



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

(11) BR 112016020160-4 B1



(22) Data do Depósito: 10/03/2015

(45) Data de Concessão: 14/12/2021

(54) Título: COMPONENTES CATALISADORES PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, CATALISADOR PARA (CO)POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, PROCESSO DE (CO)POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS E ADUTO DE BASE DE LEWIS

(51) Int.Cl.: C08F 110/02; C08F 110/06; C08F 210/06; C08F 4/657; C08F 4/02; (...).

(30) Prioridade Unionista: 14/03/2014 EP 14159900.1.

(73) Titular(es): BASSELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L..

(72) Inventor(es): SIMONA GUIDOTTI; TIZIANO DALL'OCCHO; DARIO LIGUORI; GIAMPIERO MORINI; FABRIZIO PIEMONTESI; GIANNI VITALE.

(86) Pedido PCT: PCT EP2015054900 de 10/03/2015

(87) Publicação PCT: WO 2015/135903 de 17/09/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 31/08/2016

(57) Resumo: Um componente catalisador sólido para (co)polimerização de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, no qual R é hidrogênio ou um radical hidrocarbílico com 1 a 12 átomos de carbono, caracterizado pelo fato de compreender Ti, Mg, Cl e, opcionalmente, um composto doador de elétrons selecionado do grupo formado por éteres, aminas, silanos, carbamatos, cetonas, ésteres de ácidos alifáticos, ésteres alquílicos e arila de ácidos policarboxílicos aromáticos substituídos ou insubstituídos, derivados de diol selecionados entre monoésteres de monocarbamatos ou misturas dos mesmos, caracterizados pelo fato de conter de 0,1% a 50% p/p de Bi em relação ao peso total do referido componente catalisador sólido.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
“COMPONENTES CATALISADORES PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, CATALISADOR PARA (CO)POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, PROCESSO DE (CO)POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS E ADUTO DE BASE DE LEWIS”.

Campo da invenção

[0001] A presente revelação refere-se a componentes catalisadores para (co)polimerização de olefinas, em especial propileno, que compreendem os elementos Mg, Bi, Ti, halogênios e, opcionalmente, pelo menos um composto doador de elétrons. A presente revelação refere-se ainda aos catalisadores obtidos a partir dos referidos componentes e à sua utilização em processos de (co)polimerização de olefinas, em particular propileno.

Aspectos gerais da invenção

[0002] Os componentes catalisadores para polimerização de olefinas como o etileno e o polipropileno são amplamente conhecidos na técnica e são categorizados como do tipo Ziegler-Natta. O primeiro catalisador desse tipo a ser amplamente usado na indústria foi baseado no uso de $TiCl_3$ obtido por redução de $TiCl_4$ com alquilas aluminadas. Como a atividade e a estereoespecificidade desses catalisadores não era muito elevada, o polímero precisava ser submetido a um tratamento de extração de cinzas para remover os resíduos de catalisador e a uma etapa de lavagem para remover o polímero atático (polipropileno) produzido. Os catalisadores de Ziegler-Natta usados industrialmente compreendem um componente catalisador sólido formado por di-haleto de magnésio, sobre o qual são suportados um composto de titânio e, opcionalmente, um composto doador de elétrons interno, usado em combinação com um composto Al-alquila.

[0003] O uso de suportes a base de cloreto de magnésio produziu aumento das atividades catalisadoras e levou ao desenvolvimento de várias técnicas para sua produção. Na polimerização de etileno, a atividade catalisadora é especialmente importante. Em US 4.330.646, um composto organomagnésiano solúvel em hidrocarbonetos reagiu com um haleto de boro, silício, germânio, estanho, fósforo, antimônio, bismuto ou zinco produzindo cloreto de magnésio, que foi posteriormente submetido a uma reação de titanização. Não existe nenhuma evidência relatada de que o metal do composto halogenante permaneça fixo no suporte do catalisador ao final do processo de preparação. Entretanto, em termos de atividade catalisadora o uso de SbCl_3 e $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ como agente halogenante (exemplos 4 e 25) parece gerar menos atividade catalisadora na polimerização de etileno realizada com o catalisador sem inclusão de um doador interno. Portanto, seria necessário fornecer um catalisador que proporcione atividade catalisadora mais elevada na polimerização de etileno.

[0004] Quando catalisadores de ZN são usados para polimerização de propileno, eles contêm um doador interno. Além disso, esses catalisadores são usados conjuntamente com um doador externo (p.ex. um alcoxissilano), o que ajuda a obter mais isotaticidade. Uma das classes preferidas dos doadores internos é constituída pelos ésteres do ácido ftálico, diisobutilftalato sendo o mais usado. Os ftalatos são usados como doadores internos em combinação com alquilalcoxissilanos como doador externo. Esse sistema catalisador é capaz de oferecer bom desempenho em termos de atividade e polímeros de propileno com alta isotaticidade e insolubilidade em xileno. Entretanto, ainda é de interesse geral a possibilidade de aumentar a capacidade intrínseca dos componentes catalisadores sólidos, sobretudo aqueles baseados em doadores que não são ftalatos, para produzir polímeros estereorregulares. Com

efeito, um catalisador intrinsecamente mais estereoespecífico permitiria reduzir a quantidade de doador externo e/ou externo estereorregulador necessária para atingir a meta de insolubilidade do polímero em xileno e, ao mesmo tempo, levaria à possibilidade de tornar as instalações mais produtivas.

[0005] Baseado nisso, seria conveniente encontrar uma maneira de melhorar a estereoespecificidade de um componente catalisador sólido e, em particular, seria conveniente que tal método fosse amplamente aplicável.

[0006] US 4.237.254 revela uma preparação de catalisador na qual um suporte de cloreto básico de magnésio é convertido em um catalisador a base de cloreto de magnésio por meio de reação com agentes halogenantes tais como o cloreto de benzoíla. Em seguida, o suporte foi triturado ao mesmo tempo com um benzoato e tratado com $TiCl_4$. Constatou-se que é útil tratar o catalisador com outro agente halogenante, o que pode incluir compostos inorgânicos como $BiCl_3$. Como as sequências de comparação não são realizadas consecutivamente, o documento não explica se o uso de outros agentes clorantes contribui mais para melhorar a especificidade em que o uso de benzoatos como doadores internos. O solicitante da presente realizou uma tentativa, que demonstrou que quando o conteúdo de $BiCl_3$ do catalisador está associado à presença de benzoatos como doadores internos, não ocorre nenhuma melhora da atividade e estereoespecificidade.

[0007] US2013/0244863 descreve uma preparação de catalisador na qual um complexo de Mg contendo um sal ácido de um elemento dos grupos IB a VIIB (versão CAS da Tabela Periódica dos Elementos) e um doador interno é colocado em contato com um composto de titânio para produzir um componente catalisador a ser empregado em um sistema catalisador que compreende também um

composto de alumínio, que é usado como cocatalisador, e um composto de silício como doador externo. Embora a definição sal ácido de um elemento do grupo IB a VIII B inclua um grande número de compostos, apenas alguns sais foram testados (Tabela 1) e nenhum deles pertence ao grupo VA da Tabela Periódica. Em muitos casos, os resultados são contraditórios. A Tabela 2 (catalisador contendo ftalato como doador interno) mostra que o catalisador de comparação, que não contém o sal de IB a VIII B, é mais ativo e estereoespecífico que muitos exemplos da invenção (1 a 4, 6 a 11, 13 a 15 e 17 a 19). Quando um diéter é usado como doador interno, observa-se aumento substancial da estereoespecificidade apenas com CuCl_2 e PdCl_2 . Devido ao fato de que na Tabela 1 o catalisador contendo ZnCl_2 apresentou desempenho muito baixo, aparentemente o desempenho se deteriora quando se passa do grupo IB ao grupo IIB.

[0008] O solicitante constatou que, surpreendentemente, quando o catalisador contém uma determinada quantidade de átomos de Bi observa-se melhora na atividade e/ou estereoespecificidade durante a polimerização de olefinas.

