



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 93973 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

C08F010/00 A

C08F004/609 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1990.05.07	(73) <i>Titular(es):</i> UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHN. CORP. 39 OLD RIDGEBURY ROAD, DANBURY, EST. CONNECT. 06817-0001 US
(30) <i>Prioridade:</i> 1989.05.08 US 349398	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1991.01.08	(72) <i>Inventor(es):</i> FREDERIK JOHN KAROL US SUN-CHUEH HAO US JAMES STEVEN DRAGE US
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 08/96 1996.08.29	(74) <i>Mandatário(s):</i> AMÉRICO DA SILVA CARVALHO RUA CASTILHO 201 3º AND. ESQ. 1070 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM SISTEMA CATALIZADOR DA PLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS A BASE DE UM METAL DE TANSIÇÃO CONTENDO UM AGENTE INIBIDOR DA AUTOACELERAÇÃO E DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS EM PRESEÇA DESSE CATALIZADOR

(57) *Resumo:*

PROCESSO; PREPARAÇÃO; SISTEMA CATALISADOR;
POLÍMEROS; OLEFINAS; BASE METAL TRANSIÇÃO; AGENTE INIBIDOR;
AUTOACELERAÇÃO; POLIMERIZAÇÃO

[Fig.]

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

352

353

354

355

356

357

358

359

360

361

362

363

364

365

366

367

368

369

370

371

372

373

374

375

376

377

378

379

380

381

382

383

384

385

386

387

388

389

390

391

392

393

394

395

396

397

398

399

400

401

402

403

404

405

406

407

408

409

410

411

412

413

414

415

416

417

418

419

420

421

422

423

424

425

426

427

428

429

430

431

432

433

434

435

436

437

438

439

440

441

442

443

444

445

446

447

448

449

450

451

452

453

454

455

456

457

458

459

460

461

462

463

464

465

466

467

468

469

470

471

472

473

474

475

476

477

478

479

480

481

482

483

484

485

486

487

488

489

490

491

492

493

494

495

496

497

498

499

500

501

502

503

504

505

506

507

508

509

510

511

512

513

514

515

516

517

518

519

520

521

522

523

524

525

526

527

528

529

530

531

532

533

534

535

536

537

538

539

540

541

542

543

544

545

546

547

548

549

550

551

552

553

554

555

556

557

558

559

560

561

562

563

564

565

566

567

568

569

570

571

572

573

574

575

576

577

578

579

580

581

582

583

584

585

586

587

588

589

590

591

592

593

594

595

596

597

598

599

600

601

602

603

604

605

606

607

608

609

610

611

612

613

614

615

616

617

618

619

620

621

622

623

624

625

626

627

628

629

630

631

632

633

634

635

636

637

638

639

640

641

642

643

644

645

646

647

648

649

650

651

652

653

654

655

656

657

658

659

660

661

662

663

664

665

666

667

668

669

670

671

672

673

674

675

676

677

678

679

680

681

682

683

684

685

686

687

688

689

690

691

692

693

694

695

696

697

698

699

700

701

702

703

704

705

706

707

708

709

710

711

712

713

714

715

716

717

718

719

720

721

722

723

724

725

726

727

728

729

730

731

732

733

734

735

736

737

738

739

740

741

742

743

744

745

746

747

748

749

750

751

752

753

754

755

756

757

758

759

760

761

762

763

764

765

766

767

768

769

770

771

772

773

774

775

776

777

778

779

780

781

782

783

784

785

786

787

788

789

790

791

792

793

794

795

796

797

798

799

800

801

802

803

804

805

806

807

808

809

810

811

812

813

814

815

816

817

818

819

820

821

822

823

824

825

826

827

828

829

830

831

832

833

834

835

836

837

838

839

840

841

842

843

844

845

846

847

848

849

850

851

852

853

854

855

856

857

858

859

860

861

862

863

864

865

866

867

868

869

870

871

872

873

874

875

876

877

878

879

880

881

882

883

884

885

886

887

888

889

890

891

892

893

894

895

896

897

89

Vifama

- 2 -

R E S U M O

A invenção refere-se ao processo para a preparação de um sistema catalizador da polimerização de olefinas à base de metal de transição aperfeiçoado que compreende a inclusão no sistema catalizador de um agente inibidor da autoaceleração, o qual i) aproximadamente à temperatura em que o sistema catalizador se autoacelera, se decompõe com obtenção de um veneno para o sistema catalizador; ii) está presente no sistema catalizador numa quantidade suficiente para se obter a quantidade de veneno necessária para inibir o sistema catalizador à temperatura da autoaceleração; E iii) ou é essencialmente inerte à temperatura normal de funcionamento do sistema catalizador ou origina uma inibição substancialmente menor do sistema catalizador à temperatura de funcionamento normal do que à temperatura de autoaceleração.

CAMPO TECNICO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a um sistema catalizador que compreende um inibidor de autoaceleração.

Enquadramento geral

Paradoxalmente, a alta actividade a temperaturas elevadas que torna tão atractivo o uso de sistemas catalizadores à base de um metal de transição, é também a responsável por uma carac-

Wifama - 3 -

terística negativa. Esta deficiência apresenta-se por si só sob a forma de um perfil cinético que pode ser descrito como "autoaceleração" e conduz a processos que são, efectivamente, incontroláveis; processos em que os reagentes são "super-reactivos"; aglomeração das partículas do produto específico; e vários outros resultados indesejáveis tais como formação de zonas quentes engrossamento, e laminação.

