



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

**(11) PI 1008916-0 B1**



\* B R P I 1 0 0 8 9 1 6 B 1 \*

**(22) Data do Depósito: 15/02/2010**

**(45) Data de Concessão: 25/08/2020**

**(54) Título:** PROCESSO EM PASTA FLUIDA PARA PREPARAR UM POLÍMERO DE ETILENO

**(51) Int.Cl.:** C08F 210/16; C08F 4/654; C08F 2/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 27/02/2009 EP 09153872.8.

**(73) Titular(es):** BASELL POLYOLEFINE GMBH.

**(72) Inventor(es):** DIEGO BRITA; GIANNI COLLINA.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2010051844 de 15/02/2010

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/097305 de 02/09/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 29/08/2011

**(57) Resumo:** PROCESSO DE MÚLTIPLOS ESTÁGIOS PARA A POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO. A presente invenção refere-se a um processo em pasta fluida para preparar um polímero de etileno possuindo uma razão de fluxo fundido F/P, de acordo com ASTM 1238, mais alta que 25, realizado em duas ou mais etapas de polimerização em temperaturas variando de 60 a 120° C, em que pelo menos duas das acima citadas duas ou mais etapas de polimerização são executadas sob diferentes concentrações de um regulador de peso molecular, o dito processo sendo realizado na presença de um sistema de catalisador compreendendo o produto obtido contatando (A) um componente de catalisador sólido compreendendo Ti, Mg, halogênio, e possuindo uma porosidade (PF), medida pelo método de mercúrio e devido a poros com o raio igual a, ou menor que, 1(Mi)m, de pelo menos 0,3 cm<sup>3</sup>/g e uma área superficial determinada pelo método BET, menor do que 100 m<sup>2</sup>/g, e (B) de um composto de organoalumínio.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para  
**"PROCESSO EM PASTA FLUIDA PARA PREPARAR UM POLÍMERO DE ETILENO".**

[0001] A presente invenção refere-se a um processo em pasta fluida de múltiplos estágios para a polimerização de etileno, especialmente para a produção do polietileno com larga distribuição de peso molecular, realizado na presença de um sistema de catalisador compreendendo um componente de catalisador sólido possuindo características químicas e físicas específicas.

[0002] A polimerização em pasta fluida para preparar o polímero de etileno é uma técnica conhecida na qual um diluente hidrocarboneto não polimerizável é usado como meio reacional. Este tipo da polimerização é geralmente realizado em um reator de fluxo turbulento, tal como um reator de tubo contínuo na forma de um loop, ou em reatores de tanque agitado contínuos (CSTR). O assim chamado reator loop é bem conhecido e é descrito na Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª edição, volume 16 página 390. No reator loop e o CSTR tanto as resinas LLDPE e HDPE podem ser produzidas.

[0003] O MWD é uma característica particularmente importante dos copolímeros de etileno, pois afeta tanto o comportamento reológico e por isso a processabilidade do fundido, como também as propriedades mecânicas finais. Poliolefinas possuindo um largo MWD, particularmente associadas com pesos moleculares médios relativamente altos, são preferidas no processamento de extrusão de alta velocidade e na moldagem por sopro, que são condições nas quais uma MWD estreita pode causar a fratura por derretimento. Como consequência desta necessidade, métodos diferentes foram desenvolvidos tentando atingir esta propriedade.

[0004] Um daqueles métodos é o processo de múltiplas etapas baseado na produção de frações de polímero de peso moleculares

diferentes em cada etapa única, formando sequencialmente macromoléculas com diferentes comprimentos nas partículas de catalisador.

[0005] Para essa finalidade, pode ser usado um reator loop duplo onde os dois reatores são conectados em série em que uma fração de alto peso molecular pode ser produzida no primeiro reator loop e uma fração de baixo peso molecular pode ser produzida no segundo reator loop. Deste modo, um polímero bimodal ou um polímero possuindo uma larga distribuição de peso molecular é feito. Em um reator loop duplo onde os dois reatores são conectados em paralelo, um produto monomodal ou um produto bimodal são feitos.