Resumo da invenção

[0009] Portanto, é objeto da presente invenção um componente catalisador sólido caracterizado pelo fato de compreender Ti, Mg, Cl e, opcionalmente, um composto doador de elétrons selecionado do grupo formado por éteres, aminas, silanos, carbamatos, cetonas, ésteres de ácidos alifáticos, ésteres alquil e arila de ácidos policarboxílicos aromáticos substituídos ou insubstituídos, derivados de diol selecionados entre monoésteres de monocarbamatos ou misturas dos mesmos, caracterizados pelo fato de conter de 0,1% a 50% p/p de Bi em relação ao peso total do referido componente catalisador sólido.

Descrição detalhada da invenção

[00010] Preferivelmente, no componente catalisador sólido da

presente invenção o conteúdo de Bi varia de 0,5% a 40%, mais preferivelmente de 0,5% a 35% e, ainda mais preferivelmente, de 0,5% a 20% ou, especialmente, de 1% a 20% p/p. Em outra configuração, o conteúdo de Bi varia de 1% a 35%, especialmente de 2% a 25% p/p e, em uma configuração muito específica, de 2% a 20% p/p.

[00011] As partículas do componente sólido possuem morfologia basicamente esférica e diâmetro médio compreendido entre 5 a 150 μm , preferivelmente de 20 a 100 μm e, mais preferivelmente, de 30 a 90 μm . A morfologia basicamente esférica das partículas aqui citada significa que a proporção entre o maior eixo e o menor eixo é igual ou inferior a 1,5 e, preferivelmente, menor que 1,3.

[00012] Em geral, a quantidade de Mg preferivelmente varia de 8% a 30%, mais preferivelmente de 10% a 25% p/p em relação ao peso total do componente catalisador sólido.

[00013] A quantidade de Ti pode variar de 0,5% a 5%, mais preferivelmente de 0,7% a 3% p/p em relação ao peso total do componente catalisador sólido.

Observou-se que a quantidade de Ti diminui à medida que a quantidade de Bi aumenta. Como resultado, e este é um aspecto específico da presente revelação, a proporção molar Mg/Ti é maior que a proporção correspondente do catalisador que não contém Bi.

[00014] Os átomos de titânio são derivados preferivelmente de compostos de titânio com fórmula $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{X}_{4-n}$, nos quais n é compreendido entre 0 e 4; X é halogênio e R é um radical hidrocarboneto, preferivelmente alquila, com 1 a 10 átomos de carbono ou um grupamento COR. Entre eles, são particularmente preferidos os compostos de titânio contendo pelo menos uma ligação Ti-halogênio, tais como tetra-haletos de titânio ou halogenoalcoólitos. São compostos de titânio específicos o TiCl_4 , e o $\text{Ti}(\text{OEt})\text{Cl}_3$.

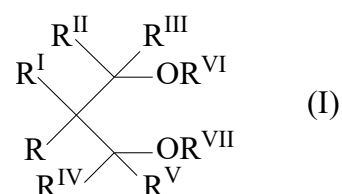
[00015] Quando não for necessário, como ocorre, por exemplo, na

polimerização de etileno, o catalisador pode não conter um doador de elétrons.

[00016] Quando se deseja elevar a estereoespecificidade, o doador de elétrons interno está presente no componente catalisador e é selecionado do grupo formado por éteres, aminas, silanos, carbamatos, cetonas, ésteres de ácidos alifáticos, ésteres de alquil e aril de ácidos policarboxílicos aromáticos com ou sem substituição, derivados dióis selecionados dentre monoésteres de monocarbamatos e monoésteres de monocarbonatos ou misturas dos mesmos.

[00017] Quando o doador interno é selecionado dentre ésteres de alquil e aril de ácidos policarboxílicos aromáticos substituídos ou insubstituídos, os doadores preferidos são os ésteres de ácidos ftálicos. Os ésteres de ácidos alifáticos preferidos são selecionados dentre os ácidos malônico, glutárico, maleico e succínico. São exemplos específicos de tais ésteres o n-butilftalato, di-isobutilftalato e di-n-octilftalato.

[00018] Preferivelmente, os éteres podem ser selecionados entre os 1,3-diéteres de fórmula:



onde R, R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV} e R^V, que podem ser iguais ou diferentes entre si, são hidrogênio ou radicais hidrocarboneto com 1 a 18 átomos de carbono; R^{VI} e R^{VII}, que podem ser iguais ou diferentes entre si, possuem o mesmo significado de R-R^V, exceto que não podem ser hidrogênio; e um ou mais grupamentos R-R^{VII} podem ser ligados entre si para formar um ciclo. Os 1,3-diéteres dos quais R^{VI} e R^{VII} são selecionados entre radicais alquila C₁-C₄ são particularmente

preferidos.

[00019] Também é possível empregar misturas dos doadores supramencionados. São misturas específicas aquelas constituídas por ésteres de ácidos succínicos e 1,3 diéteres, conforme revelado em WO2011/061134.

[00020] Quando se deseja aumentar a capacidade do catalisador de distribuir um comonômero de olefina dentro de uma cadeia polimérica, como no caso da produção de copolímeros de etileno e α -olefinas, é preferível escolher o doador de elétrons entre os doadores monofuncionais, selecionados entre ésteres e alquilésteres C₁-C₄ de ácidos monocarboxílicos alifáticos. Os éteres preferidos são os éteres alifáticos C₂-C₂₀ e em particular os éteres cíclicos contendo, preferivelmente, 3 a 5 átomos de carbono como o tetrahydrofurano e o dioxano. São ésteres preferido o etilacetato e o metilformiato. Entre eles, o tetrahydrofurano e o etilacetato são os mais preferidos.

[00021] Geralmente, a quantidade final do composto doador de elétrons no componente catalisador sólido pode variar de 0,5% a 40% por peso, preferivelmente no intervalo de 1% a 35% por peso.

[00022] Observou-se que a proporção Mg/doador molar também é influenciada pela presença de Bi e é geralmente maior que a relação correspondente para catalisadores que não contêm Bi.

[00023] Se o doador pertencer aos ésteres alquil e aril de ácidos policarboxílicos aromáticos (com ou sem substituição), em especial aos ftalatos, a relação molar Mg/Ti é igual ou maior que 13, preferivelmente no intervalo de 14 a 40 e, mais preferivelmente, de 15 a 40. Da mesma forma, a proporção molar Mg/doador é maior que 16, mais preferivelmente maior que 17 e, normalmente, entre 18 e 50.

[00024] Se o doador pertencer aos diéteres de fórmula (I), a relação molar Mg/Ti é maior que 6 e preferivelmente maior que 7 enquanto a relação molar Mg/doador variar de 9 a 20 e, preferivelmente, de 10 a

20.

[00025] Os átomos de Bi derivam-se preferivelmente de um ou mais compostos de Bi que não possuem ligações Bi-carbono. Em particular, os compostos de Bi podem ser selecionados dentre haletos de Bi, carbonato de Bi, acetato de Bi, nitrato de Bi, óxido de Bi, sulfato de Bi e sulfeto de Bi. São preferidos compostos nos quais a valência do Bi é +3. Entre os haletos de Bi, são preferidos o tricloreto de Bi e o tribrometo de Bi. O composto de Bi mais preferido é o BiCl_3 .

[00026] A preparação do componente catalisador sólido pode ser realizada de acordo com vários métodos.

[00027] Segundo com um desses métodos, o dicloreto de magnésio no estado anidro, o composto de titânio, o composto de Bi e os compostos doadores de elétrons são moídos juntos sob condições em que o dicloreto de magnésio é ativado. O produto assim obtido pode ser tratado uma ou mais vezes com um excesso de TiCl_4 a uma temperatura entre 80 e 135°C. Este tratamento é seguido por lavagens com solventes hidrocarbonetos até os íons cloreto desaparecerem. Segundo outro método, o produto obtido pela moagem concomitante de cloreto de magnésio em estado anidro, do composto de titânio, do composto de Bi e dos compostos doadores de elétrons é tratado com hidrocarbonetos halogenados como 1,2-dicloroetano, clorobenzeno, diclorometano, etc. durante 1 a 4 horas a temperaturas entre 40°C e o ponto de ebulição do hidrocarboneto halogenado. Qualquer composto de Bi da invenção pode ser usado na técnica de moagem concomitante, sendo mais preferido o BiCl_3 . Quando a técnica de moagem é usada para preparar o componente catalisador, a quantidade final de Bi preferivelmente varia de 0,1% a 50% por peso.