A autoaceleração pode ser definida como um aumento abrupto da velocidade de reacção de um processo para um nível indesejado devido a um aumento repentino da temperatura. Com efeito, o sistema é incapaz de eliminar o calor tão rapidamente como este é gerado. O controlo deste comportamento é essencial para se obter uma operação suave do processo no reactor. A resposta usual para a perturbação dum reactor causada pela autoaceleração é o operador iniciar a interrupção de funcionamento do reactor por meio de uma injeção rápida de um veneno do catalizador. A iniciação de tal medida drástica depende da iniciativa do operador e depende inteiramente do seu julgamento sobre a actuação do catalizador no reactor.

Para libertar o operador da responsabilidade de tomar uma tal decisão que, pelo menos em parte, tende a ser subjectiva, sugeriu-se o controlo in situ da cinética do catalizador, tendo como objectivo o de deixar o catalizador regular o seu proprio comportamento.

Descrição da invenção

Um dos objectivos da presente invenção, consequentemente, é o de desenvolver um sistema catalisador que in situ evitará essencialmente a autoaceleração. Outros objectivos e vantagens tornar-se-ão aparentes a partir da descrição.

Wifama - 4 -

De acordo com a presente invenção, foi descoberto um aperfeiçoamento no sistema catalisador à base de um metal de transição, que vai de encontro ao objectivo acima referido. O aperfeiçoamento compreende a inclusão no sistema catalisador de um inibidor da autoaceleração, que (i) no intervalo de temperatura em que o sistema catalisador autoacelera, decompõem-se formando um veneno para o sistema catalisador; (ii) está presente no sistema catalisador numa quantidade suficiente para libertar a quantidade de veneno requerida para inibir o sistema catalisador no intervalo de temperaturas de autoaceleração; e (iii) ou é essencialmente inerte no intervalo de temperatura da operação normal do sistema catalisador, ou causarão uma inibição do sistema catalisador no intervalo de temperatura da operação normal substancialmente menor do que no intervalo de temperatura da autoaceleração.

Descrição pormenorizada

O objectivo da invenção é considerado como sendo universal pois o inibidor de autoaceleração pode ser usado vantajosamente em qualquer sistema catalisador à base de um metal de transição usado num processo em que a autoaceleração é um problema potencial.

Exemplos de vários sistemas catalisadores e inibidores de autoaceleração são portanto apresentados na Tabela I. Será entendido que os intervalos de temperatura de decomposição e autoaceleração variam em função do sistema em causa e de inibidor para inibidor. Os mencionados na Tabela I proporcionam alguma orientação para os sistemas catalisadores específicos mencionados.

Wifredo - 5 -

Tabela I

Sistema Catalisador	Processo no qual o sistema catalisador é usado	Temperatura de autoaceleração (°C)	Inibidor de autoaceleração	Temperatura de decomposição do inibidor de autoaceleração (°C)
1. Por exemplo, VCl_3/AlR_3 e $TiCl_3/MgCl_3/AlR_3$	Polimerização da olefina, por exemplo ver Patentes Americanas 4.302.566 e 4.508.842	Cerca de 110 a 125	Carbonilos metálicos Diciclopentadienos, sulfonas	Cerca de 110 a 130
2. $(R_3P)_2Rh(H)(CO)$ (catalisador em fase líquida sobre suporte)	Hidroformilação de olefinas, por exemplo, ver Patente Americana 3.487.112 ver também J.Mol.Catal. 1985 vol. 35, Pag. 107	100	Diciclopentadienos Sulfonas	100 a 130
3. Catalisadores de Ni, i.e., O ligando Ni P H	Oligomerização de olefinas, por exemplo, ver Patente Americana 4.689.437	Cerca de 100	Diciclopentadieno, Sulfonas	100 a 130

Tabela I
(Continuação)

Sistema Catalisador	Processo no qual o sistema catalisador é usado	Temperatura de autoaceleração (°C)	Inibidor de autoaceleração	Temperatura de decomposição do inibidor de autoaceleração (°C)
4. Pd/Al ₂ O ₃	Hidrogenação de Polienos	150	S	150
			0 sulfonas 0 substtuídas carbonilos metálicos	
5. PdCl ₂ /CuCl ₂	Processos Wacker (olefinas a aldeídos e cetonas)	130	S	130
			0 sulfonas 0 substtuídas carbonilos metálicos	

Wifarras

A invenção será discutida em termos de um sistema catalisador típico útil na polimerização de alfa-olefinas, particularmente para a produção de homopolímeros e copolímeros de etileno, isto é, um sistema catalizador à base de vanádio que compreende:

- (i) o produto da reacção de um composto de vanádio e um dador de electrões, que é uma base de Lewis orgânica líquida na qual o composto de vanádio é solúvel;
- (ii) um suporte de silica no qual o componente (i) está impregnado;
- (iii) um promotor halogenocarbonado;
- (iv) um cocatalisador de hidrocarbíl-alumínio; e
- (v) como agente inibidor de autoaceleração um aducto de Diels-Alder ou um carbonilo de um metal de transição, com a condição de que o agente inibidor se decomponha quando o sistema catalisador atinge a sua temperatura de autoaceleração.

Note-se que alguns inibidores são essencialmente inertes na gama de temperaturas de operação normal, enquanto que outros se decompõem à gama de temperaturas da operação normal, mas ocasionarão uma inibição do sistema catalisador na gama de temperaturas da operação normal substancialmente menor do que na gama de temperaturas da autoaceleração.

