

(11) *Número de Publicação:* **PT 618239 E**

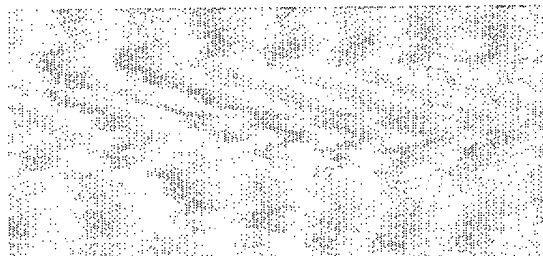
(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C08F010/02 A C08F004/685 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1994.03.25	(73) Titular(es): POLIMERI EUROPA S.R.L. VIA RUGGERO SETTIMO 55 90139 PALERMO	IT
(30) Prioridade: 1993.03.31 IT MI930630		
(43) Data de publicação do pedido: 1994.10.06	(72) Inventor(es): FRANCESCO MASI RENZO INVERNIZZI ANGELO MOALLI CESARE FERRERO FRANCESCO MENCONI	IT IT IT IT IT
(45) Data e BPI da concessão: 2000.08.09	(74) Mandatário(s): JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DO SALITRE, 195 R/C DTO 1250 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: PROCESSO DE (CO)POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

(57) Resumo:





INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. ☒	MOD. UTI. ☐	MOD. IND. ☐	DES. IND. ☐	TOP. SEMIC. ☐	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º Objectos ☐ N.º Desenhos ☐					
N.º 618.239 ☐ (11)		DATA DO PEDIDO ____/____/____ (22)			
REQUERENTE (71) Polimeri Europa S.r.l., italiana, industrial, com sede em Via (NOME E MORADA) Ruggero Settimo 55, 90139 Palermo, Itália CÓDIGO POSTAL					
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) MASI, FRANCESCO; CALDERAZZO, FAUSTO; MENCONI, FRANCESCO; PAMPALONI, GUIDO; POIDOMANI, MARCELLO; FERRERO, CESARE; MOALLI, ANGELO; INVERNIZZI, RENZO e MONICHIINO, ALBERTO					
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)			FIGURA (para interpretação do resumo)		
DATA DO PEDIDO	PAÍS DE ORIGEM	N.º DO PEDIDO			
EPÍGRAFE (54) "PROCESSO DE (CO)POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO"					
RESUMO (max. 150 palavras) (57) Homopolimeriza-se ou copolimeriza-se etileno com uma alfa-olefina na presença de composição catalítica constituída por : i) um componente catalisador sólido (procatalisador), que contém titânio, vanádio e cloro nas proporções molares seguintes : Ti (1), V (0,3-3), Cl (4-12); ii) um cocatalisador de cloreto de trialkilalumínio ou de alquilalumínio; e					

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA
Telefs.: 01 888 51 51 / 2 / 3
Linha azul: 01 888 10 78 • Fax: 01 887 53 08 - 886 00 66
E-mail: inpi @ mail. telepac. pt



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

258

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

PAT. INV. ☐	MOD. UTI. ☐	MOD. IND. ☐	DES. IND. ☐	TOP. SEMIC. ☐	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º		N.º Objectos N.º Desenhos			
DATA DO PEDIDO / /					

RESUMO (continuação) (57)

iii) um activador escolhido de entre classes particulares de derivados de cloro orgânicos.

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

DESCRIÇÃO

“PROCESSO DE (CO)POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO”

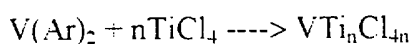
A presente invenção diz respeito a um processo para a polimerização de etileno e a copolimerização de etileno com uma alfa-olefina, e a uma composição catalítica activa nesta (co)polimerização.

Sabe-se na técnica que o etileno, e as alfa-olefinas em geral, podem ser polimerizados por um processo de baixa pressão de Ziegler. Para esta finalidade, utilizam-se geralmente catalisadores formados a partir de um composto de elementos do grupo IV a grupo VI da tabela periódica (compostos de metais de transição) em mistura com um composto organometálico ou hidreto de elementos do grupo I a grupo III da tabela periódica, operando em suspensão, em solução ou em fase gasosa.

O metal de transição geralmente utilizado para esta finalidade é o titânio, o qual permite rendimentos elevados e boa produtividade especialmente na polimerização do etileno. Porém, as combinações de titânio com outros metais de transição tais como vanádio, zircónio e háfnio são também utilizadas na preparação de polímeros e copolímeros de etileno com características específicas. Em particular, utiliza-se com frequência a combinação de titânio-vanádio na preparação de copolímeros de etileno com uma distribuição homogénea de comonomeros dentro da molécula, e tendo boas características mecânicas e processabilidade melhorada, especialmente quando se trabalha com processos que utilizam uma temperatura de polimerização que excede cerca de 150°C e, deste modo, exigem catalisadores com um número reduzido de reacções de beta-eliminação. Estes componentes catalíticos são geralmente preparados mediante contacto, em condições reaccionais, entre um

composto de titânio (geralmente tetracloreto de titânio), um composto de vanádio (geralmente oxicloreto de vanádio) e um cloreto de alquilalumínio, conforme descrito por exemplo no pedido de patente de invenção europeia Nº 57 050.

O principal inconveniente destes componentes catalíticos reside na sua actividade relativamente baixa na polimerização, o que exige uma purificação dispendiosa do polímero para eliminar os resíduos de catalisador. A partir das patentes de invenção norte-americanas Nºs 4 037 041 e 4 151 110 sabe-se também como preparar componentes de catalisador a partir de tetracloreto de titânio e vanádio-carbonilo como composto de vanádio de valência zero. Contudo, estes componentes de catalisador exibem também uma fraca actividade nas condições usuais de polimerização e, além disso, os vanádio-carbonilos são compostos difíceis de preparar e difíceis de manusear numa instalação industrial. O catalisador de polimerização que contém vanádio e titânio, com boa actividade catalítica, encontra-se descrito na patente de invenção norte-americana Nº 4 987 111. Por consequência, a esta patente de invenção é definível um componente de catalisador sólido, em proporções atômicas, pela fórmula geral $V(1), Ti(n), Cl(4n)$ na qual o símbolo n representa um número compreendido entre 1 e 3, e é susceptível de ser obtido a partir de um areno de vanádio e tetracloreto de titânio de acordo com a equação:



e, por consequência, contém vanádio e titânio em proporções molares mútuas compreendidas entre 1:1 e 1:3.

De acordo com a presente invenção, descobriu-se agora que um componente de catalisador sólido com um teor de vanádio mais elevado do que o do componente

sólido da patente de invenção norte-americana Nº 4 978 111 e em particular com uma razão atômica superior à gama compreendida entre 1:1 e 3:1 pode ser obtido fazendo reagir tetracloreto de titânio, um areno de vanádio e tetracloreto de vanádio conjuntamente em proporções apropriadas.

Descobriu-se também que classes particulares de derivados orgânicos de cloro constituem promotores altamente eficazes na (co)polimerização do etileno quando utilizadas em associação com os referidos componentes de catalisador sólidos com um teor elevado ou baixo de vanádio e com um composto de alquil-alumínio.

Deve salientar-se que a literatura técnica descreve a utilização de determinados compostos halo-orgânicos em associação com certos catalisadores à base de titânio de Ziegler. Contudo, a adição desses compostos halo-orgânicos aos referidos catalisadores à base de titânio não conduz geralmente a um aumento significativo da produtividade, enquanto que tem como resultado uma nítida redução do peso molecular (ou equivalentemente um aumento do índice de fusão) das poliolefinas produzidas em processos de polimerização conduzidos a uma temperatura média (geralmente igual a ou inferior a 90°C). Deve fazer-se referência por exemplo a Pozamantir, *Polymer Sci.*, 3, 217 (1962) e Kiepert, *Macromol. Chem.*, 70, 54 (1965).

Sabe-se também que determinados compostos halo-orgânicos dão como resultado aumentos de produtividade em processos de homo- e co-polimerização do etileno quando associados com catalisadores à base de vanádio. Porém, um tal efeito foi obtido utilizando sistemas catalíticos de vanádio operando em fase homogênea (os assim chamados "vanádios solúveis"), operando a uma temperatura geralmente

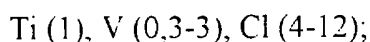
inferior a 120°C, dada a dificuldade encontrada pelo vanádio quando se opera a temperatura elevada devido aos fenómenos de desactivação por sobre-redução, e à dificuldade de produzir pesos moleculares elevados. Veja-se, por exemplo, E. Giannetti et al., Makromol. Chem. 185, 2133 (1984); N. Kashiva et al., Polym. Bull., 13, 511 (1985); e M. V. Pandya et al., J. Appl. Polym. Sci., 43, 637 (1991).

Ao que a presente requerente saiba não se conhece a utilização de compostos halo-orgânicos como activadores para sistemas catalíticos bimetálicos de titânio-vanádio operando em fase heterogénea. De acordo com a presente invenção, descobriu-se inesperadamente que os referidos catalisadores heterogéneos de titânio-vanádio são activados pela presença de derivados do cloro particulares, permitindo atingir um aumento de produtividade de até 100% em processos de polimerização conduzidos a temperaturas compreendidas entre baixas e altas (entre cerca de 30 e cerca de 260°C), produzindo polímeros de etileno com densidade variável sem qualquer redução do peso molecular que deriva da presença do activador. Além da copolimerização do etileno com uma alfa-olefina, os catalisadores assim activados têm como resultado uma melhoria considerável na incorporação de comonomeros alfa-olefinicos, incluindo alfa-olefinas superiores, com a vantagem adicional de se obter copolímeros com uma densidade ainda muito mais baixa, com uma quantidade menor de comonomero alimentado à reacção, com a consequente economia e simplificação do processo.