[00028] De acordo com outro método, o componente catalisador sólido pode ser preparado por reação de um composto de titânio de fórmula $\text{Ti}(\text{OR})_{q-y}\text{X}_y$, onde q é a valência de titânio e y é um número

entre 1 e q, preferivelmente $TiCl_4$, com um cloreto de magnésio derivado de um aduto de fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, onde p é um número entre 0,1 e 6, preferivelmente de 2 a 3,5, e R é um radical de hidrocarboneto com 1-18 átomos de carbono. O aduto pode ser devidamente preparado em forma esférica misturando-se álcool e cloreto de magnésio, operando sob condições de agitação à temperatura de fusão do aduto (100-130°C). Em seguida, o aduto é misturado com um hidrocarboneto inerte imiscível com o aduto, criando assim uma emulsão que é esfriada rapidamente, levando à solidificação do aduto na forma de partículas esféricas. Exemplos de adutos esféricos preparados de acordo com esse procedimento são descritos em USP 4.399.054 e USP 4.469.648. O aduto assim obtido pode ser diretamente reagido com composto de Ti ou pode ser previamente submetido a dealcoolização térmica controlada (80 a 130°C), de modo a obter um aduto em que o número de mols de álcool é geralmente inferior a 3, preferivelmente entre 0,1 e 2,5. A reação com o composto de Ti pode ser levada a cabo suspendendo o aduto (dealcoolizado ou como tal) em $TiCl_4$ frio (geralmente 0°C); a mistura é aquecida até 80 a 130°C e mantida a essa temperatura durante 0,5 a 2 horas. O tratamento com $TiCl_4$ pode ser realizado uma ou mais vezes. Se usados, os compostos de doadores de elétrons podem ser adicionados nas proporções desejadas durante o tratamento com $TiCl_4$. Na alternativa descrita em WO2004/106388, pode-se adicioná-los como reagentes frescos ao componente catalisador sólido intermediário obtido pela reação descrita acima entre o aduto e o composto de Ti.

[00029] Existem várias maneiras de adicionar um ou mais compostos de Bi ao preparado do catalisador. Segundo uma opção preferida, o(s) composto(s) de Bi é(são) incorporados diretamente ao aduto $MgCl_2 \cdot pROH$ durante a preparação. Em particular, o composto

de Bi pode ser adicionado no estágio inicial da preparação do aduto misturando-o com o $MgCl_2$ e o álcool. Como alternativa, pode-se adicionar o aduto fundido antes da etapa de emulsificação. A quantidade de Bi introduzida varia de 0,1 a 1 mol por mol de Mg no aduto. O(s) composto(s) de Bi preferidos para incorporação direta no aduto de $MgCl_2 \cdot pROH$ são haletos de Bi, em particular o $BiCl_3$.

[00030] A preparação dos componentes catalisadores em forma esférica é descrita por exemplo nos Pedidos de Patentes Europeia EP-A-395083, WO98/44009 e WO02/051544.

[00031] Os componentes de catalisador sólido obtidos de acordo com o método acima mostram uma área de superfície (pelo método B.E.T.) geralmente entre 20 e 500 m^2/g e, preferivelmente, entre 50 e 400 m^2/g , e uma total porosidade (pelo método B.E.T.) superior a 0,2 cm^3/g , preferivelmente, entre 0,3 e 0,6 cm^3/g . A porosidade (método Hg) devida a poros com um raio até 10.000Å geralmente varia entre 0,3 e 1,5 cm^3/g , de preferência entre 0,45 e 1 cm^3/g .

[00032] O componente catalisador sólido tem um tamanho médio de partícula que varia de 5 a 120 μm e mais preferivelmente de 10 a 100 μm .

[00033] Como mencionado, em qualquer desses métodos de preparação o composto doador de elétrons desejado pode ser adicionado como tal ou, alternativamente, obtido no local usando-se um precursor adequado capaz de ser transformado no composto doador de elétrons desejado por meio, por exemplo, de reações químicas conhecidas como eterificação, alquilação, esterificação, transesterificação, etc.

[00034] Os componentes catalisadores sólidos de acordo com a presente invenção são convertidos em catalisadores para a polimerização de olefinas pela reação com compostos organoaluminados de acordo com métodos conhecidos.

[00035] Em particular, um objeto da presente invenção é um catalisador para a polimerização de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é um radical hidrocarbíl com 1 a 12 átomos de carbono, misturado opcionalmente com etileno, contendo o produto obtido entrando pelo contato com:

(i) o componente catalisador sólido conforme divulgado acima;

(ii) um composto de alquilalumínio; e

(iii) um composto doador de elétrons externo.

[00036] O composto de alquil-Al (ii) é preferivelmente escolhido dentre os compostos de trialquil alumínio como por exemplo, trietilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-butilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio. Também é possível usar halogenetos de alquilalumínio, hidretos de alquilalumínio ou sesquicloreto de alquilalumínio, tais como AlEt_2Cl e $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, possivelmente em mistura com os trialquilaluminios acima citados.

[00037] A relação Al/Ti é maior que 1 e geralmente é compreendida entre 50 e 2000. Compostos doadores de elétrons externos adequado incluem compostos de silício, éteres, ésteres, aminas, compostos heterocíclicos e particularmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina e cetonas.

[00038] Outra classe de compostos doadores externos preferidos é a de compostos de silício de fórmula $(\text{R}_6)_a(\text{R}_7)_b\text{Si}(\text{OR}_8)_c$, onde a e b são números inteiros de 0 a 2, c é um número inteiro de 1 a 4 e a soma $(a + b + c)$ é 4; R_6 , R_7 e R_8 , são radicais alquil, cicloalquil ou aril com 1 a 18 átomos de carbono opcionalmente contendo heteroátomos. São particularmente compostos de silício em que a é 1, b é 1, c é 2, pelo menos um dos R_6 e R_7 é selecionado de grupos ramificados alquil, cicloalquil ou aril com 3 a 10 átomos de carbono opcionalmente contendo heteroátomos e R_8 é um grupo alquil C_1 a C_{10} , em particular metil. Exemplos de tais compostos de silício

preferidos são metilciclohexildimetoxissilano (doador C), difenildimetoxissilano, metil-t-butildimetoxissilano, dicitlopentildimetoxissilano (doador D), diisopropildimetoxissilano, (2-etilpiperidinil)t-butildimetoxissilano, (2-etilpiperidinil)texildimetoxissilano, (3,3,3-trifluor-n-propil)(2-etilpiperidinil)dimetoxissilano e metil(3,3,3-trifluor-n-propil)dimetoxissilano. Além disso, os compostos de silício nos quais a é 0, c é 3, R₇ é um grupo alquil ou cicloalquil ramificado, opcionalmente contendo heteroátomos, e R₈ é metil são também preferidos. Exemplos de tais compostos de silício preferidos são ciclohexiltrimetoxissilano, t-butiltrimetoxissilano e texiltrimetoxissilano.

[00039] O composto doador de elétrons (iii) é usado em tal quantidade que gere uma proporção molar entre o composto organoaluminado e o referido composto doador de elétrons (iii) de 0,1 a 500, preferivelmente de 1 a 300 e mais preferivelmente de 3 a 100.

[00040] Portanto, constitui objeto adicional da presente invenção um processo para a (co)polimerização de olefinas CH₂=CHR, em que R é hidrogênio ou um radical hidrocarbíl com 1-12 átomos de carbono, realizado na presença de um catalisador compreendendo o produto da reação entre:

- (i) o componente catalisador sólido da invenção;
- (ii) um composto de alquilalumínio; e
- (iii) opcionalmente um composto doador de elétrons (doador externo).

[00041] O processo de polimerização pode ser realizado de acordo com técnicas conhecidas por exemplo polimerização de pasta usando como diluente um solvente de hidrocarboneto inerte, ou polimerização em massa usando o monômero líquido (por exemplo propileno) como o meio de reação. Além disso, é possível realizar o processo de polimerização em fase gasosa operando em um ou mais reatores de

leito fluidizado ou agitado mecanicamente.