[0006] A preparação de um polietileno multimodal em um reator loop duplo com os reatores conectados em série é descrita, por exemplo, na EP0649860. O etileno é injetado com o comonômero no primeiro reator loop bem como o sistema catalítico (isto é, o catalisador pré-contatado com o agente de ativação). Os comonômeros adequados, que podem ser usados, incluem alfa-olefinas com de 3 a 10 átomos de carbono, preferivelmente o 1-hexeno. A polimerização é executada em uma temperatura de entre 50 e 120°C, preferivelmente entre 60 e 110°C, e em uma pressão entre 100 e 10000 kPa (1 e 100 bar), preferivelmente entre 3000 e 5000 kPa (30 e 50 bar). O fluxo do polímero de etileno obtido no primeiro reator é transferido para o segundo reator por meio de um ou mais ramais de decantação do primeiro reator, por exemplo, usando dois ramais de decantação (cada um sendo independentemente carregado da suspensão que vem do reator, os sólidos sendo concentrados por decantação gravimétrica e descarga).

[0007] Um polietileno multimodal também pode ser preparado via uma sequência de reações de múltiplos estágios compreendendo sucessivas etapas de polimerização em pasta fluida executadas sob

diferentes condições predeterminadas de reação em respectivos reatores de tanque agitado contínuos montados em série para obter as respectivas frações de polietileno possuindo diferentes pesos moleculares. Neste caso, os monômeros e um regulador de massa molar, preferivelmente hidrogênio, são primeiramente polimerizados em um primeiro reator sob primeiras condições de reação na presença do meio de suspensão e um catalisador adequado, preferivelmente catalisador Ziegler, depois transferidos para um segundo reator e também polimerizados sob as segundas condições de reação, e, se o polietileno a ser preparado for, por exemplo, trimodal, também transferido para um terceiro reator e também polimerizado sob as terceiras condições de reação, com as primeiras condições de reação se diferenciando das segundas e terceiras condições de reação para obter três frações de polietileno possuindo diferentes pesos moleculares. Esta diferença no peso molecular nas diferentes frações de polímero de etileno é normalmente avaliada através do peso molecular ponderal médio  $M_w$ .

[0008] O polietileno muitas vezes é produzido com uma morfologia irregular de resina em pó que é removida do reator e extrudada na morfologia dos péletes regulares antes que seja vendido. Tipicamente, uma extrusora trabalha fundindo e homogeneizando o pó de resina e depois forçando-o através de orifícios antes de cortar para formar péletes. Os péletes são depois convertidos na forma desejada dependendo das aplicações finais, tais como tubo, fibras, e artigos para moldagem.

[0009] Independentemente da tecnologia usada, um problema tipicamente associado com os processos deste tipo consiste em que as diferentes condições de polimerização usadas nas duas ou mais etapas podem levar à produção de produtos não suficientemente homogêneos, especialmente nos casos da distribuição de peso molecular muito larga

nas resinas finais. É de fato difícil obter produtos possuindo uma distribuição de peso molecular muito larga que quando submetido a um processo de transformação, forneça produtos com um baixo número de partículas não fundidas (géis).

[00010] Enquanto para certos usos / aplicações finais isto pode representar somente um problema estético, em certos campos como tubulações, e em particular tubulações de pressão, o problema é também técnico porque a irregularidade devido à presença de partículas não fundidas pode ser responsável por falhas mecânicas. Além disso, seria também importante que o catalisador fosse capaz de comunicar ao polímero as características mecânicas para produzir, na fabricação de filme soprado uma boa estabilidade de bolha.

[00011] De acordo com a EP1611175 B1, o problema pode ser alegadamente resolvido, somente na tecnologia de reator loop, pelo uso de um catalisador de Ziegler-Natta possuindo uma distribuição de tamanho de partícula D50 de menos de 20  $\mu\text{m}$  e maior do que 5  $\mu\text{m}$ . De acordo com o dito documento usando um catalisador de Ziegler-Natta possuindo tal granulometria, permite a obtenção de uma quantidade mais baixa de partículas grandes de polímero e uma densidade aumentada de volume de polímero que também resulta em uma eficiência de decantação mais alta. Além disso, devido ao menor tamanho médio de partícula, também o tempo de residência de sólido e conseqüentemente a produtividade seriam aumentados. Contudo, este documento é completamente silencioso em relação à homogeneidade e ao problema de atividade em diferentes tipos de reatores, tal como, os reatores de tanque agitado contínuos (CSTR), e, de fato, o requerente experimentou que a solução proposta no dito documento não traz nenhuma melhoria na tecnologia com base no CSTR. Por outro lado, os experimentos descritos na EP 1611175 B1 não contêm nenhuma informação em absoluto quanto a características do catalisador