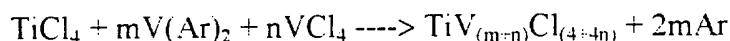
De acordo com isto, a presente invenção proporciona um processo para a polimerização do etileno e a copolimerização do etileno com uma alfa-olefina em C₃-C₁₀, sendo o processo caracterizado pelo facto de se utilizar uma composição catalítica formada a partir de :

258

- i) um componente de catalisador sólido (procatalisador) que contém titânio, vanádio e cloro nas seguintes proporções molares:



obtido mediante interacção de cloreto de titânio, um areno de vanádio e eventualmente tetracloreto de vanádio, de acordo com a reacção:



em que;

- o símbolo Ar representa um grupo areno escolhido de entre benzeno e benzeno substituído por 1 a 3 grupos alquilo,
- o símbolo m representa um número variável entre 0,3 e 1,
- o símbolo n representa um número variável entre 0 e 2,

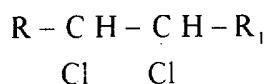
com a condição de a razão m:n se encontrar compreendida entre 1:0 e 1:2;

- ii) um cocatalisador de cloreto de triálquilalumínio ou alquilalumínio;
e

- iii) um activador derivado de cloro orgânico escolhido de entre :

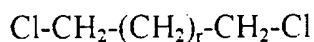
a) di- ou poli-cloroalcanos,

- alfa,beta-dicloroalcanos, conforme representados pela fórmula geral seguinte:



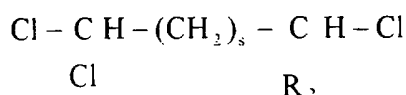
na qual os símbolos R e R₁ representam, cada um, independentemente, um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C₁-C₁₀ (de preferência um grupo alquilo C₁-C₅);

- alfa,omega-dicloroalcanos, conforme representados pela fórmula geral seguinte :



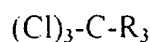
na qual o símbolo r representa um número inteiro compreendido entre 1 e 10 (de preferência compreendido entre 1 e 5);

- tricloroalcanos ou tetracloroalcanos que comportam os átomos de cloro nos dois átomos de carbono terminais, conforme representados pela fórmula geral :



na qual o símbolo R_2 representa um átomo de halogéneo ou de cloro e o símbolo s representa um número inteiro compreendido entre 1 e 10 (de preferência compreendido entre 1 e 5);

- tricloroalcanos que comportam os átomos de cloro num átomo de carbono terminal, conforme representados pela fórmula geral :



na qual o símbolo R_3 representa um grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ (de preferência um grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$);

- b) ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos di- ou tri-cloro-substituídos no átomo de carbono na posição alfa em relação ao grupo carboxilo, e

- c) monoclóro-trifenilmetano ou dicloro-difenilmetano que comportam um grupo carboxialquilo na posição para de pelo menos de um dos anéis fenilo, pelo que na referida composição catalítica :

- a razão atômica de alumínio (no cocatalisador) para a soma de titânio e vanádio (no procatalisador), $\text{Al}/(\text{Ti}+\text{V})$, varia entre 0,5:1 e 200:1;
- a razão de moles de activador iii) para a soma dos átomos de titânio e de vanádio (no procatalisador), $(\text{iii})/(\text{Ti}+\text{V})$, varia entre 0,3:1 e 3:1;

- a razão de moles de activador iii) para átomos de alumínio (no cocatalisador), (iii)/Al, varia entre 0,01:1 e 10:1.

Procatalisador

O procatalisador i) de acordo com a presente invenção é um componente de catalisador sólido que contém titânio, vanádio e cloro nas proporções indicadas anteriormente, obtido mediante interacção de tetracloreto de titânio, um areno de vanádio e eventualmente tetracloreto de vanádio. Os arenos de vanádio utilizáveis para esta finalidade são compostos de vanádio de valência zero, geralmente definidas pela fórmula geral $V(Ar)_2$ na qual o símbolo Ar representa de preferência um grupo benzeno, tolueno, p-xileno ou mesitileno, sendo o mais vantajoso o grupo mesitileno. Estes arenos de vanádio são compostos conhecidos na especialidade e podem ser preparados, por exemplo, recorrendo às técnicas descritas por E.O. Fisher e H.S. Kogler em Chem. Ber., 90. 250 (1957) e por F. Calderazzo em Inorg. Chem. 3, 810, 1964, e nas patentes de invenção norte-americanas N^{os} 4 980 491 e 5 093 508.

O procatalisador i) pode ser formado fora do ambiente de polimerização ou dentro do mesmo. No primeiro caso faz-se normalmente contactar uma solução de areno de vanádio com uma solução que contém o tetracloreto de titânio e eventualmente também o tetracloreto de vanádio. Os solventes apropriados para esta finalidade são solventes orgânicos inertes não reactivos, de preferência solventes hidrocarbonados, tais como nonano, decano, undecano ou ciclo-hexano. Conduz-se normalmente o processo no seio de uma atmosfera inerte (por exemplo no seio de uma atmosfera de azoto ou de argon), agitando a massa à temperatura ambiente (20-25°C) ou uma temperatura superior à temperatura ambiente, por exemplo de até

aproximadamente o ponto de ebulição do solvente utilizado, durante um intervalo de tempo compreendido entre 10 segundos e 3 horas, e de preferência à temperatura ambiente durante cerca de 1 hora, para precipitar o procatalisador sob a forma de grânulos sólidos. A dispersão de procatalisador no seio do solvente relativo obtido deste modo pode ser utilizada directamente no processo de (co)polimerização do etileno.

Como alternativa, pode-se separar previamente o procatalisador a partir da sua dispersão, lava-se com um solvente orgânico hidrocarbonado (por exemplo pentano, hexano ou heptano) e seca-se.

De acordo com uma outra forma de realização, particularmente apropriada para processos de polimerização contínuos, forma-se o procatalisador i) ou forma-se essencialmente dentro do ambiente de polimerização. Neste caso, misturou-se conjuntamente numa razão apropriada uma corrente da solução do areno de vanádio e uma corrente da solução do tetracloreto de titânio e eventualmente também do tetracloreto de vanádio nos seus solventes orgânicos relativos e alimenta-se a mistura ao reactor de polimerização. Descobriu-se que um tempo de mistura da ordem de alguns segundos, por exemplo 10 segundos, é suficiente. Exemplos específicos do procatalisador i) de acordo com a presente invenção, definidos com base nas proporções atômicas dos constituintes vanádio, titânio e cloro, são os seguintes :

Ti (1), V (0,3), Cl (4);

Ti (1), V (0,5), Cl (4);

Ti (1), V (1), Cl (4);

Ti (1), V (2), Cl (8);

Ti (1), V (3), Cl (12).

Os três primeiros destes exemplos de procatalisadores podem ser obtidos fazendo reagir o areno de vanádio com tetracloreto de titânio, e os segundos três mediante interacção do areno de vanádio com o tetracloreto de titânio e o tetracloreto de vanádio.

Cocatalisador

O cocatalisador utilizado na composição catalítica de acordo com a presente invenção é um cloreto de trialquilaluminio ou um cloreto de alquilaluminio que contém na porção alquilo entre 1 e 8 e de preferência entre 1 e 4 átomos carbono. Exemplos de cocatalisadores apropriados para esta finalidade são trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutil-aluminio, cloreto de dimetilaluminio, monocloreto de dietilaluminio, dicloreto de monoetilaluminio e sesquicloreto de etilaluminio. Desses cocatalisadores, prefere-se o trietilaluminio.

Activador

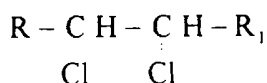
O activador iii) utilizado na composição catalítica de acordo com a presente invenção é um derivado de cloreto orgânico escolhido de entre as seguintes classes de compostos :

- a) di- ou poli-cloroalcanos,
- b) ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos di- ou tri-cloro-substituídos no átomo de carbono em posição alfa em relação ao grupo carboxilo, e
- c) monocloro-trifenilmetano ou dicloro-difenilmetano, que comportam um grupo carboxialquilo na posição para de pelo menos um dos anéis fenilo.

Os activadores a) utilizáveis para esta finalidade devem ser escolhidos de entre :

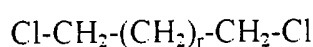
258

- alfa,beta-dicloroalcanos, conforme representados pela fórmula geral seguinte:



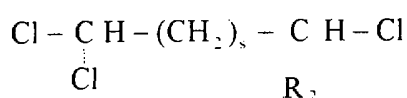
na qual os símbolos R e R₁ representam, cada um, independentemente, um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C₁-C₁₀ (de preferência um grupo alquilo C₁-C₅);

- alfa,omega-dicloroalcanos, conforme representados pela fórmula geral seguinte :



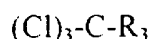
na qual o símbolo r representa um número inteiro compreendido entre 1 e 10 (de preferência compreendido entre 1 e 5);

- tricloroalcanos ou tetracloroalcanos que comportam os átomos de cloro nos dois átomos de carbono terminais, conforme representados pela fórmula geral :



na qual o símbolo R₂ representa um átomo de halogéneo ou de cloro e o símbolo s representa um número inteiro compreendido entre 1 e 10 (de preferência compreendido entre 1 e 5);

- tricloroalcanos que comportam os átomos de cloro num átomo de carbono terminal, conforme representados pela fórmula geral :

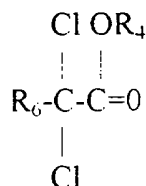


na qual o símbolo R₃ representa um grupo alquilo C₁-C₁₀ (de preferência um grupo alquilo C₁-C₅);

Exemplos específicos de activadores a) são 1,2-dicloretoano, 1,3-tricloro-propano, 1,4-diclorobutano, 2,3-diclorobutano, 1,4-dicloro-pentano, 1,6-dicloro-

-hexano, 1,1,1-tricloroetano e 1,1,2-tricloroetano. Destes activadores, preferem-se 1,2-dicloroetano e 2,3-diclorobutano.