[00042] A polimerização é geralmente realizada a temperatura de 20 a 120°C, preferivelmente de 40 a 80°C. Quando a polimerização é realizada na fase de gás a pressão de operação é de geralmente entre 0,5 e 5 MPa, preferivelmente entre 1 e 4 MPa. Na polimerização em massa a pressão de operação é de geralmente entre 1 e 8 MPa, preferivelmente entre 1,5 e 5 MPa.

[00043] Conforme explicado anteriormente, o catalisador da invenção apresenta, na homopolimerização do propileno, um aumento da equilíbrio de atividade/estereoespecificidade, sobretudo devido ao aumento da estereoespecificidade em comparação com os catalisadores preparados sob as mesmas condições mas sem os átomos de Bi. Além disso, outra vantagem é o fato de que um determinado nível de estereorregularidade dos polímeros (expresso em porcentagem de material insolúvel em xileno) é obtido com uma quantidade menor de doador interno em relação ao mesmo catalisador sem a inclusão de átomos de Bi. Uma incorporação mais eficiente de doador ao catalisador permite, por sua vez, usar uma quantidade menor de doador no processo de preparação do catalisador e reduzir a geração de produtos colaterais da reação entre o composto de Ti, o composto de Mg e o doador.

[00044] Nas condições de polimerização detalhadas na seção sobre experimentos, o componente catalisador da invenção mostrou-se capaz de produzir polipropileno com isotaticidade (expressa em termos de solubilidade em xileno) de pelo menos 98%, preferivelmente maior que 98,5% e, mais preferivelmente, maior que 99%.

[00045] Observou-se também que o catalisador da invenção apresentou comportamento especialmente interessante também na copolimerização de propileno com etileno e/ou outras olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$ para preparação de copolímeros de propileno contendo até

20% por peso de etileno e/ou as referidas olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$ com exceção do propileno. Em particular, conforme mostrado nas Figuras 1 e 2 e na Tabela 5, os componentes catalisadores que contêm Bi são capazes de gerar copolímeros aleatórios de propileno e etileno com quantidades variáveis de etileno no copolímero e caracterizados por uma quantidade menor de matéria solúvel em xileno e temperatura de fusão mais baixa que a de copolímeros aleatórios de propileno e etileno com o mesmo conteúdo de xileno gerados com um catalisador que não contém Bi.

[00046] Quando usados na homopolimerização de etileno, os componentes catalisadores sólidos que contêm Bi mostram maior atividade e capacidade de produzir polímeros com distribuição mais estreita de peso molecular (expressa em valores menores de índice de fluidez F/E e F/P) que os polímeros obtidos com os componentes catalisadores sólidos correspondentes que não contêm Bi.

[00047] Os exemplos a seguir são dados a fim de ilustrar melhor a invenção sem limitá-la.

Exemplos

Caracterizações

Determinação de Mg e Ti

[00048] Os teores de Mg e Ti no componente catalisador sólido foram determinados por de espectroscopia de emissão de plasma acoplada indutivamente usando o “Espectrômetro I.C.P. ARL Accuris”.

[00049] A amostra foi preparada por pesagem analítica em um cadinho de platina “Fluxy”, 0,1 a 0,3 gramas de catalisador e 2 gramas de metaborato/tetraborato de lítio em mistura 1/1. Após adição de algumas gotas de solução de KI, o cadinho foi inserido em um aparato especial “Claisse Fluxy” para completar a queima. O resíduo foi coletado com uma solução de 5% v/v de HNO_3 e então analisado por ICP nos seguintes comprimentos de onda: Magnésio, 279,08 nm;

Titânio, 368,52 nm.

Determinação de Bi

[00050] O teor de Bi no componente catalisador sólido foi determinado por espectroscopia de emissão de plasma acoplada indutivamente no “Espectrômetro I.C.P. ARL Accuris”.

[00051] A amostra foi preparada pesando-se analiticamente em um balão volumétrico de 200 cm³ 0,1 a 0,3 gramas de catalisador. Após adição lenta de cerca de 10 mililitros de solução de HNO₃ 65% v/v e cerca de 50 cm³ de água destilada, a amostra foi submetida a digestão por 4 a 6 horas. Em seguida, o conteúdo do balão volumétrico foi diluído até a marca com água deionizada. A solução resultante foi analisada diretamente por ICP no seguinte comprimento de onda: Bismuto, 223,06 nm.

Determinação do teor de doador interno

[00052] O teor de doador interno do composto catalítico sólido foi determinado por cromatografia gasosa. O componente sólido foi dissolvido em acetona, um padrão interno foi adicionado e uma amostra da fase orgânica foi analisada em um cromatógrafo a gás para determinar a quantidade de doadores presentes no composto catalisador inicial.

Determinação de X.I. (xileno insolúvel)

[00053] Colocaram-se 2,5 gramas de polímero e 250 ml de o-xileno num balão de fundo redondo equipado com um refrigerador e um condensador de refluxo e mantido sob nitrogênio. A mistura obtida foi aquecida a 135°C e mantida sob agitação por cerca de 60 minutos. A solução final foi deixada esfriar até 25°C sob agitação contínua e o polímero insolúvel foi então filtrado. O filtrado foi então evaporado sob fluxo de nitrogênio a 140°C até alcançar um peso constante. O teor da referida fração solúvel de xileno é expresso como uma porcentagem dos 2,5 g originais e então, por diferença, a X.I. %.

Distribuição de peso molecular (Mp/Mn)

[00054] Os pesos moleculares e a distribuição de peso molecular foram medidos a 150°C usando-se um instrumento Waters Alliance GPCV/2000 com quatro colunas de leito misto PLgel Olexis com tamanho de partícula de 13 µm. As dimensões das colunas eram 300 × 7,8 mm. A fase móvel utilizada foi 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) destilado a vácuo e a taxa de fluxo foi mantida a 1,0 ml/min. A solução de amostra foi preparada aquecendo-se a amostra sob agitação a 150°C em TCB por 1 a 2 horas. A concentração foi 1 mg/ml. Para evitar degradação, foram adicionados 0,1 g/l de 2,6-di-*terc*-butil-*p*-cresol. Foram injetados 300 µl (valor nominal) de solução no conjunto de colunas. Uma curva de calibragem foi obtida com 10 amostras padrão de poliestireno (kit EasiCal, Agilent) com pesos moleculares entre 580 e 7.500.000. Supôs-se que os valores de K da relação de Mark-Houwink foram:

$K = 1,21 \times 10^{-4}$ dl/g e $\alpha = 0,706$ para os padrões de poliestireno;

$K = 1,90 \times 10^{-4}$ dl/g e $\alpha = 0,725$ para as amostras experimentais.

[00055] Uma ajuste polinomial de terceira ordem foi usado para interpolar os dados experimentais e obter a curva de calibragem. A aquisição e o processamento de dados foram realizados usando o Waters Empowers 3 Chromatography Data Software com a opção GPC.

Índice de fluidez (IF)

[00056] O índice de fluidez IF do polímero foi determinado de acordo com ISO 1133 (230°C, 2,16 kg).

[00057] Determinação do índice de fluidez (IF-E, IF-F e IF-P)

O índice de fluidez foi medido a 190°C de acordo com a ASTM D-1238 nas condições “E” (carga de 2,16 kg), “P” (carga de 5,0 kg) e “F” (carga de 21,6 kg).

[00058] A relação entre IF-F e IF-E é indicada por F/E e a relação

entre IF-F e IF-P por F/P.

[00059] RNM de ^{13}C de copolímeros de propileno e etileno
Espectros de RNM de ^{13}C foram adquiridos por um espectrômetro Bruker AV-600 equipado com criosonda e operando a 160,91 MHz no modo de transformada de Fourier a 120°C.