separado do seu tamanho. Consequentemente, o dito documento não é de nenhuma ajuda para se encontrar uma solução versátil aplicável aos diferentes tipos de reator.

[00012] O requerente encontrou agora que um processo em pasta fluida de múltiplas etapas realizado na presença de um catalisador compreendendo um componente com certas características físicas e químicas é capaz de produzir um polímero de etileno com larga MWD e boas propriedades mecânicas, sem expor, ou reduzindo ao mínimo, os problemas de homogeneidade mencionados acima mantendo boas atividades de polimerização.

[00013] Consequentemente, constitui um objetivo da presente invenção um processo em pasta fluida de preparar um polímero de etileno possuindo uma razão de fluxo fundido F/P, que é a razão entre o valor do índice de derretimento medido de acordo com condição "F" da ASTM 1238 e o valor de índice de derretimento medido de acordo com condição "P" da ASTM 1238, maior do que 25, realizado em duas ou mais etapas da polimerização em temperaturas variando de 60 a 120°C, em que pelo menos duas das acima citadas duas ou mais etapas de polimerização são executadas sob diferentes quantidades do regulador de peso molecular, o dito processo que é realizado na presença de (A) um componente de catalisador sólido compreendendo de Ti, Mg, halogênio, e possuindo uma porosidade (PF), medida pelo método de mercúrio e devida a poros com o raio igual a, ou mais baixo do que, 1µm, de pelo menos 0,3 cm<sup>3</sup>/g e uma área superficial determinada pelo método BET, mais baixa do que 100 m<sup>2</sup>/g, e (B) de um composto de organoalumínio.

[00014] Preferivelmente, a porosidade (PF) é mais alta do que 0,4 cm<sup>3</sup>/g e preferivelmente variando de 0,4 a 1 cm<sup>3</sup>/g, mais preferivelmente de 0,45 a 0,9.

[00015] Preferivelmente o acima citado componente de catalisador

sólido (A) é caracterizado por uma área superficial determinada pelo método BET, variando de 30 a 80 m<sup>2</sup>/g.

[00016] A porosidade medida pelo método BET está geralmente compreendida entre 0,1 e 0,7, preferivelmente de 0,15 a 0,5 cm<sup>3</sup>/g.

[00017] Em um aspecto preferível o componente do catalisador da presente invenção compreende um composto de Ti possuindo pelo menos uma ligação halogênio-Ti apoiada em um cloreto de magnésio que é preferivelmente o dicloreto de magnésio e mais preferivelmente o dicloreto de magnésio na forma ativa. No contexto da presente aplicação o termo cloreto de magnésio significa compostos de magnésio possuindo pelo menos uma ligação de cloreto de magnésio.

[00018] No componente de catalisador da presente invenção o valor do raio de poro médio, para a porosidade devido a poros até 1µm, é mais alto do que 0,06 µm, preferivelmente mais alto do que 0,08 µm e mais preferivelmente variando de 0,0850 a 0,18 µm.

[00019] As partículas do componente sólido (A) preferivelmente têm a morfologia substancialmente esférica e o diâmetro médio compreendido entre 5 e 50 µm, preferivelmente de 8 a 35 µm, mais preferivelmente de 10 a 30 µm e especialmente de 10 a 25 µm. Como partículas possuindo morfologia substancialmente esférica, se deseja significar que a razão entre o maior eixo e o menor eixo é igual a ou menor do que 1,5 e preferivelmente menor do que 1,3.