O composto de vanádio pode ser um qualquer do grupo bem conhecido dos compostos de vanádio usados para formar os complexos que são utilizados como precursores de catálise no processo de polimerização. Os exemplos são: trihalogenetos de vanádio,

Wifanus - 8 -

tetrahalogenetos de vanádio, e oxihalogenetos de vanádio. Os halogenetos são geralmente cloretos, brometos, ou iodetos, ou suas misturas. De entre estes compostos podem ser mencionados VCl_3 , VCl_4 e $VOCl_3$. Os acetil-acetonatos de vanádio, tais como o triacetilacetonato de vanadilo, são também úteis.

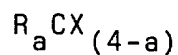
O composto dador de electrões é uma base orgânica de Lewis líquida na qual o composto de vanádio é solúvel. Pode ser escolhido de entre o grupo que compreende estéres de alquilo de ácidos carboxílicos aromáticos e alifáticos, cetonas alifáticas, aminas alifáticas, alcoóis alifáticos, éteres alquílicos e cicloalquílicos, e suas misturas, possuindo cada dador de electrões 2 a 20 átomos de carbono. De entre estes dadores de electrões os preferidos são éteres alquílicos e cicloalquílicos que compreendem entre 2 a 20 átomos de carbono; dialquilcetonas, diarilcetonas e alquilarilcetonas que compreendem entre 3 a 20 átomos de carbono; e ésteres de alquilo, de alcoxi e de alquilalcoxi de ácidos alquil e arilcarboxílicos tendo entre 2 a 20 átomos de carbono. O dador de electrões preferencial é o tetrahydrofurano. Outros exemplos de dadores de electrões adequados são formiato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, éter etílico, dioxano, éter di-n-propílico, éter dibutilico, formiato de etilo, acetato de metilo, anisato de etilo, carbonato de etileno, tetrahidropirano, e propionato de etilo.

Embora inicialmente se utilize um excesso do dador de electrões com o objectivo de permitir a formação do produto da reacção do composto de vanádio e do dador de electrões, o produto da reacção finalmente compreende entre 1 a 20 moles do daor de electrões por mole do composto de vanádio e de preferência entre cerca de 1 a cerca de 10 moles do dador de electrões por mole do composto de vanádio.

Verificou-se ser mais conveniente utilizar cerca de 3 moles do composto dador de electrões por mole do composto de vanádio.

O suporte de silica é um material sólido granular poroso, essencialmente inerte face à polimerização. É usado na forma de um pó seco possuindo um tamanho médio de partículas de cerca de 10 um a cerca de 250 μm e de preferência entre cerca de 30 micra a cerca de 100 micra; possui uma área de superfície de pelo menos cerca de 3 metros quadrados por grama e de preferência de cerca de 50 metros quadrados por grama; e um tamanho de poros de pelo menos cerca de 80 angstroms e de preferência de pelo menos cerca de 100 angstroms. Geralmente, a quantidade de suporte usada é tal que proporciona cerca de 0,05 milimoles a cerca de 0,6 milimoles do composto de vanádio por grama de suporte e de preferência cerca de 0,3 a cerca de 0,5 mmole do composto de vanádio por grama de suporte.

O promotor halogenocarbonado pode possuir a fórmula seguinte:



na qual R= hidrogénio ou um radical alquilo insubstituído ou substituído com um halogénio possuindo 1 a 6 átomos de carbono;

X= um halogéneo; e

a= 0, 1, ou 2.

O halogéneo pode ser cloro, bromo, iodo ou flúor, e cada X pode ser um igual ou diferente das restantes. Os promotores preferidos incluem metano ou etano substituídos por um átomo de flúor, cloro ou bromo, possuindo pelo menos 2 átomos de halogéneo ligados a um átomo de carbono, por exemplo, clorofórmio, CFCl_3 , CH_3CCl_3 , tetracloreto de carbono, e $\text{CF}_2\text{ClCCl}_3$. São pre-

feridos os três primeiros promotores acima referidos. Podem ser usadas cerca de 0,1 moles a cerca de 10 moles, e de preferência cerca de 0,2 moles a cerca de 2 moles do promotor por mole do cocatalisador.

O cocatalisador de hidrocarbíl-alumínio pode ser representado pela fórmula R_3Al na qual cada símbolo R significa um radical alquilo; cada símbolo R pode ser igual aos restantes ou diferente; e cada símbolo R possui entre 1 a 14 átomos de carbono, e de preferência compreende entre 2 a 8 átomos de carbono. Além disso, cada radical alquilo pode ter uma cadeia ramificada ou linear. Exemplos de radicais adequados são: metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, 2-metil-pentilo, heptilo, octilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, 5,5-dimetil-hexilo, nonilo, decilo, isodecilo, undecilo e dodecilo.

Exemplos de compostos hidrocarbílalumínio são os seguintes: triisobutiloalumínio, trihexilalumínio, di-isobutil-hexilalumínio, isobutil-dihexilalumínio, trimetilalumínio, trietilalumínio, tripropilalumínio, triisopropilalumínio, tri-n-butilalumínio, trioctilalumínio, tridecilalumínio, tridodecilalumínio, tribenzilalumínio, trifenilalumínio, trinaftilalumínio, e tritolilalumínio. Os hidrocarbíl-alumínios preferidos são: o trietilalumínio, o triisobutilalumínio e o trihexilalumínio.