[00060] O pico do carbono $S_{\delta\delta}$ (nomenclatura de acordo com “Monomer Sequence Distribution in Ethylene-Propylene Rubber Measured by ^{13}C NMR. 3. Use of Reaction Probability Mode.” C. J. Carman, R. A. Harrington and C. E. Wilkes, *Macromolecules*, **1977**, 10, 536) foi utilizado como referência interna a 29,9 ppm. As amostras foram dissolvidas em 1,1,2,2-tetracloroetano-d2 a 120°C à concentração de 8% p/v. Os espectros foram adquiridos com um pulso a 90°, 15 segundos de intervalo entre os pulsos e CPD para remover acoplamento ^1H - ^{13}C . Foram armazenados 512 transientes em 32.000 pontos de dados usando uma janela espectral de 9000 Hz.

[00061] As atribuições de espectros, a avaliação das distribuições das tríades e da composição foram realizadas de acordo com Kakugo (“Carbon-13 NMR determination of monomer sequence distribution in ethylene-propylene copolymers prepared with δ -titanium trichloride-diethylaluminum chloride.” M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma and T. Miyatake, *Macromolecules*, **1982**, 15, 1150) usando as seguintes equações:

$$\begin{aligned} \text{PPP} &= 100 T_{\beta\beta}/S & \text{PPE} &= 100 T_{\beta\delta}/S & \text{EPE} &= 100 T_{\delta\delta}/S \\ \text{PEP} &= 100 S_{\beta\beta}/S & \text{PEE} &= 100 S_{\beta\delta}/S & \text{EEE} &= 100 (0,25 S_{\gamma\delta} + 0,5 S_{\delta\delta})/S \\ S &= T_{\beta\beta} + T_{\beta\delta} + T_{\delta\delta} + S_{\beta\beta} + S_{\beta\delta} + 0,25 S_{\gamma\delta} + 0,5 S_{\delta\delta} \end{aligned}$$

[00062] A porcentagem molar do conteúdo de etileno foi avaliada usando-se a seguinte equação:

$$\text{E\% mol} = 100 \times [\text{PEP} + \text{PEE} + \text{EEE}]$$

[00063] A porcentagem por peso do conteúdo de etileno foi avaliada usando-se a seguinte equação:

temperatura ambiente foram introduzidos sob atmosfera de nitrogênio. Após esfriamento a 0°C, durante agitação, diisobutilftalato e 9,0 g do aduto esférico (preparado conforme descrito acima) foram adicionados sequencialmente ao balão. A quantidade de doador interno carregado foi a necessária para ajustar a proporção molar de Mg/doador para 8. A temperatura foi elevada até 100°C e mantida por 2 horas. Depois disso, a agitação foi interrompida, o produto sólido foi deixado assentar e o líquido sobrenadante foi sifonado a 100°C. Depois que o sobrenadante foi removido, adicionou-se TiCl_4 fresco para alcançar o volume de líquido inicial novamente. A mistura foi então aquecida a 120°C e mantida nesta temperatura por 1 hora. A agitação foi interrompida novamente, o sólido foi deixado assentar e o líquido sobrenadante foi sifonado. O sólido foi lavado com hexano anidro seis vezes em gradiente de temperatura até 60°C e uma vez em temperatura ambiente. O sólido obtido foi então secado sob vácuo e analisado.

Procedimento para preparação de componente catalisador sólido à base de diéter

[00068] Num balão de fundo redondo de 500 ml equipado com agitador mecânico, refrigerador e termômetro, 300 ml de TiCl_4 em temperatura ambiente foram introduzidos sob atmosfera de nitrogênio. Após esfriamento a 0°C, durante agitação, 9,9-bis(metoximetil)fluoreno e 9,0 gramas do aduto esférico (preparado conforme descrito acima) foram adicionados sequencialmente ao balão. A quantidade de doador interno carregado foi a necessária para ajustar a proporção molar de Mg/doador para 6. A temperatura foi elevada até 100°C e mantida por 2 horas. Depois disso, a agitação foi interrompida, o produto sólido foi deixado assentar e o líquido sobrenadante foi sifonado a 100°C. Depois que o sobrenadante foi removido, adicionou-se TiCl_4 fresco para alcançar o volume de líquido inicial novamente. A mistura foi

então aquecida a uma temperatura na faixa de 110°C e mantida nesta temperatura por 1 hora. A agitação foi interrompida novamente, o sólido foi deixado assentar e o líquido sobrenadante foi sifonado. O sólido foi lavado com hexano anidro seis vezes em gradiente de temperatura até 60°C e uma vez em temperatura ambiente. O sólido obtido foi então secado sob vácuo e analisado.

Procedimento para preparação de componente catalisador sólido à base de succinato

[00069] Num balão de fundo redondo de 500 ml equipado com agitador mecânico, refrigerador e termômetro, 300 ml de TiCl_4 em temperatura ambiente foram introduzidos sob atmosfera de nitrogênio. Após resfriamento a 0°C e sob agitação, o dietil 2,3-diisopropilsuccinato e 9,0 gramas do aduto esférico (preparado conforme descrito acima) foram adicionados sequencialmente ao balão. A quantidade de doador interno carregado foi a necessária para ajustar a proporção molar de Mg/doador para 8. A temperatura foi elevada até 100°C e mantida por 2 horas. Depois disso, a agitação foi interrompida, o produto sólido foi deixado assentar e o líquido sobrenadante foi sifonado a 100°C. Depois que o sobrenadante foi removido, adicionou-se TiCl_4 fresco para alcançar o volume de líquido inicial novamente. A mistura foi então aquecida a 120°C e mantida nesta temperatura por 1 hora. A agitação foi interrompida novamente, o sólido foi deixado assentar e o líquido sobrenadante foi sifonado. O sólido foi lavado com hexano anidro seis vezes em gradiente de temperatura até 60°C e uma vez em temperatura ambiente. O sólido obtido foi então secado sob vácuo e analisado.

Procedimento para preparação de componente catalisador sólido à base de glutarato

[00070] Num balão de fundo redondo de 500 ml equipado com agitador mecânico, refrigerador e termômetro, 300 ml de TiCl_4 em

temperatura ambiente foram introduzidos sob atmosfera de nitrogênio. Após resfriamento a 0°C e sob agitação, o dietil 3,3-dipropilglutarato e 12,0 g do aduto esférico (preparado conforme descrito acima) foram adicionados sequencialmente ao balão. A quantidade de doador interno carregado foi a necessária para ajustar a proporção molar de Mg/doador para 7. A temperatura foi elevada até 120°C e mantida por 2 horas. Depois disso, a agitação foi interrompida, o produto sólido foi deixado assentar e o líquido sobrenadante foi sifonado a 120°C. Depois que o sobrenadante foi removido, adicionou-se TiCl_4 fresco para alcançar o volume de líquido inicial novamente. A mistura foi então aquecida a 120°C e mantida nesta temperatura por 1 hora. A agitação foi interrompida novamente, o sólido foi deixado assentar e o líquido sobrenadante foi sifonado. Após retirada do sobrenadante, adicionou-se mais TiCl_4 fresco para atingir novamente o volume inicial de líquido. A mistura foi então aquecida a 120°C e mantida nesta temperatura por 0,5 hora. O sólido foi lavado com hexano anidro seis vezes em gradiente de temperatura até 60°C e uma vez em temperatura ambiente. O sólido obtido foi então secado sob vácuo e analisado.

Procedimento para preparação de componente catalisador sólido à base de etil benzoato

[00071] Num balão de fundo redondo de 500 ml equipado com agitador mecânico, refrigerador e termômetro, 350 ml de TiCl_4 foram introduzidos à temperatura ambiente sob atmosfera de nitrogênio. Após esfriamento a 0°C, durante agitação, etilbenzoato e 17,5 gramas do aduto esférico (preparado conforme descrito acima) foram adicionados sequencialmente ao balão. A quantidade de doador interno carregado foi a necessária para ajustar a proporção molar de Mg/doador para 1,5. A temperatura foi elevada até 85°C e mantida por 1 hora. Depois disso, a agitação foi interrompida, o produto sólido foi

deixado assentar e o líquido sobrenadante foi sifonado a 85°C. Depois que o sobrenadante foi removido, TiCl₄ adicional fresco foi adicionado para alcançar o volume de líquido inicial novamente. A mistura foi então aquecida a 95°C e mantida nesta temperatura por 1 hora. Depois disso, a agitação foi interrompida, o produto sólido foi deixado assentar e o líquido sobrenadante foi sifonado a 95°C. Depois que o sobrenadante foi removido, TiCl₄ adicional fresco foi adicionado para alcançar o volume de líquido inicial novamente. A mistura foi então aquecida a 100°C e mantida nesta temperatura por 0,5 hora. A agitação foi interrompida novamente, o sólido foi deixado assentar e o líquido sobrenadante foi sifonado. O sólido foi lavado com hexano anidro seis vezes em gradiente de temperatura até 60°C e uma vez em temperatura ambiente. O sólido obtido foi então secado sob vácuo e analisado.