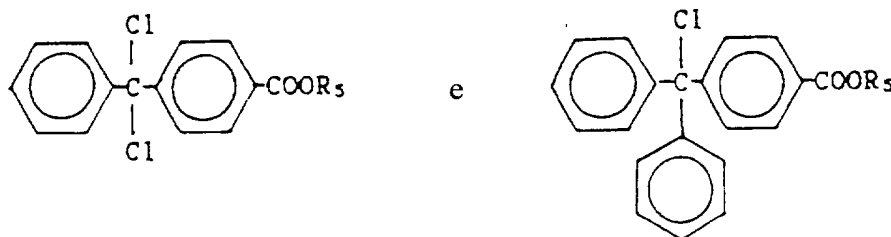
Os activadores b) utilizáveis para a finalidade da presente invenção podem ser escolhidos de entre aqueles que são susceptíveis de ser definidos pela fórmula geral :



na qual o símbolo R_6 representa um átomo de hidrogénio, um átomo de cloro ou um grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ (de preferência um grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$), e o símbolo R_4 representa um grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ (de preferência um grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$).

Exemplos específicos de activadores b) são ésteres metílico e etílico do ácido 1,1-dicloroacético e 1,1,1-tricloroacético.

Os activadores c) utilizáveis para a finalidade da presente invenção podem ser escolhidos de entre aqueles que são susceptíveis de ser definidos pela fórmula geral :



em que o símbolo R_5 representa um grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ (de preferência um grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$).

Exemplos específicos de activadores c) são aqueles que correspondem à fórmula geral mencionada anteriormente em que o símbolo R_5 representa um grupo

738

metilo ou etilo.

Pode adicionar-se o activador iii) ao ambiente de polimerização quer como uma alimentação separada ou conjuntamente com o cocatalisador ii) ou com o procatalisador i) ou com os precursores do referido cocatalisador i), conforme já indicado. De acordo com uma forma de realização particular, introduz-se o activador iii) no procatalisador i) durante a preparação do referido procatalisador i) mediante contacto com os reagentes areno de vanádio, tetracloreto de titânio e eventualmente tetracloreto de vanádio.

Composição catalítica

A composição catalítica de acordo com a presente invenção contém, de uma maneira geral, os componentes i), ii) e iii) em proporções tais que satisfaçam as razões seguintes :

- razão atômica de alumínio (no cocatalisador) para a soma de titânio e vanádio (no procatalisador), $Al/(Ti+V)$, compreendida entre 0,5:1 e 200:1;
- razão de moles de activador de iii) para a soma dos átomos de titânio e de vanádio (no procatalisador), $(iii)/(Ti+V)$, compreendida entre 0,3:1 e 3:1;
- razão de moles de activador iii) para átomos de alumínio (no cocatalisador), $iii)/Al$, compreendida entre 0,01:1 e 10:1.

A composição catalítica de acordo com a presente invenção é activa na polimerização do etileno, e na copolimerização de etileno com uma alfa-olefina em C_3-C_{10} .

Quando se opera com o processo de polimerização em suspensão no seio de um diluente inerte (temperatura compreendida entre 30 e 95°C), é preferível utilizar os componentes da composição em proporções tais que caiam dentro das gamas

seguintes :

Al/(Ti+V)	entre 6:1 e 16:1
(iii)/(Ti+V)	entre 1,5:1 e 3:1
(iii)/Al	entre 0,1:1 e 1:1.

Quando se opera com o processo de polimerização em solução (temperatura compreendida entre cerca de 140 e 260°C), é preferível utilizar os referidos componentes em proporções tais que caiam dentro das gamas seguintes :

Al/(Ti+V)	entre 2:1 e 3:1
(iii)/(Ti+V)	entre 0,3:1 e 2:1
(iii)/Al	entre 0,6:1 e 6:1.

Quando se copolimeriza o etileno com uma alda-olefina utilizando o processo em solução a uma temperatura compreendida entre cerca de 0 e 100°C, é preferível utilizar os referidos componentes em proporções tais que caiam dentro das gamas seguintes :

Al/(Ti+V)	entre 10:1 e 200:1
(iii)/(Ti+V)	entre 1,5:1 e 3:1
(iii)/Al	entre 0,01:1 e 0,3:1.

Na homopolimerização do etileno, a composição catalítica da presente invenção permite obter polímeros com uma distribuição de pesos moleculares compreendida entre média e larga, particularmente apropriada para a conversão por processos tais como a moldação com sopragem para uso na fabricação de películas e de artigos diversos, e por moldação com injeção. Na copolimerização de etileno com alfa-olefinas, em particular 1-buteno e 1-hexeno, a composição catalítica de acordo com a presente invenção permite obter polietilenos lineares de baixa

densidade, particularmente apropriados para conversão por processos tais como moldação com sopragem e a moldação com injeção, dependendo da distribuição de pesos moleculares, ou obter copolímeros com um teor elevado de propileno que possui propriedades elastoméricas.

Em todos os casos, a composição catalítica de acordo com a presente invenção exhibe uma actividade de polimerização e copolimerização inesperadamente alta, quando comparada com os catalisadores à base de titânio e de vanádio da técnica anterior, como será evidente a partir dos seguintes exemplos experimentais, dados a título de ilustração não limitativa da presente invenção.

EXEMPLO 1 (preparativo)

Dissolve-se 1 g (3,435 mmoles) de bis-mesitileno de vanádio em 100 ml de n-decano anidro, operando em um reactor agitado de 250 ml numa atmosfera de azoto. Adiciona-se então 50 ml de uma solução de n-decano anidro contendo 1,30 g (6,852 mmoles) de tetracloreto de titânio (razão molar Ti/V = 2/1) a uma temperatura igual a 25°C. Mantém-se a suspensão assim obtida sob agitação intensa durante 1 hora à temperatura de 25°C.

Para finalidades de análise, filtra-se metade da suspensão e lava-se o sólido separado com porções de 3 x 50 ml de n-hexano anidro e seca-se. Obtém-se 0,90 g de um componente de catalisador sólido que contém 18,22 % em peso de Ti, 9,68 % em peso de V, 53,15 % em peso de Cl, 18,95 % em peso de fracção orgânica.

Exprimindo os componentes como proporções molares obtém-se Ti:V:Cl = 2:1:7,9.

EXEMPLO 2 (preparativo)

Dissolve-se 1 g (3,435 mmoles) de bis-mesitileno de vanádio em 100 ml de

n-decano anidro, operando em um reactor agitado de 250 ml sob atmosfera de azoto. Adiciona-se então à temperatura de 25°C, 50 ml de uma solução de n-decano anidro contendo 1,30 g (6,852 mmoles) de tetracloreto de titânio e 2,54 g (25,66 mmoles) de 1,2-dicloroetano (1,2-DCE) (razões molares $Ti/V = 2/1$, $1,2-DCE/(Ti+V) = 2,5/1$). Mantém-se a suspensão assim obtida sob agitação intensa durante 1 hora à temperatura de 25°C.

Para as finalidades de análise, filtra-se metade da suspensão e lava-se o sólido separado com porções de 3 x 50 ml de n-hexano anidro e seca-se. Obtém-se 0,81 g de um componente de catalisador sólido que contém 20,13 % em peso de Ti, 10,67 % em peso de V, 59,45 % em peso de Cl, 9,75 % em peso de fracção orgânica.

Exprimindo os componentes como proporções molares obtém-se $Ti:V:Cl = 2:1:8$.

EXEMPLO 3 (preparativo)

Dissolve-se 1 g (3,435 mmoles) de bis-mesitileno de vanádio em 100 ml de n-decano anidro, operando em um reactor agitado de 250 ml sob atmosfera de azoto. Adiciona-se então à temperatura de 25°C 50 ml de uma solução de n-decano anidro que contém 0,65 g (3,426 mmoles) de tetracloreto de titânio e 0,66 g (3,424 mmoles) de tetracloreto de vanádio (razão molar $Ti/V = 0,5/1$). Mantém-se a suspensão assim obtida sob agitação intensa durante 1 hora à temperatura de 25°C.

Para finalidades de análise, filtra-se metade da suspensão e lava-se o sólido separado com porções de 3 x 50 ml de n-hexano anidro e seca-se. Obtém-se 0,98 g de um componente de catalisador sólido que contém 8,43 % em peso de Ti, 17,89 % em peso de V, 48,66 % em peso de Cl, 25 % em peso de fracção orgânica.

Exprimindo os componentes como proporções molares obtém-se Ti:V:Cl = 1:2:7,8.

EXEMPLO 4 (preparativo)

Dissolve-se 1 g (3,435 mmoles) de bis-mesitileno de vanádio em 100 ml de n-decano anidro, operando em um reactor agitado de 250 ml sob atmosfera de azoto. Adiciona-se então, à temperatura de 25°C, 50 ml de uma solução de n-decano anidro que contém 0,65 g (3,426 mmoles) de tetracloreto de titânio, 0,66 g (3,424 mmoles) de tetracloreto de vanádio e 2,54 g (25,66 mmoles) de 1,2-dicloroetano (1,2-DCE) (razões molares: Ti/V = 0,5/1, 1,2-DCE/(Ti+V)=2,5/1). Mantém-se a suspensão assim obtida sob agitação intensa durante 1 hora à temperatura de 25°C.

Para finalidades de análise, filtra-se metade da suspensão e lava-se o sólido separado com porções de 3 x 50 ml de n-hexano anidro e seca-se. Obtém-se 0,82 g de um componente de catalisador sólido que contém 10 % em peso de Ti, 21,2 % em peso de V, 59,08 % em peso de Cl, 9,7 % em peso de fracção orgânica.

Exprimindo os componentes como proporções molares obtém-se Ti:V:Cl = 1:2:8.