O catalisador e o promotor podem ser adicionados ao complexo de vanádio sobre o suporte tanto antes como durante a reacção de polimerização. Estes podem ser adicionados em conjunto ou separadamente, simultaneamente ou sequencialmente. O cocatalisador e o promotor são de preferência adicionados separadamente sob a forma de soluções num solvente inerte, tal como o isopentano, à reacção de polimerização, ao mesmo tempo que

o fluxo de etileno é iniciado. O cocatalisador é necessário para obter qualquer polimerização significativa. O promotor por outro lado, pode ser considerado uma opção preferida. Podem ser usadas cerca de 5 a cerca de 500 moles, e de preferência cerca de 10 a cerca de 40 moles do cocatalisador por mole do catalisador de vanádio, isto é, o produto da reacção do composto de vanádio e do dador de electrões.

O inibidor de autoaceleração pode ser um aducto Diels-Alder ou um carbonilo de um metal de transição com a condição de que o inibidor se decomponha quando o catalisador atinge a sua temperatura de autoaceleração. Crê-se que o produto de decomposição reage então com as zonas activas do catalisador para prevenção do fenómeno de autoaceleração. O inibidor é de preferência estável até que atinja a temperatura de decomposição. A temperatura de autoaceleração, por exemplo, para um sistema catalizador de vanádio para polietileno de alta densidade está compreendido no intervalo entre cerca de 110^oC a cerca de 125^oC. A gama de temperaturas de decomposição do inibidor de autoaceleração, então, começa de preferência no extremo inferior deste intervalo. Embora o inibidor possa ser ou misturado a seco com o catalisador ou adicionado ao reactor como um componente separado, reside de preferência nas partículas do catalisador, por exemplo, o inibidor é impregnado num suporte de sílica conjuntamente com o precursor.

Os aductos Diels-Alder são descritos em Streitwieser et al, Introduction Chemistry, 3^a Edição, Macmillan, New York, 1985, páginas 550 a 558. Aqueles que são úteis como inibidores de autoaceleração, de acordo com esta invenção, podem possuir cerca de 4 a cerca de 20 átomos de carbono e de preferência possuem entre cerca de 4 a cerca de 10 átomos de carbono; podem ter uma ou duas ligações carbono-carbono in-

saturadas e serem monocíclicos ou policíclicos. Além disso podem ser compostos de hidrocarbonetos substituídos ou insubstituídos. Exemplos de substituintes adequados são metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, s-butilo, t-butilo, n-pentilo, -2-pentilo, -3-pentilo, neopentilo, n-hexilo, 2-hexilo e fenilo; exemplos de dienos que podem ser usados para produzir os aductos, são 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 1,3-hexadieno, 2,4-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2,4-dimetil-1,3-hexadieno, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, ciclopentadieno, metilciclopentadieno, 1,3-ciclohexadieno, 1,3-cicloheptadieno, e 1,3-ciclooctadieno; e exemplos de monoenos ou dienófilos, que podem ser usados para produzir os aductos são dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ciclopentadieno, acetato de vinilo, ácido acrílico, acetilenodicarboxilato de metilo, etileno, metilvinil-cetona, acetilenodicarboxilato de dietilo, acroleína, e acrilato de metilo. Exemplos de aductos de Diels-Alder úteis são: dicitlopentadieno, metilciclopentadieno dímero, butadieno sulfona, isopreno sulfona, e carbonato de vinileno.

Os compostos inibidores de autoaceleração também úteis na prática desta invenção são os carbonilos de metais de transição. O metal é geralmente escolhido de entre os Grupos VIB, VIIB, e VIII da tabela periódica. Os metais de transição de particular interesse são crómio, molibdénio, ferro, tungsténio, ruténio, ósmio, rénio, e manganês. Os carbonilos de metais de transição podem ser compostos orgânicos ou inorgânicos. Os compostos orgânicos podem compreender tanto grupos orgânicos aromáticos como alifáticos, substituídos ou insubstituídos, com a condição de que os substituintes sejam inertes face ao processo específico em que o inibidor vai ser usado. De preferência, os grupos orgânicos são limitados a 2 até 20

átomos de carbono, por exemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, heptilo, fenilo ou benzilo. Exemplos de inibidores de carbonilo de metais de transição apropriados são:

$\text{Cr}(\text{CO})_6$; $\text{Mo}(\text{CO})_6$; $\text{Fe}(\text{CO})_5$; $\text{W}(\text{CO})_6$; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$; $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$; $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$; $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$; $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$; $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$; e $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Podem ser usadas misturas de aductos de Diels-Alder e misturas de carbonilos de metais de transição bem como misturas de aductos de Diels-Alder e carbonilos metálicos .

O inibidor de autoaceleração é usado de preferência numa proporção molar do inibidor para o metal de transição, no catalizador de metal de transição, num intervalo de cerca de 0,1:1 a cerca de 200:1 e de preferência numa proporção molar no intervalo de cerca de 0,5:1 a cerca de 100:1. O inibidor pode ser (i) misturado a seco com um suporte de sílica impregnado; (ii) impregnado, a partir de uma solução, num suporte de sílica que foi impregnado com um precursor de catalisador; (iii) empastado num dador de electrões ou noutra solvante inerte com sílica, antes da adição do produto de reacção do trihalogéneto de vanádio e o mesmo dador de electrões; ou adicionado ao reactor separadamente. Em todos os casos, a sílica é pré-activada por desidratação a quente. Qualquer um destes processos é mais eficaz do que misturar a seco o inibidor com o catalisador de vanádio em suporte de sílica. Em qualquer caso, os inibidores usados na preparação do catalisador pretendido devem estar essencialmente isentos de água. Os inibidores podem também encontrar-se quimicamente ligados ao suporte, isto é, forma-se uma ligação química entre o inibidor e o suporte, ao contrário de uma absorção física do inibidor na

superfície do suporte. Em qualquer um destes processos deve ser evitado o intervalo de temperatura de decomposição do inibidor.