[00020] O dicloreto de magnésio na forma ativa é caracterizado por espectros de raio x em que a linha de difração mais intensa que aparece no espectro do cloreto não ativo (treliça distanciada de 2,56 Å) é diminuída na intensidade e é alargada a tal ponto que se torna totalmente ou parcialmente fundida com a linha de reflexão que cai na distância de treliça (d) de 2,95 Å. Quando a fusão é completa o único pico largo gerado tem o máximo da intensidade que é deslocada em direção a ângulos mais baixos do que aqueles da linha mais intensa.

[00021] Os componentes sólidos da presente invenção podem compreender um composto doador de elétrons (doador interno), selecionado, por exemplo, entre éteres, ésteres, aminas e cetonas. Se algum tiver o uso aconselhável, quantidades baixas do doador, como, por exemplo, dar a razões molares ED/Ti no componente de catalisador sólido final mais baixo do que 1, preferivelmente mais baixo do que 0,5 e em certos casos para não incluir nenhuma quantidade do composto doador de elétrons para ele para estar ausente no componente do catalisador sólido final (A).

[00022] Os compostos de titânio preferido têm a fórmula  $Ti(ORII)_nXy-n$ , em que o n é um número compreendido entre 0 e 3 inclusivo, o y é a valência do titânio, RII é um radical alquila, cicloalquila ou arila possuindo 1 a 8 átomos de carbono e X é halogênio. Particularmente RII pode ser etila, isopropila, n-butila, isobutila, 2-etilexila, n-octila e fenila, (benzila); X é preferivelmente cloro.

[00023] Se y for 4, o n varia preferivelmente de 0 a 2; se y for 3, o n varia preferivelmente de 0 a 1. O  $TiCl_4$  é especialmente preferido.

[00024] A preparação do componente de catalisador sólido pode ser executada de acordo com vários métodos.

[00025] Um método adequado para a preparação dos componentes esféricos mencionados acima, compreende uma etapa na qual um composto  $MgCl_2 \cdot mRIII OH$ , em que  $0.3 < m < 1.7$  e RIII é um radical alquila, cicloalquila ou arila possuindo 1 a 12 átomos de carbono são reagidos com o acima citado composto de titânio de fórmula  $Ti(ORII)_nXy-n$ , em que n, y, X e RII têm a mesma significação definida acima.

[00026] Neste caso  $MgCl_2 \cdot mRIII OH$  representa um precursor do dialeto de Mg. Os precursores  $MgCl_2 \cdot mRIII OH$  adequados podem ser geralmente preparados submetendo-se precursores possuindo uma quantidade mais alta de álcool a um processo de desalcoolização

térmica e/ou química. O processo de desalcoholização térmica é realizado sob fluxo de nitrogênio em temperaturas compreendidas entre 50 e 150°C até que o teor de álcool seja reduzido a um valor variando de 0,3 a 1,7. Um processo deste tipo é descrito na EP 395083.

[00027] Os precursores a serem desalcoholizados são obtidos misturando cloreto de magnésio e álcool na presença de um hidrocarboneto inerte imiscível com o aduto, operando sob condições de agitação na temperatura de fusão do aduto (100 a 130°C). Depois, a emulsão é rapidamente extinta, causando assim a solidificação do aduto na forma de partículas esféricas. Os métodos representativos de preparação desses adutos esféricos são relatados, por exemplo, nas USP 4.469.648, USP 4.399.054, e WO 98/44009. Outro método utilizável de esferização é o esfriamento por borriço descrito, por exemplo, nas USP 5.100.849 e 4.829.034.

[00028] Na etapa de reação entre o composto de titânio e o precursor  $MgCl_2 \cdot mR_3IOH$ , a razão molar Ti/Mg é estequiométrica ou mais alta; preferivelmente esta razão é mais alta do que 3. Ainda mais preferivelmente um grande excesso do composto de titânio é usado. Os compostos de titânio preferido são tetra-haletos de titânio, em particular o  $TiCl_4$ . A reação com o composto de Ti pode ser executada suspendendo o aduto em  $TiCl_4$  frio (geralmente 0°C); a mistura é aquecida até 80-140°C e mantida nessa temperatura por 0,5 a 8 horas preferivelmente por 0,5 a 3 horas. O excesso do composto de titânio pode ser separado em altas temperaturas por filtração ou sedimentação e sifonagem.