EXEMPLO 5 (preparativo)

Dissolve-se 1 g (3,435 mmoles) de bis-mesitileno de vanádio em 100 ml de n-decano anidro, operando em um reactor agitado de 250 ml sob atmosfera de azoto. Adiciona-se então, à temperatura de 25°C, 16 ml de uma solução de n-decano anidro contendo 0,65 g (3,426 mmoles) de tetracloreto de titânio (razão molar: Ti/V = 1/1). Mantém-se a suspensão assim obtida sob agitação intensa durante 1 hora à temperatura de 25°C.

Para as finalidades de análise, filtra-se metade da suspensão e lava-se o

sólido que se separou com porções de 3 x 50 ml de n-hexano anidro e seca-se. Obtém-se 0,666 g de um componente de catalisador sólido que contém 12,32 % em peso de Ti, 13,06 % em peso de V, 34,58 % em peso de Cl, 40,04 % em peso de fracção orgânica.

Expressando os componentes como proporções molares obtém-se Ti:V:Cl = 1:1:3:8.

EXEMPLO 6 (preparativo)

Dissolve-se 1 g (3,435 mmoles) de bis-mesitileno de vanádio em 100 ml de n-decano anidro, operando em um reactor agitado de 250 ml sob atmosfera de azoto. Adiciona-se então, à temperatura de 25°C, 16 ml de uma solução de n-decano anidro que contém 0,65 g (3,426 mmoles) de tetracloreto de titânio e 1,58 g (15,96 mmoles) de 1,2-dicloroetano (1,2-DCE) (razões molares: Ti/V = 1/1, 1,2-DCE/(Ti+V)=2,5/1). Mantém-se a suspensão assim obtida sob agitação intensa durante 1 hora à temperatura de 25°C.

Para as finalidades de análise, filtra-se metade da suspensão e lava-se o sólido que se separou com porções de 3 x 50 ml de n-hexano anidro e seca-se. Obtém-se 0,54 g de um componente de catalisador sólido que contém 15,18 % em peso de Ti, 16,09 % em peso de V, 44,8 % em peso de Cl, 23,93 % em peso de fracção orgânica.

Expressando os componentes como proporções molares obtém-se Ti:V:Cl = 1:1:4.

EXEMPLO 7 (comparação)

Alimenta-se 1900 ml de n-heptano anidro, 0,120 g de trietilalumínio e 50 g de 1-hexeno anidro por essa ordem a um reactor agitado de 5 litros (vaso de

ZS

pressão). Eleva-se a temperatura do reactor até 155°C, pressuriza-se o reactor com etileno até 5 kg/cm² e alimenta-se 0,0137 g do componente de catalisador sólido do Exemplo 1. A razão molar de Al/(Ti+V) é assim de 13/1.

Realiza-se a polimerização à temperatura de 155°C durante 20 minutos, mantendo a pressão igual a 5 kg/cm² mediante alimentação contínua de etileno. Decorrido este intervalo de tempo interrompe-se a polimerização mediante introdução de 2 ml de etanol e 12 g de CO₂. Arrefece-se o conteúdo até à temperatura ambiente e coagula-se a suspensão com 4000 ml de metanol. Após filtração e secagem do bolo sólido, isola-se 12,5 g de copolímero de etileno/hexeno, ao qual se aplicam os seguintes valores :

- produtividade = 0,91, expressa como kg de copolímero por grama de componente de catalisador sólido,
- rendimento (Ti) = 5,0, expresso como kg de copolímero por grama de titânio no componente de catalisador sólido,
- rendimento (V) = 9,6, expresso como kg de copolímero por grama de vanádio no componente de catalisador sólido.

O copolímero assim produzido tem as seguintes características :

- índice de fusão: 0,12 g/10 min (ASTM D-1238 F)
- sensibilidade ao corte: 20 (ASTM D-1238 F)
- densidade: 0,9300 g/ml (ASTM D-2830)

EXEMPLO 8

Segue-se o processo do Exemplo 7, alimentando o reactor com 1900 ml de n-heptano anidro, 0,120 g de trietilaluminio (TEA), 0,018 g de 1,2-dicloroetano (DCE), 50 g de 1-hexeno anidro e 0,0137 g do componente de catalisador sólido do

7-8

Exemplo 1. A razão molar de $Al/(Ti+V)$ é igual a 13/1, a razão molar de $DCE/(Ti+V)$ é igual a 2,4/1 e a razão molar de DCE/TEA é igual a 0,18/1.

Efectua-se a polimerização tal como no Exemplo 7, para se obter 33 g de copolímero de etileno/hexeno, com uma produtividade igual a 2,4, rendimento (Ti) 13,2 e rendimento (V) 25,4.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,38 g/10 min, sensibilidade ao corte 20 e densidade 0,9215 g/ml.

EXEMPLO 9

Segue-se o processo do Exemplo 7, alimentando o reactor com 1900 ml de n-heptano anidro, 0,120 g de trietilalumínio (TEA), 0,10 g de 1,2-dicloroetano (DCE), 50 g de 1-hexeno anidro e 0,0137 g do componente de catalisador sólido do Exemplo 1. A razão molar de $Al/(Ti+V)$ é igual a 13/1, a razão molar de $DCE/(Ti+V)$ é igual a 13/1 e a razão molar DCE/TEA é igual a 1/1.

Efectua-se a polimerização tal como descrita no Exemplo 7, para se obter 40 g de copolímero de etileno/hexeno, com uma produtividade igual a 2,9, rendimento (Ti) 16 e rendimento (V) 31.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,60 g/10 min, sensibilidade ao corte 18 e densidade 0,9175 g/ml.

EXEMPLO 10

Alimenta-se 1900 ml de n-heptano anidro, 0,120 g de trietilalumínio e 50 g de 1-hexeno anidro por esta ordem a um reactor agitado de 5 litros (vaso de pressão). Eleva-se a temperatura do reactor até 155°C, pressuriza-se o reactor com etileno até 5 kg/cm² e alimenta-se a suspensão obtida mediante dispersão de 0,0143 g do componente de catalisador sólido do Exemplo 1 em 3 ml de heptano anidro,

adicionando 0,050 g de 1,2-dicloroetano (DCE) e mantendo o contacto, durante 1 hora à temperatura ambiente.

A razão molar de $Al/(Ti+V)$ é igual a 12,6/1, a razão molar de DCE/TEA é igual a 0,5/1 e a razão molar de DCE/(Ti+V) é igual a 6,3/1.

Realiza-se a polimerização tal como descrita no Exemplo 7, para se obter 39 g de copolímero de etileno/hexeno, com uma produtividade igual a 2,7, rendimento (Ti) 14,9 e rendimento (V) 28,8.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,53 g/10 min, sensibilidade ao corte 17,5 e densidade 0,9190 g/ml.

EXEMPLO 11

Segue-se o processo do Exemplo 10, utilizando uma suspensão obtida mediante dispersão de 0,0137 g do componente de catalisador sólido do Exemplo 1 em 3 ml de heptano anidro, adicionando 0,063 g de 1,4-diclorobutano (DCB) e mantendo o contacto durante 1 hora à temperatura ambiente.

A razão molar de $Al/(Ti+V)$ é igual a 13/1, a razão molar de DCB/TEA é igual a 0,5/1 e a razão molar de DCB/(Ti+V) é igual a 6,5/1.

Realiza-se a polimerização tal como descrita no Exemplo 7, para se obter 34 g de copolímero de etileno/hexeno, com uma produtividade igual a 2,5, rendimento (Ti) 13,6 e rendimento (V) 26,2.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,31 g/10 min, sensibilidade ao corte 18 e densidade 0,9170 g/ml.

EXEMPLO 12

Segue-se o processo do Exemplo 10, utilizando uma suspensão obtida mediante dispersão de 0,0137 g do componente de catalisador sólido do Exemplo 1

em 3 ml de heptano anidro, adicionando 0,063 g de 1,6-dicloro-hexano (DCHE) e mantendo o contacto durante 1 hora à temperatura ambiente.

A razão molar de $Al/(Ti+V)$ é igual a 13/1, a razão molar de DCHE/TEA é igual a 0,5/1 e a razão molar de DCHE/(Ti+V) é igual a 6,3/1.

Realiza-se a polimerização tal como descrita no Exemplo 7, para se obter 20 g de copolímero de etileno/hexeno, com uma produtividade igual a 1,5, rendimento (Ti) 8,0 e rendimento (V) 15,4.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,31 g/10 min, sensibilidade ao corte 19 e densidade 0,9270 g/ml.

EXEMPLO 13 (comparativo)

Segue-se o processo do Exemplo 10, utilizando uma suspensão obtida mediante dispersão de 0,0137 g do componente de catalisador sólido do Exemplo 1 em 3 ml de heptano anidro, adicionando 0,042 g de 1,6-diclorometano (DCM) e mantendo o contacto durante 1 hora à temperatura ambiente.

A razão molar de $Al/(Ti+V)$ é igual a 13/1, a razão molar de DCM/TEA é igual a 0,5/1 e a razão molar de DCM/(Ti+V) é igual a 6,3/1.

Realiza-se a polimerização tal como descrita no Exemplo 7, para se obter 10,1 g de copolímero de etileno/hexeno, com uma produtividade igual a 0,70, rendimento (Ti) 4,0 e rendimento (V) 7,8.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,40 g/10 min, sensibilidade ao corte 19 e densidade 0,9260 g/ml.

EXEMPLO 14

Segue-se o processo do Exemplo 7, utilizando uma fracção da suspensão catalítica obtida no Exemplo 2 que contém 0,0124 g do componente de catalisador

sólido.

A razão molar de $\text{Al}/(\text{Ti}+\text{V})$ é igual a 13/1.

Obtém-se 25 g de copolímero de etileno/hexeno, com uma produtividade igual a 2,0, rendimento (Ti) 10 e rendimento (V) 18,9.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,21 g/10 min, sensibilidade ao corte 20 e densidade 0,9265 g/ml.