E eventualmente incluído um modificador no sistema catalisador de vanádio, e é impregnado no suporte do catalisador. A fórmula para o modificador é BX_3 ou $AlR_{(3-a)}X_a$ na qual cada símbolo R representa um radical alquilo que possui entre 1 a 14 átomos de carbono; X representa cloro, bromo ou iodo; os símbolos R e X são em cada caso iguais ou diferentes entre si; e o símbolo a representa 0, 1, ou 2. Os modificadores preferidos incluem mono- e di-dloretos de alquilalumínio nos quais cada radical alquilo possui 1 a 6 átomos de carbono, e tricloreto de boro. Um modificador particularmente preferido é o cloreto de dietil-alumínio. São usados entre cerca de 0,1 a cerca de 10 moles, e de preferência entre cerca de 0,2 a cerca de 2,5 moles do modificador por mole do dador de electrões. Quando o modificador é usado este parece ser parte do complexo de tricloreto de vanádio/dador de electrões.

A polimerização ou copolimerização do etileno pode ser conduzida em fase líquida ou gasosa usando técnicas convencionais tais como processos em solução, pasta ou leito fluidizado. As polimerizações em pasta e solução são descritas em Stille, Introduction to Polymer Chemistry, Wiley and Sons, New York, 1962, e processos em leito fluidizado na Patente Americana 4.482.687. É preferido um processo contínuo em leito fluidizado. Usando este processo em leito fluidizado, o complexo de vanádio, o cocatalizador, o promotor, o monómero de etileno, e qualquer comonómero são continuamente introduzidos no reactor e o produto de polietileno é continuamente removido. A densidade do copolímero de etileno produzido pode variar num intervalo lato em função da quantidade do comonómero alfa-olefina adicionada e em função do comonómero específico

Wifama

- 15 -

usado. Quanto maior for a percentagem molar da alfa-olefina, menor é a densidade. A alfa-olefina pode possuir entre 3 a 12 átomos de carbono.

A polimerização em leito fluidizado é conduzida a a uma temperatura inferior à de sinterização do produto. A temperatura de operação normal está geralmente compreendida no intervalo de cerca de 10°C até cerca de 115°C. As temperaturas de operação normal preferidas variarão em função da densidade desejada. Os polietilenos de alta densidade superior a 0,94 gramas por centímetro cúbico (g/cm^3) são produzidos a temperaturas de operação normal compreendidas entre cerca de 85°C a cerca de 115°C, e de preferência no intervalo compreendido entre cerca de 90°C a cerca de 100°C. Os polietilenos de baixa densidade cuja densidade varia no intervalo compreendido entre cerca de 0,91 g/cm^3 a cerca de 0,94 g/cm^3 são produzidos de preferência a uma temperatura de operação normal compreendida no intervalo entre cerca de 75°C a cerca de 90°C. Os polietilenos de densidade muito baixa, inferior a cerca de 0,91 g/cm^3 , são de preferência produzidos a uma temperatura de operação normal compreendida no intervalo entre cerca de 10°C a cerca de 80°C. No caso de polietilenos de densidade muito baixa é necessário diluir a mistura reactiva com uma grande quantidade de gaz diluente no sentido de prevenir a formação de aglomerados de polímero e sustentar a polimerização numa base contínua.

O reactor de leito fluidizado opera tipicamente a pressões até cerca de 1.000 psig e de preferência a pressões compreendidas no intervalo entre cerca de 50 psig a cerca de 350 psig.

Pode ser usado um agente de transferência de cadeia, tal como o hidrogénio, para terminar a cadeia polimérica. Normalmente

Wifama

- 16 -

a proporção de hidrogénio usada em relação ao etileno variará entre cerca de 0,001 moles a cerca de 2,0 moles de hidrogénio por mol de etileno.

O inibidor de autoaceleração actua para essencialmente parar a autoaceleração embora não interfira apreciavelmente com a elevada actividade do catalisador às temperaturas de operação normal.

O catalisador à base de vanádio, excepto no que se refere ao inibidor de autoaceleração, e à sua preparação, estão estritamente relacionadas com o catalisador descrito na Patente Americana 4.508.842.

As patentes e publicações mencionadas nesta Memória Descritiva são aqui incorporadas como referência .

Esta invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos:

Exemplos 1 a 21

Um catalisador à base de vanádio, sobre suporte, é tipicamente preparado como se segue: é pré-activada sílica gel a uma temperatura compreendida no intervalo entre cerca de 250^oC a cerca de 800^oC, sob atmosfera de um gás inerte seco, tal como azoto, durante cerca de 8 a cerca de 16 horas, para se obter um suporte essencialmente isento de água adsorvida e compreendendo menos do que cerca de 0,7 mmoles por grama de sílica dos grupos hidroxil superficiais.

A sílica é transformada em pasta com tetrahydrofurano destilado recentemente (THF), sob azoto. É adicionada uma quantidade de $VCl_3(THF)_3$ para se obter uma carga de cerca de 0,2 a cerca de 0,6 mmoles de vanádio por grama do suporte. A mistura é agi-

tada durante um intervalo de tempo de cerca de 20 a cerca de 40 minutos e o excesso de THF é removido. Se se desejar a modificação com cloreto de dietilalumínio (DEAC), o DEAC é adicionado após se ter removido o THF. E então adicionada uma solução do inibidor em hexano com agitação adicional, após o que o solvente é removido para se obter um pó solto.