[00029] Também a distribuição de tamanho de partícula é estreita sendo o SPAN das partículas de catalisador compreendido entre 0,7 e 1,3 preferivelmente de 0,8 a 1,2. O SPAN é definido como o valor da razão  $(P_{90} - P_{10}) / P_{50}$ , em que  $P_{90}$  é o valor do diâmetro de tal modo que 90% do volume total de partículas tenha um diâmetro mais baixo

do que aquele valor; P10 é o valor do diâmetro de tal modo que 10% do volume total de partículas tenha um diâmetro mais baixo do que aquele valor e P50 é o valor do diâmetro de tal modo que 50 % do volume total de partículas tenha um diâmetro mais baixo do que aquele valor.

[00030] De acordo com outro método preferido o componente de catalisador (A) pode ser obtido por um processo compreendendo (a) a desalcoholização térmica de adutos  $MgCl_2 \cdot pEtOH$  até a formação de adutos em que o teor de álcool esteja reduzido a valores mais baixos do que 2 e preferivelmente compreendido entre 0,5 e 1,5 mol por mol de dióxido de magnésio, (b) o tratamento do dito aduto termicamente desalcoholizado com reagentes químicos capazes da reação com os grupos OH do álcool desalcoholizando ainda mais o aduto até o teor ser reduzido a valores que são geralmente mais baixos do que 0,5 mol e (c) a reação do dito aduto quimicamente desalcoholizado com um composto de Ti de acordo com a fórmula  $Ti(OR)_{II} n-yXy$ , onde X, RII, e y têm as mesmas significações descritas acima e n pode ser de 0 a 4. Os adutos também podem ser desalcoholizados até um ponto muito maior, reduzindo o teor de álcool abaixo de valores mais baixos do que 0,05 mol.

[00031] O tratamento com os agentes químicos desalcoholizantes é realizado pelo uso de uma quantidade de tal agente que seja grande o bastante para reagir com os grupos OH presentes no álcool contido no aduto. Preferivelmente, o tratamento é realizado usando um leve excesso do dito agente, que é depois removido antes da reação do composto de titânio com o suporte assim obtido.

[00032] No caso em que a desalcoholização química do aduto  $MgCl_2 \cdot pROH$  é realizada pelo uso de agentes possuindo atividade redutora, por exemplo, um composto de Al-alquila, tal como Al-trietila, o composto assim obtido, antes da reação com o composto de titânio, pode ser tratado com um agente de desativação, por exemplo,  $O_2$ , para

desativar o Al-trietila possivelmente presente evitando assim a redução do composto de titânio.

[00033] O tratamento com agentes de desativação é evitado quando se deseja que pelo menos parcialmente se reduza o composto de titânio. Se, por outro lado, se desejar reduzir o composto de titânio até uma extensão muito grande, o processo de preparar o componente de catalisador pode compreender vantajosamente o uso de agentes de redução.

[00034] Na etapa (c) da reação, o composto de titânio é preferivelmente usado em excesso em relação ao composto de magnésio que deriva da etapa (b). Quando é usado um composto de titânio em que  $n$  é 4, o catalisador também necessita ser tratado com um composto possuindo capacidade de halogenação para formar nos compostos de catalisador de titânio possuindo pelo menos uma ligação Ti-halogênio. Tais compostos são comuns na técnica e são representados, por exemplo, por  $\text{SiCl}_4$ , compostos de hidrocarbonetos halogenados, compostos de alquila alumínio halogenados.

[00035] O componente de catalisador (B) da presente invenção é selecionado de compostos de Al-alquila possivelmente halogenados. Particularmente, é selecionado de compostos de Al-trialquila, por exemplo, Al-trimetila, Al-trietila, Al-tri-n-butila, Al-tri-isobutila são preferidos. A razão de Al/Ti é maior do que 1 e é geralmente compreendida entre 5 e 800.