Procedimento (A) de preparação de um componente catalisador sólido para polimerização de etileno

[00072] Em um balão de fundo redondo de 1,5 L com quatro bocas purgado com nitrogênio, 800 ml de TiCl₄ foi introduzido a 0°C. Em seguida, sob a mesma temperatura, cerca de 40 g do aduto esférico (preparado conforme descrito anteriormente e com a proporção molar Bi/Mg descrita na Tabela 6) foram adicionados sob agitação. A temperatura foi elevada a 130°C em 2 h e mantida por 60 minutos. Em seguida, a agitação foi interrompida, o produto sólido foi deixado assentar e o líquido sobrenadante foi pipetado. Um novo volume de TiCl₄ fresco foi adicionado ao balão de modo a atingir o volume de líquido inicial. A temperatura foi mantida a 110°C por 15 minutos. Mais uma vez, o sólido foi deixado assentar e o líquido sobrenadante foi sifonado. O sólido foi então lavado duas vezes com isohexano anidro (300 ml em cada lavagem) a 60°C e uma vez a 25°C, recuperado, seco sob vácuo e analisado.

Procedimento (B) de preparação de um componente catalisador sólido para polimerização de etileno

[00073] Em um balão de fundo redondo de 0,25 L com quatro bocas purgado com nitrogênio, cerca de 9 g do componente catalisador sólido (A) conforme preparado anteriormente e 140 ml de n-heptano seco foram introduzidos a 25°C. Sob a mesma temperatura e com agitação, 4 ml de THF anidro foram adicionados gota a gota.

[00074] A temperatura foi elevada até 95°C e a mistura foi agitada por 2 horas. Em seguida, a agitação foi interrompida, o produto sólido foi deixado assentar e o líquido sobrenadante foi sifonado. O sólido foi então lavado duas vezes com n-heptano anidro (2 × 100 ml) a 90 °C e uma vez a 25°C, recuperado, seco sob vácuo e analisado.

Procedimento geral para a polimerização de propileno

[00075] Uma autoclave de aço de 4 litros equipada com um agitador, medidor de pressão, termômetro, sistema de alimentação de catalisador, linhas de alimentação de monômero e jaqueta de controle de temperatura, foi limpa com fluxo de nitrogênio a 70°C durante uma hora. Uma suspensão contendo 75 ml de hexano anidro, 0,76 g de $AlEt_3$ (6,66 mmol), 0,33 mmol de doador externo e 0,006 a 0,010 g de componente catalisador sólido, que haviam sido postos em contato prévio anteriormente por 5 minutos, foi carregada. Os doadores externos foram dicitopentildimetoxissilano, doador D ou ciclohexilmetildimetoxissilano, doador C, conforme especificado nas Tabelas 1 a 4.

[00076] A autoclave foi fechada e a quantidade desejada de hidrogênio foi adicionada (em particular, 2 NL em testes do doador D, 1,5 NL em testes do doador C e 1,25 NL em testes sem nenhum doador externo). Então, sob agitação, 1,2 kg de propileno líquido foram alimentados. A temperatura foi elevada a 70°C em cerca de 10 minutos e a polimerização foi realizada nessa temperatura por 2 horas.

Ao final da polimerização, o propileno não reagido foi removido; o polímero foi recuperado e secado a 70°C sob vácuo durante 3 horas. Em seguida, o polímero foi pesado e caracterizado.

[00077] O teste de polimerização descrito no Exemplo 10 da Tabela 1 foi realizada a 80°C em vez de 70°C.

Procedimento para polimerização de propileno com componentes catalisadores sólidos à base de benzoato de etila e para-tóxi etilbenzoato (PEEB) como doador externo

[00078] Uma autoclave de aço de 4 litros equipada com um agitador, medidor de pressão, termômetro, sistema de alimentação de catalisador, linhas de alimentação de monômero e jaqueta de controle de temperatura, foi limpa com fluxo de nitrogênio a 80°C durante uma hora. Uma suspensão contendo 40 ml de hexano anidro, 0,108 g de $AlEt_3$ (0,95 mmol), 0,032 g de $AlEt_2Cl$ (0,26 mmol), 0,078 g (0,40 mmol) de PEEB como doador externo e 0,014 a 0,016 g de componente catalisador sólido, que antes haviam sido postos em contato prévio por 5 minutos, foi carregada. A autoclave foi fechada e a quantidade desejada de hidrogênio (1,5 NL) foi adicionada. Então, sob agitação, 1,2 kg de propileno líquido foram alimentados. A temperatura foi elevada a 67°C em cerca de 10 minutos e a polimerização foi realizada nessa temperatura por 1 hora. Ao final da polimerização, o propileno não reagido foi removido; o polímero foi recuperado e secado a 70°C sob vácuo durante 3 horas. Em seguida, o polímero foi pesado e caracterizado.

Exemplos 1 a 13 e Exemplos comparativos C1 e C2: polimerização de propileno

[00079] Os componentes catalisadores sólidos à base de ftalato foram preparados a partir de adutos esféricos $MgCl_2 \cdot pC_2H_5OH$ usando-se o método geral descrito acima. Sua composição e desempenho relativo em relação à polimerização de propileno

realizada conforme descrito no procedimento geral são mostradas na Tabela 1.

Exemplos 14 a 18 e Exemplos comparativos C3 e C4:
polimerização de propileno

[00080] Os componentes catalisadores sólidos à base de diéter foram preparados a partir de adutos esféricos $MgCl_2 \cdot pC_2H_5OH$ usando-se o método geral descrito acima. Sua composição e desempenho relativo em relação à polimerização de propileno realizada conforme descrito no procedimento geral são mostradas na Tabela 2.

Exemplos 19 e 20 e Exemplos comparativos C5 e C6:
polimerização de propileno

[00081] Os componentes catalisadores sólidos à base de succinato foram preparados a partir de adutos esféricos $MgCl_2 \cdot pC_2H_5OH$ usando-se o método geral descrito acima. Sua composição e desempenho relativo em relação à polimerização de propileno realizada conforme descrito no procedimento geral são mostradas na Tabela 3.

Exemplos 21 a 24 e Exemplo comparativo C7 e C8:
polimerização de propileno

[00082] Os componentes catalisadores sólidos à base de glutarato foram preparados a partir de adutos esféricos $MgCl_2 \cdot pC_2H_5OH$ usando-se o método geral descrito acima. O componente catalisador sólido dos Exemplos 21 e 22 foi preparado usando uma concentração de 60 g do aduto esférico por L de $TiCl_4$, adição do doador interno em duas alíquotas durante a primeira e a segunda etapas de titulação (proporção molar Mg/doador 21 e 10,5, respectivamente) e temperatura de trabalho de 125°C durante todas as etapas da titanização. A composição dos componentes catalisadores sólidos à base de glutarato e o desempenho de polimerização do propileno a ele

relacionado são descritos na Tabela 4.