Nestes exemplos foi adicionada uma solução de $VCl_3(THF)_3$ a uma pasta de sílica pré-activada em THF e depois foi seca a $45^{\circ}C$ para se obter um pó solto. Este é o precursor do catalisador. Foi então tratado com DEAC como foi descrito. O resultado da operação é um catalisador de $VCl_3(THF)_3(DEAC)_{1,5}$ em suporte de sílica. Com excepção dos Exemplos 1 e 8, adicionou-se um inibidor de autoaceleração por meio de um de três métodos diferentes tal como se segue:

- A. Adicionado ao reactor como um componente separado;
- B. misturado a seco com o catalisador; ou
- C. co-impregnado com o precursor do catalisador e DEAC no suporte de sílica. Tal é obtido dissolvendo o inibidor em hexano ou cloreto de metileno e misturando o catalisador com esta solução durante 30 minutos. O solvente é então removido para se obter um pó solto.

O catalisador, o inibidor (de acordo com os processos A, B ou C), um cocatalisador de trietilalumínio (TEAL), e um promotor de fluortriclorometano (excepto no exemplo 7 onde o promotor é o 1,1,1-tricloroetano) foram adicionados ao reactor que continha já 600 ml de hexano. Foi usada uma quantidade de catalisador suficiente para se obter uma carga de 0,05 milimoles de vanádio. foram usados 40 equivalentes, quer do catalisador, quer do promotor por equivalente de vanádio.

Foram realizadas duas operações de 30 minutos cada, para cada exemplo. Uma operação foi realizada a 85°C, temperatura esta que se encontra no intervalo de temperatura de operação normal para o sistema catalisador. Neste caso, o reactor foi inicialmente pressurizado com etileno e 1 psi de hidrogénio para uma pressão total de 160 psig. A outra operação foi efectuada a 125°C, temperatura esta que se situa no intervalo de temperatura de autoaceleração para o sistema catalisador. Nesta operação, foram adicionados o cocatalisador e o etileno quando o reactor atingiu os 120°C. O hidrogénio foi adicionado aos 60°C.

As variáveis e os resultados são apresentados nas Tabelas II e III.

Notas com referência aos Exemplos e Tabelas

1. THF = tetrahydrofurano
2. DEAC = cloreto de dietilalumínio
3. Inibidor = inibidor de autoaceleração
4. Inibidor/v = relação molar do inibidor para o vanádio
5. Processo de Incorporação = A, B, ou C conforme anteriormente se descreveu
6. A actividade do catalisador foi medida em gramas de polietileno por milimole de vanádio por hora por psig de etileno
7. % de Alteração = diferença em actividade entre os exemplos de controlo sem inibidores e os exemplos com inibidores. Os exemplos 2 a 7 são comparados ao exemplo 1, e os exemplos

9 a 21 são comparados ao exemplo 8.

8. Os exemplos 1 a 7 foram realizados adicionando o catalisador, o cocatalisador, o promotor e o inibidor (exemplos 2 a 7) directamente ao reactor, como componentes separados. Em contraste os exemplos 8 a 21 foram realizados misturando primeiro conjuntamente o catalisador, o cocatalisador, o promotor, e o inibidor (exemplos 9 a 21) num pequeno balão, e adicionando então a mistura ao reactor.
9. Os controlos (sem inibidor) diferem pelo facto de o exemplo 1 não apresentar alteração de actividade apreciável ao passar de 85^oC para 125^oC, enquanto que o exemplo 8 revela um aumento aproximadamente duas vezes superior em actividade de 85^oC para 125^oC. Crê-se que esta diferença de comportamento seja resultado do uso dos dois métodos de adição diferentes (ver Nota 8).

Wifredo 20 -

Tabela II

Exemplo	Inibido	Inibidor/V	Método de Incorporação	A c t i v i d a d e			
				85°C	125°C	% Alteração 85°C	% Alteração 125°C
1	-	-	-	1044	1077	-	-
2	Diciclopentadiene	20	A	1095	751	+5	-30
3	Diciclopentadiene	40	A	1370	453	+31	-58
4	Diciclopentadiene	160	A	1116	270	+7	-75
5	Butadiene sulfona	5	B	578	177	-45	-84
6	Isopreno sulfona	4	B	568	65	-46	-94
7	Carbonato de vinileno	5	B	1470	668	+41	-38

Wigman - 21 -

Tabela III

Exemplo	Inibidor	Inibidor/V	Método de Incorporação	A c t i v i d a d e		
				85°C	125°C	% Alteração 125°C
				% Alteração 85°C	% Alteração 85°C	% Alteração 125°C
8	-	-	-	1473	-	-
9	Cr(CO) ₆	1	A	739	495	-66
10	Mo(CO) ₆	0.5	A	713	511	-65
11	Mo(CO) ₆	1	A	956	422	-71
12	Mo(CO) ₆	2	A	741	328	-78
13	Mo(CO) ₆	1	B	835	966	-34
14	Mo(CO) ₆	1	C	910	934	-37
15	W(CO) ₆	1	A	677	837	-43
16	Fe(CO) ₅	1	A	766	405	-73
17	C ₅ H ₅ Fe(CO) ₂ I	1	A	430	417	-72
18	C ₇ H ₈ Mo(CO) ₃	1	A	704	372	-75
19	C ₇ H ₈ Mo(CO) ₃	1	C	733	439	-70
20	C ₆ H ₅ CO ₂ CH ₃ Cr(CO) ₃	1	C	970	905	-39
21	C ₆ H ₅ NHCH ₃ Cr(CO) ₃	1	C	780	812	-45

Exemplos 22 a 27

O catalisador sólido acima descrito foi usado em conjunto com um cocatalisador (trietilalumínio), um promotor (CHCl_3), e um inibidor (diciclopentadieno) para copolimerizar o etileno e 1-hexeno num sistema reactor de leito fluidizado similar ao descrito na Patente Americana 4.482.687.