[00036] Os componentes supracitados (A) - (B) podem ser alimentados separadamente no reator onde, sob as condições de polimerização podem expor suas atividades. Pode ser vantajoso executar um pré-contato dos componentes acima, opcionalmente na presença de uma pequena quantidade de olefinas, durante um período do tempo variando de 0,1 a 120 minutos preferivelmente variando de 1 a 60 minutos. O pré-contato pode ser realizado em um diluente líquido

em uma temperatura variando de 0 a 90°C preferivelmente variando de 20 a 70°C.

[00037] O sistema de catalisador assim formado pode ser usado diretamente no processo de polimerização da presente invenção ou, alternativamente, pode ser pré-polimerizado anteriormente.

[00038] Como explicado, o processo da presente invenção para preparação de polietileno de larga distribuição de peso molecular compreende pelo menos duas etapas de polimerização executadas sob diferentes quantidades do regulador de peso molecular. Como mencionado, o processo pode ser realizado em um reator de tanque agitado contínuo ou em reator loop completo líquido. Independentemente da técnica de processo, o hidrogênio é o regulador de peso molecular preferido.

[00039] Quando se utilizam reatores loop completo líquido, o diluente da pasta fluida de hidrocarboneto é preferivelmente o isobutano, mas também outros diluentes hidrocarbonetos conhecidos nesta técnica, como hexano, heptano ou misturas dos mesmos. Neste sentido, é preferível que o presente processo seja realizado conforme o processo da EP 0649860, tal como descrito acima. Preferivelmente uma concentração baixa de hidrogênio é mantida no primeiro reator, por exemplo, entre 0 e 0,1% por volume, e uma alta concentração de hidrogênio no segundo reator, por exemplo, entre 0,5 e 2,4% por volume.

[00040] Preferivelmente, a pressão de reator varia de 3000 a 5500 kPa (30 a 55 bar), mais preferivelmente de 4000 a 5000 kPa (40 a 50 bar). A pressão de reator até certo ponto controla a quantidade de pasta fluida que é retirada do reator. Uma modalidade de um processo de reator loop duplo é resumida abaixo. O processo é um processo contínuo. O etileno é polimerizado em isobutano na presença de um comonômero, por exemplo, hexeno-1, hidrogênio, catalisador, agente

de ativação e agente antifuligem. A pasta fluida é colocada em circulação por uma bomba no reator que essencialmente consiste em seções de tubo revestidos verticais conectados por joelhos. O calor da polimerização é removido por uma camisa de água fria. O polietileno é retirado do reator juntamente com algum diluente através do ramal de decantação e válvulas de descarga descontínuas. Somente uma pequena fração é retirada do fluxo corrente total. É movido para uma seção de desgaseificação de polímero na qual o teor de sólidos é aumentado.

[00041] Quando se usam reatores de tanque agitado contínuos, o processo de polimerização é preferivelmente realizado com a concentração de hidrogênio mais alta sendo ajustada no primeiro reator. Nos reatores subseqüentes, adicionais, a concentração de hidrogênio é preferivelmente gradualmente reduzida, de modo que a concentração de hidrogênio usada no terceiro reator é mais baixa do que a concentração de hidrogênio usada no segundo reator. O meio de suspensão é tipicamente um hidrocarboneto saturado que é líquido nas condições de polimerização. Preferivelmente, quando do uso de três reatores, no segundo reator e no terceiro reator uma concentração de comonômero predeterminada é usada, preferivelmente aumentando do segundo reator para o terceiro reator. Como afirmado acima, nos processos onde uma fração de copolímero de etileno é preparada, preferivelmente no segundo reator e no terceiro reator, o etileno é assim usado como monômero e uma olefina possuindo de 4 a 8 átomos de carbono é preferivelmente usada como comonômero.