Exemplos 25 a 29 Copolimerização de propileno e etileno
[00083] Uma autoclave de aço de 4 litros equipada com um agitador, medidor de pressão, termômetro, sistema de alimentação de catalisador, linhas de alimentação de monômero e jaqueta de controle de temperatura, foi limpa com fluxo de nitrogênio a 70°C durante uma hora. Em seguida, a 30°C sob fluxo de propileno (0,5 bar), uma suspensão contendo 75 ml de hexano anidro, 0,76 g de $AlEt_3$, 3,3 mmol de ciclohexilmetildimetoxissilano (doador C) e 0,004 a 0,010 g de componente catalisador sólido, que antes haviam sido postos em contato prévio por 5 minutos, foi carregada. A autoclave foi fechada e o hidrogênio foi adicionado em seguida (mais especificamente, 3,2 NL em ensaios de doador D e 1,6 NL em ensaios de doador C) para atingir o MIL desejado mencionado na Tabela 5. Em seguida, sob agitação, 1,2 kg de propileno líquido junto com a quantidade necessária de etileno (4 g) foi introduzida enquanto a temperatura elevada de 30°C até 70°C. A temperatura foi elevada a 70°C em cerca de 10 a 15 minutos, a polimerização foi realizada nesta temperatura durante duas horas e o etileno foi introduzido durante a polimerização para manter a pressão constante. Ao final da polimerização, os monômeros não reagidos foram retirados, o polímero foi recuperado e seco a 70°C sob vácuo durante três horas. Em seguida, o polímero foi pesado e caracterizado. Os dados experimentais relacionados às copolimerizações de propileno e etileno são mostrados na Tabela 5.

Exemplos 30 e 35, C9 a C10: polimerização de etileno
[00084] Uma autoclave de aço inoxidável de 4 litros equipada com um agitador magnético, indicadores de temperatura e pressão e linhas de introdução de hexano, etileno e hidrogênio foi purificada com nitrogênio a 70°C por 60 minutos. Em seguida, uma solução de

1550 cm³ de hexano contendo 3,5 mmol de trialquilalumínio (TEAL ou TiBAL) foi introduzida a 30°C sob fluxo de nitrogênio. Em um balão de 200 cm³ de fundo redondo, foram introduzidos sucessivamente 50 cm³ de hexano anidro, 0,9 mmol de trialquilalumínio e 0,020 a 0,030 gramas do componente catalisador sólido preparado de acordo com o procedimento (A). Após misturar por 10 minutos em temperatura ambiente, a lama foi introduzida no reator sob fluxo de nitrogênio. A autoclave foi fechada, a agitação iniciada e a temperatura elevada até 75°C; finalmente, foram adicionados hidrogênio (4 bar de pressão parcial) e etileno (7,0 bar de pressão parcial). A polimerização foi realizada a 75°C por 120 minutos com a pressão total mantida constante por meio da adição de etileno. Ao final, o reator foi despressurizado, a temperatura reduzida a 30°C, o polímero recuperado foi seco a 40°C sob vácuo e analisado.

Exemplos 36-37 e Exemplo comparativo C11: polimerização de etileno

[00085] O mesmo procedimento descrito nos exemplos 30 a 35 e C9 a C10 foi realizado, com as seguintes diferenças:

- Foram introduzidos na autoclave 1,75 mmol em vez de 3,5 mmol de trialquilalumínio;

- A lama de hexano compreendendo o componente catalisador preparada de acordo com o procedimento (B) e trialquilalumínio foram injetados no reator a 75°C após pressurização com H₂ (4,0 bar) e etileno (7,0 bar) usando sobrepressão de nitrogênio.

Exemplos Comparativos C11 a C16

[00086] Os componentes catalisadores sólidos à base de benzoato de etila foram preparados a partir de adutos esféricos MgCl₂•pC₂H₅OH usando-se o método geral descrito acima. Sua composição e desempenho relacionado à polimerização de polipropileno são

apresentados na Tabela 6.

Tabela 1: Polimerização de propileno usando componentes catalisadores sólidos à base de ftalato

	Suporte para síntese	Composição do suporte			Componente catalisador sólido				Polimerização			
	Bi/Mg % mol	Mg % p/p	Bi % p/p	EtOH/Mg m.r.	Mg % p/p	Ti % p/p	Bi % p/p	DIBP % p/p	ED tipo	Milhagem ("Mileage") PPTons/gTi	XI % p/p	Mp/ Mn
Ex. 1	1,0	10,1	0,87	3,0	19,9	2,3	1,37	8,7	D	4,2	98,9	–
Ex. 2									C	3,6	98,1	–
Ex. 3	2,0	10,3	1,77	2,8	18,7	2,1	2,65	10,5	D	4,6	99,1	6,9
Ex. 4									C	3,9	98,4	5,7
Ex. 5	5,0	9,8	3,95	2,8	19,4	1,0	4,20	9,0	D	7,2	99,1	–
Ex. 6									C	6,1	99,2	–
Ex. 7	10,0	9,4	7,55	2,8	17,6	1,8	8,35	8,8	D	4,9	99,5	6,2
Ex. 8									C	3,7	98,6	5,3
Ex. 9	15,0	8,4	11,0	3,0	16,3	1,1	15,6	5,9	D	6,2	99,2	6,1
Ex. 10									D	9,5	99,6	–
Ex. 11									C	4,7	98,9	5,0
Ex. 12	25,0	6,8	14,7	3,5	15,4	0,9	21,3	4,3	D	5,0	99,0	–
Ex. 13									C	5,1	98,9	–
C1	–	10,3	–	2,9	18,8	2,9	–	13,6	D	3,3	98,3	8,2
C2									C	2,9	97,6	6,0

DIBP = diisobutilftalato

Tabela 2: Polimerização de propileno usando componentes catalisadores sólidos à base de diéter

	Suporte para síntese	Composição do suporte			Componente catalisador sólido				Polimerização		
	Bi/Mg % mol	Mg % p/p	Bi % p/p	EtOH/Mg m.r.	Mg % p/p	Ti % p/p	Bi % p/p	Diéter % p/p	ED tipo	Milhagem PPTons/ gTi	XI % p/p
Ex. 14	1,9	10,8	1,75	2,6	15,3	3,8	2,40	14,9	D	2,8	98,9
Ex. 15									nenhum	4,0	97,6
Ex. 16	3,0	10,1	2,61	2,9	15,1	3,6	3,05	15,9	nenhum	3,0	97,2
Ex. 17	10,0	9,4	7,55	2,8	14,1	2,4	10,0	9,8	D	3,6	98,7
Ex. 18	15,0	8,4	11,0	3,0	13,5	2,2	13,5	9,7	D	4,1	98,5
C3	–	10,2	–	3,0	14,3	5,5	–	16,4	D	1,6	98,2
C4									nenhum	2,6	96,0

Diéter = 9,9-bis(metoximetil)fluoreno

Tabela 3: Polimerização de propileno usando componentes catalisadores sólidos à base de succinato

	Suporte para síntese	Composição do suporte			Componente catalisador sólido				Polimerização		
	Bi/Mg % mol	Mg % p/p	Bi % p/p	EtOH/Mg m.r.	Mg % p/p	Ti % p/p	Bi % p/p	Succinato % p/p	ED tipo	Milhagem PPtons/g Ti	XI % p/p
Ex. 19	1,9	10,8	1,75	2,6	17,6	2,8	2,40	13,7	D	2,4	98,5
Ex. 20									C	2,1	98,3
C5	-	10,3	-	3,0	16,6	4,2	-	15,9	D	1,8	98,0
C6									C	1,4	97,9

Succinato = dietil 2,3-diisopropilsuccinato

Tabela 4: Polimerização de propileno usando componentes catalisadores sólidos à base de glutarato

	Suporte para síntese	Composição do suporte			Componente catalisador sólido				Polimerização		
	Bi/Mg % mol	Mg % p/p	Bi % p/p	EtOH/Mg m.r.	Mg % p/p	Ti % p/p	Bi % p/p	Glutarato % p/p	ED tipo	Milhagem PPtons/ gTi	XI % p/p
Ex. 21	3,5	11,2	2,6	2,3	20,4	1,2	1,30	8,4	C	3,2	98,7
Ex. 22									D	4,8	99,1
Ex. 23	5,0	9,8	3,95	2,8	20,5	1,3	4,10	7,5	C	3,6	98,1
Ex. 24	10,0	9,4	7,55	2,8	19,6	0,7	8,27	6,5	C	3,3	98,3
C7	-	3,5	-	2,8	17,2	3,2	-	17,2	C	1,8	97,6
C8									D	2,4	98,7

Glutarato = dietil 3,3-dipropilglutarato

Tabela 5: Copolimerização de propileno e etileno com componentes catalisadores sólidos à base de ftalato

