Processo de acordo com qualquer uma das
30 reivindicações 1 a 46, caracterizado em que no dito

composto de halogeneto de titânio tendo a fórmula (4), R^4 é um grupo C_2-C_8 alquila.

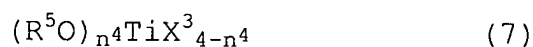
48. Processo de acordo com a reivindicação 47, caracterizado em R^4 é um grupo C_2-C_6 alquila.

5 49. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 48, caracterizado em que no dito composto de halogeneto de titânio tendo a fórmula (4), X^2 é cloro.

10 50. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 49, caracterizado em que no dito composto de halogeneto de titânio tendo a fórmula (4), n^3 é 0.

15 51. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 50, caracterizado em que o dito composto de halogeneto de titânio tendo a fórmula (4), é tetracloreto de titânio.

20 52. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 51, caracterizado em que além do dito composto de titânio tendo a fórmula (4), é reagido um composto de titânio tendo a fórmula (7):



25 onde cada R^5 idêntico ou diferente é um grupo C_1-C_{20} alquila, preferencialmente um grupo C_2-C_8 alquila, mais preferencialmente um grupo C_2-C_6 alquila, cada X^3 idêntico ou diferente é um halogênio, n^4 é um inteiro de 1 a 4, e Ti é um titânio quadrivalente.

53. Processo de acordo com a reivindicação 52, caracterizado em que X^3 é cloro.

54. Processo de acordo com a reivindicação 52 ou 53, caracterizado em que são reagidos o tetracloreto de

titânio e o tetra C₁-C₆ alcóxido titânio.

55. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 54, caracterizado em que o dito segundo produto de reação é contactado com o dito composto de
5 titânio tendo a fórmula (4), em uma razão de moles do dito composto de titânio/g de suporte de 0,01-10 mmol/g do suporte.

56. Processo de acordo com a reivindicação 55, caracterizado em que a dita razão de moles do dito composto
10 de titânio/g de suporte é de 0,1-2 mmol/g do suporte.

57. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 56, caracterizado em que o dito segundo produto de reação é contactado com o dito composto de
titânio tendo a fórmula (4), em uma razão de moles do dito
15 composto de titânio/total de moles de magnésio de 0,05-2 mol/mol.

58. Processo de acordo com a reivindicação 57, caracterizado em que a dita razão de moles do dito composto de titânio/total de moles de magnésio é de 0,1-1,2 mol/mol.

20 59. Processo de acordo com a reivindicação 58, caracterizado em que a dita razão de moles do dito composto de titânio/total de moles de magnésio é de 0,2-0,7 mol/mol.

60. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 59, junto com um co-catalisador tendo a
25 fórmula (9):



caracterizado em que cada R⁶ é independentemente um grupo C₁-C₂₀ alquila, X é halogênio, e n varia de 1 a 3.

61. Processo de acordo com a reivindicação 60, caracterizado em que R⁶ é um grupo C₁-C₁₀ alquila.

62. Processo de acordo com a reivindicação 61, caracterizado em que R^6 é um grupo C_2-C_6 alquila, tal como etila.

5 63. Processo de acordo com a reivindicação 62, caracterizado em que R^6 é etila.

64. Processo de acordo com uma das reivindicações 60 a 63, caracterizado em que X é cloro.

65. Processo de acordo com uma das reivindicações 60 a 64, caracterizado em que n é 2 ou 3.

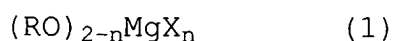
10 66. Processo de acordo com a reivindicação 65, caracterizado em que n é 3.

RESUMO

"PROCESSO PARA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO EM DOIS ESTÁGIOS"

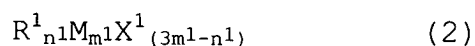
A presente invenção se refere à preparação de um catalisador tendo alta atividade, independente da concentração de hidrogênio e baixa produtividade de gel na polimerização de etileno. A preparação compreende as etapas de reagir:

- um suporte compreendendo um composto de halogeneto de magnésio tendo a fórmula (1):



onde R é um grupo C_1-C_{20} alquila ou um grupo C_7-C_{26} aralquila, cada X idêntico ou diferente é um halogênio e n é um inteiro 1 ou 2;

- um composto de halogeneto de alquil-metal tendo a fórmula (2):



onde M é B ou Al, cada R^1 idêntico ou diferente é um grupo C_1-C_{10} alquila, cada X^1 idêntico ou diferente é um halogênio, m^1 é 1 ou 2, n^1 é 1 ou 2 quando m^1 for 1 ou n^1 é um inteiro de 1 a 5 quando m^1 for 2;

- uma composição de magnésio contendo magnésio ligado a um grupo hidrocarbila e magnésio ligado a um óxido de hidrocarbila, dita composição de magnésio apresentando a fórmula empírica (3):



- onde cada R^2 idêntico ou diferente é um grupo C_1-C_{20} alquila, cada R^3 idêntico ou diferente é um grupo C_1-C_{20} alquila, n^2 se situa entre 0,01 e 1,99, e

- um composto de halogeneto de titânio tendo a fórmula (4):



onde cada R^4 idêntico ou diferente é um grupo C_1-C_{20} alquila, cada X^2 idêntico ou diferente é um halogênio, n^3 é 0 ou um inteiro de 1 a 3 e Ti é titânio quadrivalente.