[00042] A distribuição de massa molecular da composição de moldagem de polietileno da presente invenção pode ser trimodal. Deste modo, é possível obter a supracitada combinação vantajosa de propriedades sem complicar excessivamente o processo de produção fornecendo três reatores em série e assim vantajosamente contendo as

dimensões da planta. Deste modo, para preparar uma composição de moldagem de polietileno trimodal, a polimerização de etileno é preferivelmente executada em um processo em pasta fluida contínuo realizado em três reatores conectados em série, em que preferivelmente diferentes condições de reação são respectivamente estabelecidas nos três reatores. Conseqüentemente, no primeiro reator, os componentes de catalisador (A) e (B) são preferivelmente alimentados em conjunto com o meio de suspensão, etileno e hidrogênio. Preferivelmente, nenhum comonômero é introduzido no primeiro reator. A suspensão do primeiro reator é depois transferida para um segundo reator em que etileno, hidrogênio e preferivelmente também uma quantidade predeterminada do comonômero, por exemplo, 1-buteno, são acrescentados. A quantidade de hidrogênio alimentada no segundo reator é preferivelmente reduzida em comparação com a quantidade de hidrogênio alimentada no primeiro reator. A suspensão do segundo reator é transferida para o terceiro reator. No terceiro reator, etileno, hidrogênio e, preferivelmente, um comonômero de quantidade predeterminada, por exemplo, 1-buteno, preferivelmente em uma quantidade mais alta do que a quantidade do comonômero usada no segundo reator, são acrescentados. A quantidade de hidrogênio no terceiro reator é reduzida em comparação com a quantidade de hidrogênio no segundo reator. Da suspensão de polímero deixando o terceiro reator o meio de suspensão é separado e o pó de polímero resultante é seco e depois preferivelmente peletizado.

[00043] O polietileno é obtido pela polimerização dos monômeros, preferivelmente em temperaturas variando de 70 a 90°C, preferivelmente de 80 a 90°C, em uma pressão preferida variando de 200 a 2000 kPa (2 a 20 bar), preferivelmente de 200 a 1000 kPa (2 a 10 bar).

[00044] Como já mencionado, os catalisadores da presente invenção

são capazes de combinar a alta atividade com a capacidade de produzir uma quantidade baixa de gel no polímero de etileno com larga distribuição molecular e boas propriedades mecânicas evidenciadas pela boa estabilidade de bolha. Particularmente, os copolímeros de etileno produzidos com o processo da presente invenção tem um índice de fusão F/P mais alto do que 28 e especialmente mais alto do que 30. A versatilidade do catalisador permite a obtenção destas propriedades tanto na técnica de CSTR como na técnica de reator loop completo.

[00045] Dependendo do peso molecular final do copolímero de etileno de larga distribuição de peso molecular pode ser usado para diversas aplicações tal como extrusão (filmes, tubos) ou moldagem por injeção para produzir moldes injetados, preferivelmente partes rotativamente simétricas, partes acabadas, por exemplo, fechamentos para partes plásticas moldadas por sopro ou garrafas.

[00046] Os seguintes exemplos são dados para descrever também a presente invenção de uma maneira não restritiva.

#### CARATERIZAÇÃO

[00047] As propriedades são determinadas de acordo com os seguintes métodos:

[00048] densidade: medida a 23°C conforme a ISO 1183, em [g/cm<sup>3</sup>];

[00049] As propriedades são determinadas de acordo com os seguintes métodos:

- Porosidade e área superficial com nitrogênio: são determinados de acordo com o método B.E.T. (aparelho usado SORPTOMATIC 1900 da Carlo Erba).

- Porosidade e área superficial com mercúrio:

[00050] A medida é executada usando um "Porosímetro série 2000" da Carlo Erba.

[00051] A porosidade é determinada pela absorção de mercúrio sob

pressão. Para esta determinação é usado um dilatômetro calibrado (diâmetro 3 mm) CD3 (Carlo Erba) conectado a um reservatório de mercúrio e a uma bomba de alto vácuo 1 Pa ( $1 \cdot 10^{-2}$  mbar). Uma quantidade pesada da amostra é colocada no dilatômetro. O aparelho é depois colocado sob alto vácuo ( $< 0,1$  mm de Hg) e é mantido nestas condições durante 20 minutos. O dilatômetro é depois conectado ao reservatório de mercúrio e o mercúrio é deixado fluir lentamente até que atinja o nível marcado no dilatômetro em uma altura de 10 cm. A válvula que conecta o dilatômetro à bomba de vácuo é fechada e depois a pressão de mercúrio é gradualmente aumentada com o nitrogênio até  $140 \text{ kg/cm}^2$ . Sob o efeito da pressão, o mercúrio entra nos poros e o nível baixa de acordo com a porosidade do material.