EXEMPLO 15 (comparação)

Alimenta-se 1900 ml de n-heptano anidro, 0,120 g de trietilalúminio e 50 g de 1-hexeno anidro por esta ordem a um reactor agitado de 5 litros (vaso de pressão). Eleva-se a temperatura do reactor até 155°C, pressuriza-se o reactor com etileno até 5 kg/cm² e alimenta-se 0,0232 g do componente de catalisador sólido do Exemplo 3.

A razão molar de $\text{Al}/(\text{Ti}+\text{V})$ é igual a 8,2/1.

Realiza-se a polimerização tal como descrita no Exemplo 7, para se obter 36 g de copolímero de etileno/hexeno, com uma produtividade igual a 1,55, rendimento (Ti) 18,4 e rendimento (V) 8,7.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,15 g/10 min, sensibilidade ao corte 20 e densidade 0,9230 g/ml.

EXEMPLO 16

Segue-se o processo do Exemplo 15, alimentando 1900 ml de n-heptano anidro, 0,120 g de trietilalúminio, 0,018 g de 1,2-dicloroetano (DCE), 50 g de 1-hexeno anidro e 0,0232 g do componente de catalisador sólido do Exemplo 3 no reactor.

A razão molar de $\text{Al}/(\text{Ti}+\text{V})$ é igual a 8,2/1, a razão molar de $\text{DCE}/(\text{Ti}+\text{V})$ é

igual a 1,5/1 e a razão molar de DCE/Al é igual a 1,5/1.

Realiza-se a polimerização tal como descrita no Exemplo 7, para se obter 62 g de copolímero de etileno/hexeno, com uma produtividade igual a 2,64, rendimento (Ti) 31,6 e rendimento (V) 14,9.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,41 g/10 min, sensibilidade ao corte 17 e densidade 0,9120 g/ml.

EXEMPLO 17

Segue-se o processo do Exemplo 15, alimentando 1900 ml de n-heptano anidro, 0,120 g de trietilalumínio, 0,050 g de 1,2-dicloroetano (DCE), 50 g de 1-hexeno anidro e 0,0193 do componente de catalisador sólido do Exemplo 3 no reactor.

A razão molar de Al/(Ti+V) é igual a 9,8/1, a razão molar de DCE/(Ti+V) é igual a 4,9/1 e a razão molar de DCE/Al é igual a 0,5/1.

Realiza-se a polimerização tal como descrita no Exemplo 7, para se obter 55 g de copolímero de etileno/hexeno, com uma produtividade igual a 2,84, rendimento (Ti) 34 e rendimento (V) 15,9.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,43 g/10 min, sensibilidade ao corte 17,5 e densidade 0,9150 g/ml.

EXEMPLO 18

Segue-se o processo do Exemplo 15, alimentando 1900 ml de n-heptano anidro, 0,120 g de trietilalumínio, 0,100 g de 1,2-dicloroetano (DCE), 50 g de 1-hexeno anidro e 0,0193 do componente de catalisador sólido do Exemplo 3 no reactor.

A razão molar de Al/(Ti+V) é igual a 9,8/1, a razão molar de DCE/(Ti+V) é

igual a 9,8/1 e a razão molar de DCE/Al é igual a 1/1.

Realiza-se a polimerização tal como descrita no Exemplo 7, para se obter 51 g de copolímero de etileno/hexeno, com uma produtividade igual a 2,64, rendimento (Ti) 31,5 e rendimento (V) 14,7.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,34 g/10 min, sensibilidade ao corte 17,5 e densidade 0,9140 g/ml.

EXEMPLO 19

Segue-se o processo do Exemplo 15, alimentando 1900 ml de n-heptano anidro, 0,120 g de trietilaluminio, 0,036 g de 1,1,1-tricloroetano (TCE), 50 g de 1-hexeno anidro e 0,0193 do componente de catalisador sólido do Exemplo 3 no reactor.

A razão molar de Al/(Ti+V) é igual a 9,8/1, a razão molar de TCE/(Ti+V) é igual a 1,9/1 e a razão molar de TCE/Al é igual a 0,19/1.

Realiza-se a polimerização tal como descrita no Exemplo 7, para se obter 37 g de copolímero de etileno/hexeno, com uma produtividade igual a 1,92, rendimento (Ti) 22,8 e rendimento (V) 10,7.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,12 g/10 min, sensibilidade ao corte 18 e densidade 0,9190 g/ml.

EXEMPLO 20

Segue-se o processo do Exemplo 15, utilizando uma fracção da suspensão catalítica obtida no Exemplo 4 contendo 0,0170 do componente de catalisador sólido.

A razão molar de Al/(Ti+V) é igual a 9,4/1.

Obtém-se 45 g de copolímero de etileno/hexeno com uma produtividade

igual a 2,6, rendimento (Ti) 26,5 e rendimento (V) 12,5.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,27 g/10 min, sensibilidade ao corte 19 e densidade 0,9185 g/ml.

EXEMPLO 21 (comparação)

Alimenta-se 1900 ml de n-heptano anidro, 0,120 g de trietilalumínio e 50 g de 1-hexeno anidro por esta ordem a um reactor agitado de 5 litros (vaso de pressão). Eleva-se a temperatura do reactor até 155°C, pressuriza-se o reactor com etileno até 5 kg/cm² e alimenta-se 0,0198 g do componente de catalisador sólido do Exemplo 5. A razão molar de Al/(Ti+V) é igual a 9,2/1.

Realiza-se a polimerização tal como descrita no Exemplo 7, para se obter 15 g de copolímero de etileno/hexeno, com uma produtividade igual a 0,76, rendimento (Ti) 6,1 e rendimento (V) 5,6.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,14 g/10 min, sensibilidade ao corte 18 e densidade 0,9303 g/ml.

EXEMPLO 22

Segue-se o processo do Exemplo 21, alimentando 1900 ml de n-heptano anidro, 0,120 g de trietilalumínio, 0,050 g de 1,2-dicloroetano (DCE), 50 g de 1-hexeno anidro e 0,0137 do componente de catalisador sólido do Exemplo 3 no reactor.

A razão molar de Al/(Ti+V) é igual a 13/1, a razão molar de DCE/(Ti+V) é igual a 6,6/1 e a razão molar de DCE/Al é igual a 0,5/1.

Realiza-se a polimerização tal como descrita no Exemplo 7, para se obter 40 g de copolímero de etileno/hexeno, com uma produtividade igual a 2,9, rendimento (Ti) 23,7 e rendimento (V) 22,3.

ZS

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,34 g/10 min, sensibilidade ao corte 19 e densidade 0,9195 g/ml.

EXEMPLO 23

Segue-se o processo do Exemplo 21, utilizando uma fracção da suspensão catalítica obtida no Exemplo 6 contendo 0,0151 de componente de catalisador sólido.

A razão molar de Al/(Ti+V) é igual a 9,2/1.

Obtém-se 59 g de copolímero de etileno/hexeno, com uma produtividade igual a 3,9, rendimento (Ti) 25,6 e rendimento (V) 24,2.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,44 g/10 min, sensibilidade ao corte 17 e densidade 0,9190 g/ml.

EXEMPLO 24 (comparativo)

Utiliza-se um reactor agitado para operação contínua, com 120 ml de volume, provido com entradas para a alimentação dos diversos componentes por meio de um sistema de bombas doseadoras que compreende um controlo total.

Alimenta-se as correntes seguintes ao reactor :

a) 1,78 l/hora de uma solução de etileno em ciclo-hexano (112,5 g/hora de etileno),

b) 300 ml/hora de uma solução de tetracloreto de titânio em ciclo-hexano (1,6 mg/hora de titânio, 0,72 ppm da alimentação total ao reactor),

c) 300 ml/hora de uma solução de bis-mesitileno de vanádio em ciclo-hexano (0,85 mg/hora de vanádio, 0,38 ppm para a alimentação total ao reactor),

sendo as correntes b) e c) alimentadas através de duas tubagens separadas e que se juntam antes de entrar no reactor numa tubagem única, em que com um tempo de

residência de cerca de 60 segundos o catalisador se forma, sendo este último alimentado ao reactor,

d) 300 ml/hora de uma solução que contém 11,4 mg de trietilalumínio.

A alimentação total ao reactor é igual a 2,68 l/hora. As razões molares são $Al/Ti = 3,0/1$, $Al/V = 6/1$ e $Al/(Ti+V) = 2/1$. A temperatura de funcionamento é igual a 230°C, a pressão 125 bar e o tempo de residência 1,7 minutos.

Nestas condições, obtém-se 49 g/hora de um polímero de etileno que corresponde a uma conversão de etileno igual a 43,5%, com uma produtividade igual a 4,43, rendimento (Ti) 30,66 e rendimento (V) 57,5.

O polietileno tem as características seguintes: índice de fusão 0,09 g/10 min, sensibilidade ao corte 26,78, e densidade 0,9488 g/ml.

EXEMPLO 25

Segue-se o processo do Exemplo 24, com a diferença de se alimentar ainda 300 ml/hora de uma solução de dicloroetano (DCE) em ciclo-hexano (2,97 mg/h de dicloroetano) na tubagem de trietilalumínio (TEA). O ponto de introdução na tubagem de trietilalumínio encontra-se a cerca de 10 segundos a partir do ponto de introdução no reactor. A razão molar de DCE/TEA é igual a 0,3/1 e a razão molar de DCE/(Ti+V) é igual a 0,6/1.

Polimerizando à temperatura de 236°C, obtém-se 112 g/hora de um polímero de etileno, que corresponde a uma conversão de etileno de 99%, com uma produtividade igual a 10, rendimento (Ti) 69,7 e rendimento (V) 130.

O polietileno tem as características seguintes: índice de fusão 0,2 g/10 min, sensibilidade ao corte 41,73, e densidade 0,9520 g/ml.

EXEMPLO 26

Segue-se o processo do Exemplo 24, com a diferença de se alimentar ainda 300 ml/hora de uma solução de dicloroetano (DCE) em ciclo-hexano (9,9 mg/h de dicloroetano) na tubagem de trietilaluminio (TEA) com uma razão molar de DCE/TEA igual a 1/1 e uma razão molar de DCE/(Ti+V) igual a 2/1.