Em cada polimerização, o catalisador sólido foi continuamente introduzido no reactor de polimerização em conjunto com o cocatalisador, o promotor e o inibidor.

O hidrogénio foi adicionado ao reactor com um agente de transferência de cadeia para controlo do peso molecular do polímero produzido. O azoto foi também usado para manter a pressão total num ponto estabelecido.

A Tabela IV adiante apresenta a composição do sistema catalisador e as condições de reacção usadas. A Tabela V mostra dois ensaios de controlo (exemplos 22 e 23) que decorrem sem inibidor que mostram a variação normal da actividade do catalisador (vanádio em resina, partes por milhão). Os exemplos 24 a 27 são experiências para observação do efeito da temperatura sobre a actividade do catalisador na presença do inibidor.

Os exemplos mostram que o inibidor possui um efeito de estabilização dentro do intervalo de temperatura de operação normal do sistema catalisador.

Tabela IV

<u>Catalisador</u>	<u>Condições de reacção</u>	<u>a</u>
Suporte: Silica gel	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	90 a 100 psia
Precursor: VCl_3/THF	Pressão total	315 psia
Modificador: DEAC	Pressão de C_2H_4	230 psia
Proporção molar modificador/V: 1,78	Pressão de N_2	80 psia
Cocatalisador: TEAL	Pressão de H_2	3,7 a 5,8 psia
Promotor: CHCl_3	Comonómero	1-hexeno
Proporção molar Al/V: 24	Comonómero/ C_2H_4 (proporção molar)	0,004 a 0,017
Proporção molar promotor/V: 24	$\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ (proporção molar)	0,016 a 0,025
	Tempo de residência	4 horas
	Inibidor	Diciclopentadieno
	Inibidor/V (proporção molar)	5,0 a 11,0

Tabela V

<u>Exemplo</u>	<u>Diciclopentadieno/V (proporção molar)</u>	<u>Temp. ($^{\circ}\text{C}$)</u>	<u>Vanádio em resina (ppm)</u>	<u>Comentários</u>
22	0	90	7,4	--
23	0	105	2,5	--
24	8,0	90	6,5	Operação mais estável
25	7,8	100	6,0	Operação mais estável
26	11,2	110	6,0	Operação mais estável
27	5,0	110	6,9	Operação mais estável

Wifama

REIVINDICAÇÕES

1ª - Processo para a preparação de um sistema catalisador da polimerização de olefinas à base de um metal de transição contendo um agente inibidor da autoaceleração, caracterizado pelo facto de ao sistema catalisador à base de um metal de transição se adicionar um agente inibidor da autoaceleração que:

- i) aproximadamente à temperatura à qual o sistema catalisador se auto acelera, se decompõe com obtenção de um veneno para o sistema catalisador;
- ii) está presente no sistema catalisador numa quantidade suficiente para se obter a quantidade de veneno necessária para inibir o sistema catalisador à temperatura da auto-aceleração; e
- iii) ou é essencialmente inerte à temperatura normal de funcionamento do sistema catalisador, ou origina substancialmente uma menor inibição do sistema catalisador à temperatura de funcionamento normal, do que à temperatura de autoaceleração.

2ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o inibidor ser um aducto de Diels-Alder

3ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o inibidor ser um carbonile de um metal de transição .

4ª - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de o aducto de Diels-Alder ter cerca de 4 a cerca de 20 átomos de carbono.

5ª - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de o aducto Diels-Alder ser um composto monocíclico ou policíclico.

6ª - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de o aducto de Diels-Alder ser uma sulfona.

7ª - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de o aducto de Diels-Alder ser um carbonato.

8ª - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de o aducto de Diels-Alder ser policíclico.

9ª - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de o aducto de Diels-Alder ser dicitopentadieno.

10ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de o metal de transição do carbonilo de metal de transição ser molibdénio, crómio, tungsténio ou ferro.

11ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de o carbonilo do metal de transição conter, além dos grupos carbonilo, grupos orgânicos substituídos ou não substituídos com 2 a 20 átomos de carbono, com a condição de que o substituinte seja inerte relativamente ao processo em que deve empregar-se o agente inibidor.

12ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o agente inibidor estar presente numa proporção molar de agente inibidor para metal de transição compreendida

*Wifama*²⁵ -

no intervalo entre 0,1:1 e 200:1, aproximadamente.

13ª - Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de o agente inibidor estar presente numa proporção molar de agente inibidor para metal de transição compreendida no intervalo entre 0,5:1 e 100:1.

14ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o catalisador de metal de transição ter a forma de partículas e o agente inibidor existir em substancialmente todas as partículas de catalisador de metal de transição.

15ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o catalisador de metal de transição ter a forma de partículas e o inibidor existir em essencialmente todas as partículas de catalisador de metal de transição.