	Suporte para síntese	Polimerização					
	Bi/Mg %mol	ED tipo	Milhagem CoPPtons/gTi	MIL g/10 '	XS % p/p	C2 % p/p	Tm2 °C
Ex. 25	2,0	C	4,2	2,7	3,2	2,6	146,1
Ex. 26	5,0	C	9,1	2,7	5,1	3,4	141,8

Ex. 27	10,0	C	6,2	3,2	4,1	2,9	142,9
Ex. 28	15,0	C	10,9	2,7	4,8	3,3	142,5
Ex. 29	25,0	C	9,8	2,8	6,2	3,9	135,2

Tabela 6: Componentes catalisadores sólidos à base de etilbenzoato de adutos esféricos

EB = etilbenzoato

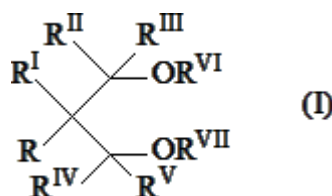
	Suporte para síntese	Composição do suporte			Componente catalisador sólido				Polimerização		
	Bi/Mg % mol	Mg % p/p	Bi % p/p	EtOH/Mg g m.r.	Mg % p/p	Ti % p/p	Bi % p/p	EB % p/p	ED tipo	Milhagem T/gTi	XI % p/p
C 11									PEEB	1,2	92,9
C 12	3,5	11,2	2,6	2,3	18,4	2,2	3,00	9,1	C	1,2	92,4
C 13									D	1,65	94,0
C 14									PEEB	0,8	95,5
C 15	-	13,0	-	1,9	18,6	3,1	-	8,0	C	1,2	94,8
C 16									D	1,45	95,6

Tabela 7: Polimerização de etileno usando componentes catalisadores sólidos de acordo com o procedimento (A) e (B)

	Tipo de suporte	Composição do suporte			Componente catalisador sólido				Polimerização				
	Bi/Mg %mol	Mg % p/p	Bi % p/p	EtOH/ Mg m.r.	Mg % p/p	Ti % p/p	Bi % p/p	THF % p/p	AlR ₃ tipo	Milhagem PEKg/ gTi	IF-E g/10'	F/E	F/P
Ex. 30	4,4	9,7	3,7	2,9	16,6	5,3	5,1	-	TIBAL	490	0,77	49,4	12,7
Ex. 31									TEAL	250	0,18	45,3	12,0
Ex. 32	10,1	9,0	7,8	2,9	16,4	3,3	11,4	-	TIBAL	400	0,72	47,2	13,1
Ex. 33									TEAL	240	0,82	40,2	12,8
Ex. 34	25,1	6,8	14,7	3,5	13,7	2,1	17,4	-	TIBAL	340	0,92	37,8	13,1
Ex. 35									TEAL	310	0,50	39,6	12,4
C9	-	10,6	-	2,8	15,6	9,0	-	-	TIBAL	300	0,62	55,9	15,9
C10									TEAL	190	0,21	44,7	13,0
Ex. 36	10,1	9,0	7,8	2,9	12,8	0,9	8,7	28,18	TEAL	300	0,70	29,6	9,8
Ex. 37	25,1	6,8	14,7	3,5	10,3	0,8	18,5	23,5	TEAL	290	0,49	30,2	10,1
C11	-	10,6	-	2,8	13,8	4,3	-	25	TEAL	190	1,42	32,4	11,2

REIVINDICAÇÕES

1. Componente catalisador sólido para (co)polimerização de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, no qual R é hidrogênio ou um radical hidrocarbíl com 1 a 12 átomos de carbono, que compreende Ti, Mg, Cl e, um composto doador de elétrons selecionado do grupo consistindo em ésteres de alquila e arila de ácidos policarboxílicos aromáticos substituídos ou insubstituídos, ésteres de ácidos malônicos, ésteres de ácidos glutáricos, ésteres de ácidos maleicos, ésteres de ácidos succínicos, derivados de diol selecionados dentre dicarbamatos, monoésteres de monocarbamatos e monoésteres de monocarbamatos e 1,3 diéteres da fórmula:



na qual

R, R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV} e R^V, que podem ser iguais ou diferentes entre si, são hidrogênio ou radicais hidrocarboneto com 1 a 18 átomos de carbono; e R^{VI} e R^{VII}, que podem ser iguais ou diferentes entre si, possuem o mesmo significado de R-R^V, exceto que diferentes de hidrogênio; um ou mais grupamentos R-R^{VII} podem ser ligados entre si para formar um ciclo, ou misturas dos mesmos, sendo o referido componente catalisador, caracterizado pelo fato de que contém de 0,1% a 50% p/p de Bi em relação ao peso total do referido componente catalisador sólido.

2. Componente catalisador sólido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que

a quantidade de Bi varia de 0,5% a 40% p/p.

3. Componente catalisador sólido, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que

a quantidade de Bi varia de 0,5% a 20% p/p.

4. Componente catalisador sólido, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que

a quantidade de Bi varia de 1% a 20% p/p.

5. Componente catalisador sólido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que

os átomos de Bi são derivados de haletos de Bi.

6. Componente catalisador sólido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que

o doador interno é selecionado dentre ésteres alquil e aril de ácidos policarboxílicos aromáticos substituídos ou insubstituídos, a proporção molar Mg/Ti é igual ou maior que 13 e a relação Mg/doador é maior que 16.

7. Componente catalisador sólido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que

o doador interno é selecionado entre diéteres de fórmula (I), a proporção molar Mg/Ti é maior que 6 e a relação Mg/doador é de 9 a 20.

8. Catalisador para (co)polimerização de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é hidrogênio ou um radical hidrocarbíl com 1-12 átomos de carbono, caracterizado pelo fato de que contém o produto obtido por contato de:

(i) um componente catalisador sólido, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7;

(ii) um composto de alquilalumínio; e

(iii) opcionalmente, um composto doador de elétrons externo.

9. Catalisador de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o componente alquil-Al (ii) é selecionado dentre os compostos de alumínio trialquilado.

10. Catalisador de acordo com a reivindicação 8,

caracterizado pelo fato de que os compostos doadores externos são selecionados dentre compostos de silício de fórmula $(R_6)_a(R_7)_bSi(OR_8)_c$, onde a e b são números inteiros de 0 a 2, c é um número inteiro de 1 a 4 e a soma $(a + b + c)$ é 4; R_6 , R_7 e R_8 , são radicais alquil, cicloalquil ou aril com 1-18 átomos de carbono opcionalmente contendo heteroátomos.

11. Processo de (co)polimerização de olefinas $CH_2=CHR$, em que R é hidrogênio ou um radical hidrocarbíl com 1-12 átomos de carbono, caracterizado pelo fato de que é realizado na presença de um catalisador, como definido em qualquer uma das reivindicações 8 a 10.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o polipropileno, o etileno e/ou outras olefinas $CH_2=CHR$ são copolimerizados para produzir copolímeros de propileno contendo até 20% por peso de etileno e/ou das referidas olefinas $CH_2=CHR$, com exceção do propileno.

13. Processo de preparação de componentes catalisadores, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, compreendendo a reação de um composto de titânio de fórmula $Ti(OR)_{q-y}X_y$, em que q é a valência do titânio e y é um número entre 1 e q com um cloreto de magnésio derivado de um aduto de fórmula $MgCl_2 \cdot pROH$, em que p é um número entre 0,1 e 6 e R é um radical hidrocarboneto com 1 a 18 átomos de carbono na presença de um composto doador de elétrons, como definido na reivindicação 1, sendo o referido processo, caracterizado pelo fato de que o aduto contém átomos de Bi em quantidade de 0,1 a 1 mol por mol de Mg.

14. Aduto de base de Lewis, caracterizado pelo fato de que compreende $MgCl_2$, um álcool ROH no qual R é um grupamento hidrocarboneto C_1-C_{10} presente em proporção molar em relação a $MgCl_2$ de 0,1 a 6 e um ou mais componentes de Bi em uma

quantidade em que tem de 0,1 a 1 mol de átomos de bismuto por mol de Mg.

Fig. 1. Fração solúvel em xileno em função do conteúdo de etileno dos copolímeros do Ex. 25 ao Ex. 29 (com doador C).