Polimerizando à temperatura de 238°C, obtém-se 74 g/hora de um polímero de etileno, correspondendo a uma conversão de etileno de 65%, com uma produtividade igual a 6,32, um rendimento (Ti) 44 e um rendimento (V) 82.

O polietileno tem as características seguintes: índice de fusão 0,17 g/10 min, sensibilidade ao corte 31 e densidade 0,9518 g/ml.

EXEMPLO 27

Segue-se o processo do Exemplo 24, com a diferença de se alimentar ainda 300 ml/hora de uma solução de dicloroetano (DCE) em ciclo-hexano (9,9 mg/h de dicloroetano) à tubagem de trietilaluminio (TEA), com uma razão molar de DCE/TEA igual a 2/1 e uma razão molar de DCE/(Ti+V) igual a 4/1.

Polimerizando à temperatura de 245°C, obtém-se 41,62 g/hora de um polímero de etileno, que corresponde a uma conversão de etileno de 37%, com uma produtividade igual a 3,8, um rendimento (Ti) 26 e um rendimento (V) 49,3.

O polietileno tem as características seguintes: índice de fusão 0,28 g/10 min, sensibilidade ao corte 29, e densidade 0,9523 g/ml.

EXEMPLO 28 (comparação)

Segue-se o processo do Exemplo 24, mas alimentando 300 ml/hora de uma solução que contém 17,1 g de trietilaluminio. As razões molares são assim $Al/Ti = 4,5/1$, $Al/V = 9/1$ e $Al/(Ti+V) = 3/1$. Polimerizando à temperatura de 230°C, obtém-se 33,7 g/hora de um polímero de etileno, que corresponde a uma conversão de

ZSB

etileno de 30%, com uma produtividade igual a 3, um rendimento (Ti) 21 e um rendimento (V) 40.

O polietileno tem as características seguintes: índice de fusão 0,13 g/10 min, sensibilidade ao corte 23,7, e densidade 0,9436 g/ml.

EXEMPLO 29

Segue-se o processo do Exemplo 28, com a diferença de se alimentar adicionalmente 300 ml/hora uma solução de dicloroetano (DCE) em ciclo-hexano (14,9 mg/h de dicloroetano) à tubagem de trietilalúminio (TEA). O ponto de introdução na tubagem de trietilalúminio encontra-se a cerca de 10 segundos do ponto de introdução no reactor. A razão molar de DCE/TEA é igual a 1/1 e a razão molar de DCE/(Ti+V) é igual a 3/1.

Polimerizando à temperatura de 238°C, obtém-se 34,87 g/hora de um polímero de etileno, correspondente a uma conversão de etileno de 31%, com uma produtividade igual a 3,13, um rendimento (Ti) 21,7 e um rendimento (V) 40,7.

O polietileno tem as características seguintes: índice de fusão 0,24 g/10 min, sensibilidade ao corte 23,6 e densidade 0,9466 g/ml.

EXEMPLO 30

Segue-se o processo do Exemplo 28, com a diferença de se alimentar adicionalmente 300 ml/hora uma solução de dicloroetano (DCE) em ciclo-hexano (29,7 mg/h de dicloroetano) na tubagem de trietilalúminio (TEA). O ponto de introdução na tubagem de trietilalúminio encontra-se a cerca de 10 segundos do ponto de introdução no reactor. A razão molar de DCE/TEA é igual a 2/1 e a razão molar de DCE/(Ti+V) é igual a 6/1.

Polimerizando à temperatura de 244°C, obtém-se 15,18 g/hora de um

258

polímero de etileno, correspondente a uma conversão de etileno de 13,5%, com uma produtividade igual a 1,4, um rendimento (Ti) 9,5 e um rendimento (V) 17,8.

O polietileno tem as características seguintes: índice de fusão 0,15 g/10 min, sensibilidade ao corte 25,8 e densidade 0,9492 g/ml.

EXEMPLO 31 (comparação)

Segue-se o processo do Exemplo 24, mas alimentando adicionalmente 300 ml/hora de uma solução de 1-buteno em hexano (225 g/hora de buteno, buteno/etileno razão em peso de 2/1) no reactor através de uma tubagem separada.

Copolimerizando à temperatura de 225°C, obtém-se 47,5 g/hora de um copolímero de etileno/buteno, correspondendo a uma conversão de etileno de 38%, com uma produtividade de copolímero igual a 19,38, um rendimento (Ti) 29,68 e um rendimento (V) 55,88.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,75 g/10 min, sensibilidade ao corte 22 e densidade 0,9205 g/ml.

EXEMPLO 32

Segue-se o processo do Exemplo 31, com a diferença de se alimentar adicionalmente 300 ml/hora de uma solução de dicloroetano (DCE) em ciclo-hexano (2,97 mg/h de dicloroetano) na tubagem de trietilaluminio (TEA). O ponto de introdução na tubagem de trietilaluminio encontra-se a cerca de 10 segundos do ponto de introdução no reactor. A razão molar de DCE/TEA é igual a 0,3/1 e a razão molar de DCE/(Ti+V) é igual a 0,6/1.

Copolimerizando à temperatura de 231°C, obtém-se 104,5 g/hora de um polímero de etileno/buteno, que corresponde a uma conversão de etileno de 82%, com uma produtividade igual a 42,65, um rendimento (Ti) 65,31 e um rendimento

(V) 123.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 1,4 g/10 min, sensibilidade ao corte 26 e densidade 0,9087 g/ml.

EXEMPLO 33

Segue-se o processo do Exemplo 31, com a diferença de se alimentar adicionalmente 300 ml/hora uma solução de dicloroetano (DCE) em ciclo-hexano (4/95 mg/h de dicloroetano) na tubagem de trietilalumínio (TEA). A razão molar de DCE/TEA é igual a 0,5/1 e a razão molar de DCE/(Ti+V) é igual a 1/1.

Além disso, adicionam-se ao reactor através de uma tubagem separada 300 ml/hora de uma solução de 1-buteno em hexano que corresponde a 184 g/hora de buteno (razão em peso de buteno/etileno igual a 1,65/1).

Copolimerizando à temperatura de 229°C, obtém-se 111 g/hora de um copolímero de etileno/buteno, que corresponde a uma conversão de etileno de 91%, com uma produtividade de copolímero igual a 45,3, um rendimento (Ti) 69,37 e um rendimento (V) 130,5.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 1,0 g/10 min, sensibilidade ao corte 23 e densidade 0,9195 g/ml.

EXEMPLO 34 (comparação)

Utiliza-se um reactor agitado para operação contínua, com 120 ml de volume, provido com entradas para a alimentação dos diversos componentes por meio de um sistema de bombas doseadoras que compreende um controlo total.

Alimentam-se as correntes seguintes ao reactor :

a) 1,78/1 hora de uma solução de etileno em ciclo-hexano (112,5 g/hora de etileno),

b) 300 ml/hora de uma solução de tetracloreto de titânio em ciclo-hexano (0,56 mg/hora de titânio, 0,2679 ppm em relação à alimentação total ao reactor),

c) 300 ml/hora de uma solução de bis-mesitileno de vanádio em ciclo-hexano (0,595 mg/hora de vanádio, 0,282 ppm em relação à alimentação total ao reactor),

d) 300 ml/hora de uma solução de tetracloreto de vanádio em ciclo-hexano (0,595 mg/hora de vanádio, 0,282 ppm em relação à alimentação total ao reactor),

sendo as correntes b), c) e d) alimentadas através de duas tubagens separadas e que se ligam antes da entrada no reactor numa tubagem individual, em que com um tempo de residência de cerca de 30 segundos se forma o catalisador, sendo este último alimentado ao reactor.

e) 300 ml/hora de uma solução que contém 8 mg de trietilalumínio.

As razões molares são $Al/Ti = 6/1$, $Al/V = 3/1$ e $Al/(Ti+V) = 2/1$. A temperatura de operação é igual a $235^{\circ}C$, a pressão 125 bar e o tempo de residência 1,7 minutos.

Nessas condições, obtém-se 56,25 g/hora de um polímero de etileno, que corresponde a uma conversão de etileno de 50%, com uma produtividade igual a 7,19, um rendimento (Ti) 100,44 e um rendimento (V) 47,66.

O polietileno tem as características seguintes: índice de fusão 0,06 g/10 min, sensibilidade ao corte 22, e densidade 0,9477 g/ml.

EXEMPLO 35

Segue-se o processo do Exemplo 34, com a diferença de se alimentar adicionalmente 300 ml/hora uma solução de dicloroetano (DCE) em ciclo-hexano (2,08 mg/h de dicloroetano) na tubagem de trietilalumínio (TEA). O ponto de introdução na tubagem de trietilalumínio encontra-se a cerca de 10 segundos do

ponto de introdução no reactor. A razão molar de DCE/TEA é igual a 0,3/1 e a razão molar de DCE/(Ti+V) é igual a 0,6/1.

Polimerizando à temperatura de 241°C, obtém-se 103,5 g/hora de um polímero de etileno, que corresponde a uma conversão de etileno de 92%, com uma produtividade de copolímero igual a 13,24, um rendimento (Ti) 185 e um rendimento (V) 87,0.

O polietileno tem as características seguintes: índice de fusão 0,1 g/10 min, sensibilidade ao corte 24 e densidade 0,9472 g/ml.

EXEMPLO 36 (comparação)

Segue-se o processo do Exemplo 34, mas alimentando adicionalmente 300 ml/hora de uma solução de 1-buteno em hexano (50,62 g/hora de buteno, razão em peso de buteno/etileno igual a 0,45/1) no reactor através de uma tubagem separada.

Copolimerizando à temperatura de 228°C, obtém-se 51,36 g/hora de um copolímero de etileno/buteno que corresponde a uma conversão de etileno de 42%, com uma produtividade de copolímero igual a 6,57, um rendimento (Ti) 91,71 e um rendimento (V) 43,52.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,63 g/10 min, sensibilidade ao corte 24 e densidade 0,920 g/ml.