16ª - Processo para a preparação de um sistema catalisador de metal de transição aperfeiçoado, caracterizado pelo facto de se misturar um inibidor da autoaceleração, o qual

- i) aproximadamente à temperatura em que o sistema catalisador se autoacelera, se decompõe e origina um veneno para o sistema catalisador;
- ii) está presente no sistema catalisador numa quantidade suficiente para se obter a quantidade de veneno necessário para a inibição do sistema catalisador à temperatura de autoaceleração; e
- iii) ou é essencialmente inerte à temperatura de funcionamento normal do sistema catalisador ou origina uma inibição substancialmente menor do sistema catalisador à temperatura de funcionamento normal do que à tempera-

Wifama

- 26 -

tura de autoaceleração.

17ª - Processo para a preparação de um catalisador de vanádio, caracterizado pelo facto de se misturar

- i) o produto da reacção de um composto de vanádio e um doador de electrões que é uma base orgânica de Lewis líquida, na qual é solúvel o composto de vanádio;
- ii) um suporte de sílica que se impregna com o componente (i);
- iii) um promotor constituído por um hidrocarboneto halogenado;
- iv) um cocatalisador de hidrocarbíl-alumínio; e
- v) como agente inibidor da autoaceleração, um aducto de Diels-Alder ou um carbonilo de metal de transição, com a condição de que o agente inibidor se decomponha quando o catalisador atinge a sua temperatura de autoaceleração.

18ª - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado, pelo facto de a base de Lewis ser um éster de alquilo de um ácido carboxílico alifático ou aromático, uma cetona alifática, uma amina alifática, um alcoól alifático, um éter de alquilo ou de cicloalquilo, ou uma sua mistura.

19ª - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo facto de se misturar adicionalmente

- vi) um agente modificador que tem a fórmula BX_3 ou $AlR_{(3-a)}X_a$, em que R é um radical alquilo com 1 a 14 átomos de carbono; X é cloro bromo ou iodo; cada R e X são iguais ou diferentes; e a é 0, 1 ou 2.



20ª - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo facto de o agente inibidor ser um aducto de Diels-Alder.

21ª - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo facto de o agente inibidor ser um carbonilo de metal de transição.

22ª - Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo facto de, o aducto de Diels-Alder ter cerca de 4 a cerca de 20 átomos de carbono.

23ª - Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo facto de o aducto de Diels-Alder ser monocíclico ou policíclico.

24ª - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo facto de o agente inibidor estar presente numa proporção molar de agente inibidor para vanádio compreendida no intervalo entre 0,1:1 e 200:1.

25ª - Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo facto de o agente inibidor estar presente numa proporção molar de agente inibidor para vanádio compreendida no intervalo entre 0,5:1 e cerca de 100:1.

26ª - Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo facto de, o catalisador ser triisobutilalumínio.

27ª - Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo facto de o cocatalisador ser trietilalumínio.

28ª - Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo facto de o cocatalisador ser tri-hexilalumínio.

*Wifama*²⁸ -

29^a - Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo facto de o promotor ser CHCl_3 , CH_2CCl_3 ou CFCl_3 .

30^a - Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo facto de, o metal de transição do agente inibidor ser escolhido nos metais dos grupos VIB, VIIB e VIII da Tabela Periódica.

31^a - Processo de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo facto de, o metal de transição do agente inibidor ser crómio, molibdénio, tungsténio ou ferro.

32^a - Processo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo facto de o carbonilo de metal de transição ser $\text{Cr}(\text{CO})_6$; $\text{Mo}(\text{CO})_6$; $\text{Fe}(\text{CO})_5$; $\text{W}(\text{CO})_6$; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$; $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$; $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$; $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$; $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$; $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$; ou $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

33^a - Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo facto de o agente modificador ser cloreto de dietilalumínio.

34^a - Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo facto de o agente modificador estar presente numa quantidade compreendida entre cerca de 0,1 a cerca de 10 moles por cada mole de doador de electrões.

35^a - Processo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo facto de o agente modificador estar presente numa quantidade compreendida entre cerca de 0,2 e cerca de 2,5 moles por cada mole de doador de electrões.

36^a - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado

Vilfredo 29 -

pelo facto de o agente inibidor estar presente no suporte impregnado.

37ª - Processo para a polimerização de etileno, caracterizado pelo facto de compreender a passagem de etileno e, opcionalmente, de um ou vários comónmeros de alfa-olefina em contacto com a composição de catalisador de vanádio defenida na reivindicação 17, sob condições de polimerização.

38ª - Processo de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo facto de a base de Lewis ser um éster de alquilo de um ácido carboxílico alifático ou aromático, uma cetona alifática, uma amina alifática, um alcoól alifático, um éter de alquilo ou de cicloalquilo ou uma sua mistura.

39ª - Processo de acordo com a reivindicação 37, caracterizado pelo facto de o catalisador de vanádio compreender adicionalmente:

vi) um agente modificador que possui a fórmula BX_3 ou $AlR_{(3-a)}X_a$, em que cada R é um radical alquilo com 1 a 14 átomos de carbono; X é cloro, bromo ou iodo; cada R e X são iguais ou diferentes; e a é 0, 1 ou 2.

40ª - Processo para a polimerização duma olefina catalisada com um sistema catalisador aperfeiçoado, caracterizado pelo facto de se realizar em presença dum sistema catalisador de metal de transição defenido na reivindicação 1.

Lisboa, 22 de Novembro de 1990

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

A. de L. J. J. J.