EXEMPLO 37

Segue-se o processo do Exemplo 36, com a diferença de se alimentar adicionalmente 300 ml/hora de uma solução de dicloroetano (DCE) em ciclo-hexano (2,08 mg/h de dicloroetano) à tubagem de trietilalumínio (TEA). A razão molar de DCE/TEA é igual a 0,3/1 e a razão molar de DCE/(Ti+V) é igual a 0,6/1.

Copolimerizando à temperatura de 233°C, obtém-se 98,43 g/hora de um

copolímero de etileno/buteno, correspondendo a uma conversão de etileno de 77%, com uma produtividade de copolímero igual a 12,6, um rendimento (Ti) 175,7 e um rendimento (V) 83,41.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 1,17 g/10 min, sensibilidade ao corte 26 e densidade 0,909 g/ml.

EXEMPLO 38

Segue-se o processo do Exemplo 37, mas alimentando adicionalmente 300 ml/hora de uma solução de 1-buteno em hexano (50,62 g/hora de buteno, razão em peso de buteno/etileno igual a 0,35/1) ao reactor através de uma tubagem separada.

Copolimerizando à temperatura de 234°C, obtém-se 102,5 g/hora de um copolímero de etileno/buteno correspondendo a uma conversão de etileno de 82%, com uma produtividade de copolímero igual a 13,11, um rendimento (Ti) 183 e um rendimento (V) 86,86.

O copolímero tem as características seguintes: índice de fusão 1,0 g/10 min, sensibilidade ao corte 26 e densidade 0,920 g/ml.

EXEMPLO 39 (comparação)

Alimenta-se 1900 ml de n-heptano anidro, 68 mg de trietilaluminio e 0,44 ml da suspensão catalítica obtida conforme descrito no Exemplo 1 contendo 0,97 mg de titânio por esta ordem a um reactor agitado de 5 litros (razão molar de Al/(Ti+V) = 16/1). Eleva-se a temperatura do reactor até 90°C, alimenta-se então hidrogénio com uma pressão manométrica de 2 atm seguido por etileno a uma pressão manométrica de 6 atm. Mantém-se a pressão mediante alimentação de etileno durante 1 hora. Decorrido este intervalo de tempo interrompe-se a polimerização por introdução de 20 ml de uma solução a 10% em peso de ionol (2,6-di-terc-butil-p-cresol) em álcool.

Isola-se um polietileno com uma produtividade igual a 15,7, rendimento (Ti) 87 e rendimento (V) 163.

O polímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,10 g/10 min e sensibilidade ao corte 44.

EXEMPLO 40

Segue-se o processo do Exemplo 39, mas utilizando 0,45 ml da suspensão catalítica obtida conforme descrito no Exemplo 2 contendo 0,97 mg de titânio (a razão molar de Al/(Ti+V) = 16/1).

Isola-se um polietileno com uma produtividade igual a 33, um rendimento (Ti) 168 e um rendimento (V) 316.

O polímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,16 g/10 min e sensibilidade ao corte 39,7.

EXEMPLO 41

Segue-se o processo do Exemplo 39, utilizando 0,4 ml da suspensão catalítica obtida conforme descrito no Exemplo 1, à qual se adicionaram 5,93 mg de dicloroetano (DCE) antes de a alimentar ao vaso de pressão (razão molar DCE/TEA = 0,15/1).

Isola-se um polietileno com uma produtividade igual a 19,8, um rendimento (Ti) 112 e um rendimento (V) 211.

O polímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,16 g/10 min e sensibilidade ao corte 44.

EXEMPLO 42

Segue-se o processo do Exemplo 39, utilizando 0,88 ml da suspensão catalítica obtida conforme descrito no Exemplo 3 que contém 0,97 mg de titânio (a

razão molar de $\text{Al}/(\text{Ti}+\text{V}) = 6,4/1$.

Isola-se um polietileno com uma produtividade igual a 15,9, um rendimento (Ti) 195 e um rendimento (V) 91,8.

O polímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,42 g/10 min e sensibilidade ao corte 36.

EXEMPLO 43

Segue-se o processo do Exemplo 39, utilizando 0,88 ml da suspensão catalítica obtida conforme descrito no Exemplo 4 que contém 0,97 mg de titânio (a razão molar de $\text{Al}/(\text{Ti}+\text{V}) = 6,4/1$).

Isola-se um polietileno com uma produtividade igual a 42, um rendimento (Ti) 422 e um rendimento (V) 199.

O polímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,24 g/10 min e sensibilidade ao corte 37.

EXEMPLO 44 (comparação)

Segue-se o processo do Exemplo 39, mas utilizando 0,69 ml da suspensão catalítica obtida conforme descrita no Exemplo 5 contendo 0,97 mg de titânio (a razão molar de $\text{Al}/(\text{Ti}+\text{V}) = 12,5/1$).

Isola-se um polietileno com uma produtividade igual a 6,9, um rendimento (Ti) 60 e um rendimento (V) 57.

O polímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,15 g/10 min e sensibilidade ao corte 41.

EXEMPLO 45

Segue-se o processo do Exemplo 39, utilizando 0,69 ml da suspensão catalítica obtida conforme descrito no Exemplo 6 que contém 0,97 mg de titânio (a

razão molar de $\text{Al}/(\text{Ti}+\text{V}) = 12,5/1$).

Isola-se um polietileno com uma produtividade igual a 18,1, um rendimento (Ti) 123 e um rendimento (V) 116.

O polímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,24 g/10 min e sensibilidade ao corte 36.

EXEMPLO 46

Segue-se o processo do Exemplo 39, utilizando 0,44 ml da suspensão catalítica obtida conforme descrito no Exemplo 1 que contém 0,97 mg de titânio (a razão molar de $\text{Al}/(\text{Ti}+\text{V}) = 16/1$) e 6,2 mg de tricloroacetato de metilo (TCAM) com uma razão molar TCAM/TEA igual a 0,1.

Isola-se um polietileno com uma produtividade igual a 25, um rendimento (Ti) 141 e um rendimento (V) 264.

O polímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,21 g/10 min e sensibilidade ao corte 38,6.

EXEMPLO 47

Segue-se o processo do Exemplo 39, utilizando 0,88 ml da suspensão catalítica obtida conforme descrito no Exemplo 3 contendo 0,97 mg de titânio (a razão molar de $\text{Al}/(\text{Ti}+\text{V}) = 6,4/1$), e 6,2 mg de tricloroacetato de metilo (TCAM) com uma razão molar TCAM/TEA igual a 0,1.

Isola-se um polietileno com uma produtividade igual a 22,6, um rendimento (Ti) 276 e um rendimento (V) 130.

O polímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,56 g/10 min e sensibilidade ao corte 42.

EXEMPLO 48

Segue-se o processo do Exemplo 39, utilizando 0,69 ml da suspensão catalítica obtida conforme descrito no Exemplo 5 contendo 0,97 mg de titânio (a razão molar de $\text{Al}/(\text{Ti}+\text{V}) = 12,5/1$) e 6,2 mg de tricloroacetato de metilo (TCAM) com uma razão molar TCAM/TEA igual a 0,1.

Isola-se um polietileno com uma produtividade igual a 17,4, um rendimento (Ti) 146 e um rendimento (V) 138.

O polímero tem as características seguintes: índice de fusão 0,39 g/10 min e sensibilidade ao corte 46.

EXEMPLO 49

Introduz-se 500 ml de n-heptano anidro, 0,2 g de triisobutilalumínio (TIBA) e 0,00375 g de 1,2-dicloroetano (DCE) por esta ordem num reactor agitado de 1 litro (vaso de pressão) numa atmosfera de propileno, após o que se dissolve no mesmo o propileno até uma pressão de 4 kg/cm². Alimenta-se o etileno a uma pressão de 5 kg/cm² (pressão parcial de etileno = 1 kg/cm²) e introduz-se 0,00132 g de componente de catalisador sólido preparado conforme descrito no Exemplo 1. Isto proporciona as seguintes razões molares: $\text{Al}/(\text{Ti}+\text{V}) = 67/1$, $\text{DCE}/(\text{Ti}+\text{V}) = 2,5/1$ e $\text{DCE}/\text{TIBA} = 0,04/1$.

Realiza-se a polimerização à temperatura de 50°C durante 30 minutos, mantendo a pressão igual a 5 kg/cm² mediante alimentação contínua de etileno. Decorrido este intervalo de tempo interrompe-se a polimerização mediante introdução de etanol e desgaseificação dos gases dissolvidos. Arrefece-se o conteúdo à temperatura ambiente e coagula-se a suspensão com 2000 ml de metanol. Após filtração e secagem do bolo do sólido, isola-se 8,3 g do copolímero de etileno/propileno, com uma produtividade igual a 6,29, um rendimento (Ti) 43,5 e

um rendimento (V) 69,0.

O copolímero assim produzido tem os valores seguintes:

- viscosidade intrínseca 5 dl/g, medida em decalina a 135°C;
- teor de propileno do copolímero igual a 33,8 % molar.

EXEMPLO 50

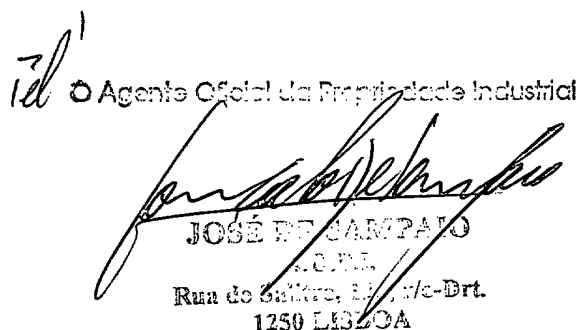
Segue-se o processo do Exemplo 49, alimentando o reactor com 500 ml de n-heptano anidro, 0,2 g de triisobutilaluminio (TIBA) e 0,00187 g de 1,2-dicloroetano (DCE) e 0,00285 g de componente de catalisador sólido preparado conforme descrito no Exemplo 3. Isto proporciona as seguintes razões molares : $Al/(Ti+V) = 133/1$, $DCE/(Ti+V) = 2,5/1$ e $DCE/TIBA = 0,019/1$.

Realiza-se a polimerização tal como descrita no Exemplo 49, para se obter 10,5 g de copolímero de etileno/propileno, com uma produtividade igual a 3,68, rendimento (Ti) 43,5 e rendimento (V) 21,5.

O copolímero assim produzido tem os valores seguintes:

- viscosidade intrínseca 4,7 dl/g, medida em decalina a 135°C;
- teor de propileno do copolímero igual a 38,3 % molar.

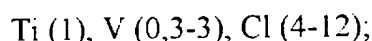
Lisboa, 6 de Setembro de 2000


O Agente Oficial da Propriedade Industrial
JOSÉ DE CAMPAIO
R. C. P. I.
Rua do Galvão, 14, 1.º e-Drt.
1250 LISBOA

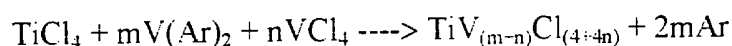
REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a polimerização de etileno e para a copolimerização de etileno com uma alfa-olefina C_3-C_{10} , caracterizado pelo facto de se utilizar para a polimerização uma composição catalítica formada a partir de :

i) um componente de catalisador sólido (procatalisador) que contém titânio, vanádio e cloro nas seguintes proporções molares:



obtido mediante interacção de cloreto de titânio, um areno de vanádio e eventualmente tetracloreto de vanádio, de acordo com a reacção:



em que;

- o símbolo Ar representa um grupo areno escolhido de entre benzeno e benzeno substituído por 1 a 3 grupos alquilo,
- o símbolo m representa um número variável entre 0,3 e 1,
- o símbolo n representa um número variável entre 0 e 2,

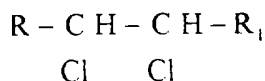
com a condição de a razão m:n se encontrar compreendida entre 1:0 e 1:2;

ii) um cocatalisador de cloreto de trialquilaluminio ou alquilaluminio;

e

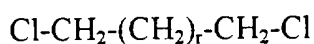
iii) um activador derivado de cloro orgânico escolhido de entre :

- a) di- ou poli-cloroalcanos,
- alfa,beta-dicloroalcanos, conforme representados pela fórmula geral seguinte:



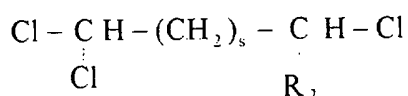
na qual os símbolos R e R₁ representam, cada um, independentemente, um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C₁-C₁₀ (de preferência um grupo alquilo C₁-C₅);

- alfa,omega-dicloroalcanos, conforme representados pela fórmula geral seguinte :



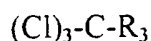
na qual o símbolo r representa um número inteiro compreendido entre 1 e 10 (de preferência compreendido entre 1 e 5);

- triclouroalcanos ou tetracloroalcanos que comportam os átomos de cloro nos dois átomos de carbono terminais, conforme representados pela fórmula geral :



na qual o símbolo R₂ representa um átomo de halogéneo ou de cloro e o símbolo s representa um número inteiro compreendido entre 1 e 10 (de preferência compreendido entre 1 e 5);

- triclouroalcanos que comportam os átomos de cloro num átomo de carbono terminal, conforme representados pela fórmula geral :



na qual o símbolo R₃ representa um grupo alquilo C₁-C₁₀ (de preferência um grupo alquilo C₁-C₅);

b) ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos di- ou tri-cloro-substituídos no átomo de carbono na posição alfa em relação ao grupo carboxilo, e

c) monoclouro-trifenilmetano ou dicloro-difenilmetano que comportam um grupo carboxialquilo na posição para de pelo menos de um dos anéis fenilo, pelo que na referida composição catalítica :

- a razão atômica de alumínio (no cocatalisador) para a soma de titânio e vanádio (no procatalisador), $Al/(Ti+V)$, varia entre 0,5:1 e 200:1;
- a razão de moles de activador iii) para a soma dos átomos de titânio e de vanádio (no procatalisador), $(iii)/(Ti+V)$, varia entre 0,3:1 e 3:1;
- a razão de moles de activador iii) para átomos de alumínio (no cocatalisador), $(iii)/Al$, varia entre 0,01:1 e 10:1.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se pré-formar o referido procatalisador i) fora do meio de polimerização mediante contacto entre uma solução de areno de vanádio de fórmula geral $V(Ar)_2$, na qual o símbolo Ar representa um grupo benzeno, tolueno, p-xileno ou mesitileno, no seio de um solvente orgânico inerte, e uma solução de tetracloreto de titânio e eventualmente também tetracloreto de vanádio no seio de um solvente orgânico inerte, operando à temperatura ambiente (20-25°C) ou uma temperatura superior à temperatura ambiente até ao ponto de ebulição do solvente utilizado, durante um intervalo de tempo compreendido entre 10 segundos e 3 horas.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se formar o referido procatalisador i) dentro do meio de polimerização mediante mistura conjunta e alimentação ao referido meio de uma corrente de uma solução de areno de vanádio no seio de um solvente inerte e de uma corrente de tetracloreto de titânio e eventualmente também uma solução de tetracloreto de vanádio no seio de um solvente inerte.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se escolher o referido procatalisador i) de entre aqueles que são susceptíveis de ser definidos pela fórmula seguinte, em proporções atômicas :

Ti (1), V (0,3), Cl (4);

Ti (1), V (0,5), Cl (4);

Ti (1), V (1), Cl (4);

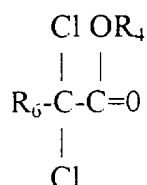
Ti (1), V (2), Cl (8);

Ti (1), V (3), Cl (12).

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o referido cocatalisador ii) ser um cloreto de trialquilaluminio ou alquilaluminio que contém entre 1 e 8 e de preferência entre 1 e 4 átomos de carbono na porção alquilo, e é de preferência trietialuminio.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se escolher um referido activador iii) de entre 1,2-dicloroetano, 1,4-diclorobutano, 2,3-diclorobutano, 1,1,3-tricloropropano, 1,4-dicloropentano, 1,6-dicloro-hexano, 1,1,1-tricloroetano e 1,1,2-tricloro-etano e é de preferência 1,2-dicloroetano ou 2,3-dicloro-butano.

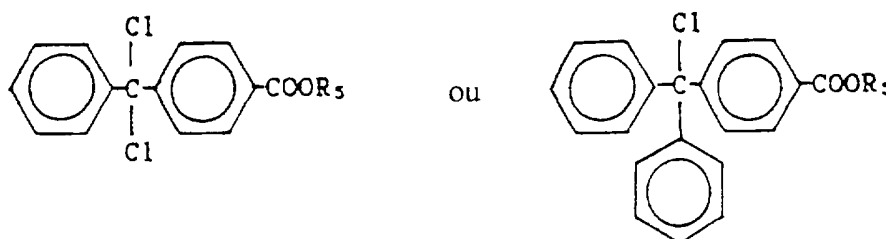
7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se escolher o referido activador iii) de entre ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos di- ou tri-cloro-substituídos no átomo de carbono em posição alfa relativamente ao grupo carboxilo, susceptível de ser definido pela fórmula geral:



na qual o símbolo R_6 representa um átomo de hidrogénio ou de cloro ou um grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ (de preferência um grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$), e o símbolo R_4 representa um grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ (de preferência um grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_5$).

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de se escolher o referido activador iii) de entre ésteres de metilo e de etilo do ácido 1,1-dicloroacético e 1,1,1-tricloroacético.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o referido activador iii) ser monocloro-trifenilmetano ou dicloro-difenilmetano que comporta um grupo carboxialquilo na posição para de pelo menos um dos anéis fenilo, susceptível de ser definido pela fórmula geral :



em que o símbolo R₅ representa um grupo alquilo C₁-C₁₀ (de preferência um grupo alquilo C₁-C₅).

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se adicionar o referido activador iii) ao meio de polimerização quer sob a forma de uma alimentação separada ou conjuntamente com o cocatalisador ii) ou com o procatalisador i) ou com os precursores do referido cocatalisador i); ou de se introduzir no procatalisador i) durante a preparação do referido procatalisador i) mediante contacto com os reagentes areno de vanádio, tetracloreto de titânio e eventualmente tetracloreto de vanádio.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se escolher a alfa-olefina de entre 1-buteno e 1-hexeno.

Lisboa, 6 de Setembro de 2000

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Jose de Sampaio
JOSE DE SAMPAIO
Advogado
Rua de São Carlos, 197, 1^o e 2^o Andares
1250 LISBOA

RESUMO

“PROCESSO DE (CO)POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO”

Homopolimeriza-se ou copolimeriza-se etileno com uma alfa-olefina na presença de composição catalítica constituída por :

i) um componente catalisador sólido (procatalisador), que contém titânio, vanádio e cloro nas proporções molares seguintes :

Ti (1), V (0,3-3), Cl (4-12);

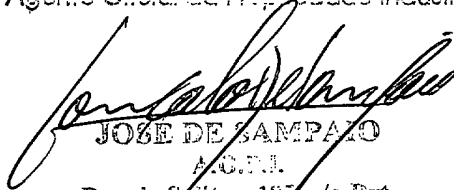
ii) um cocatalisador de cloreto de trialkilalumínio ou de alkylalumínio; e

iii) um activador escolhido de entre classes particulares de derivados de cloro orgânicos.

Lisboa, 6 de Setembro de 2000

72
iel

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



JOSE DE SAMPAIO
A.O.P.I.
Rua do Salitre, 187, r/c-Drt.
1250 LISBOA