[00052] A porosidade ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), tanto total como a devida a poros de até  $1 \text{ }\mu\text{m}$ , a curva de distribuição de poro, e o tamanho de poro médio são diretamente calculados da curva de distribuição de poro integrante que é uma função da redução do volume do mercúrio e dos valores de pressão aplicados (todos estes dados são fornecidos e elaborados pelo porosímetro associado ao computador que é equipado com um programa "MILESTONE 200/2.04" da C. Erba.

- Índice de fluxo de MIF: ASTM-D 1238 condição F
- Índice de fluxo MIP: ASTM-D 1238 condição P
- Densidade de volume: DIN-53194

### EXEMPLO 1

#### Preparação do componente sólido (A)

[00053] Preparação do aduto  $\text{MgCl}_2\text{-EtOH}$  esférico.

[00054] Um cloreto de magnésio e o aduto de álcool contendo aproximadamente 3 mols de álcool possuindo uma forma esférica e um tamanho médio de aproximadamente  $12 \text{ }\mu\text{m}$  foram preparados depois do método descrito no exemplo 2 da USP 4.399.054.

[00055] O suporte esférico, preparado de acordo com o método geral

sofreu um tratamento térmico, sob corrente de N<sub>2</sub>, sob uma faixa de variação de temperatura de 50-150°C até que as partículas esféricas possuindo um teor de etanol residual de aproximadamente 25% (1,1 mol de etanol para cada mol de MgCl<sub>2</sub>) fossem obtidas.

[00056] Em um frasco redondo de quatro pescoços de 2L, purgado com o nitrogênio, 1L de TiCl<sub>4</sub> foi introduzido a 0°C. Depois, na mesma temperatura, 70 g de um aduto MgCl<sub>2</sub>/EtOH esférico contendo 25% em peso de etanol e preparado como descrito acima foram acrescentados sob agitação. A temperatura foi elevada a 140°C em 2 h e mantida por 60 minutos. Depois, a agitação foi descontinuada, o produto sólido foi deixado decantar e o líquido sobrenadante foi extraído com sifão. O resíduo sólido foi depois lavado uma vez com heptano a 80°C e cinco vezes com hexano a 25°C e seco sob o vácuo a 30°C e analisado.

[00057] A porosidade de Hg foi de 0,574 cm<sup>3</sup>/g, com um raio de poro médio de 0,1546 μm enquanto a área superficial foi de 65 m<sup>2</sup>/g.

#### Polimerização do Etileno

[00058] A polimerização de etileno foi executada em um processo contínuo em três reatores continuamente agitados conectados em série. O catalisador preparado como descrito acima, foi alimentado no primeiro reator em uma quantidade de 14,3 mmol/h, em conjunto com hexano suficiente como meio de suspensão, trietilalumínio como cocatalisador, etileno e hidrogênio. A quantidade de etileno e a quantidade de hidrogênio foram estabelecidas para que a razão H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> fosse 3,78. A polimerização no primeiro reator foi executada em uma temperatura de 84°C. A suspensão do primeiro reator foi depois transferida para um segundo reator em que a razão H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> foi 0,13 e também foram introduzidos 450 g/h de 1-buteno que foi acrescentado via o material dissolvido no meio de suspensão recirculado. A polimerização no segundo reator foi executada em uma temperatura de 85°C. A suspensão do segundo reator foi transferida via uma despressurização

intermediária adicional de H<sub>2</sub>, por meio da qual no terceiro reator a razão H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> foi de 0,001. Também no terceiro reator uma quantidade de 3.700 g/h de 1-buteno foi introduzida. A polimerização no terceiro reator foi executada em uma temperatura de 85°C. O meio de suspensão foi separado da suspensão de polímero deixando o terceiro reator e o pó de polímero restante foi seco e peletizado. Os resultados da polimerização são relatados na tabela 1.

#### Exemplo Comparativo 1.

[00059] A polimerização foi executada como descrito no exemplo 1 com a única diferença que o componente de catalisador (A) foi um catalisador granular possuindo uma área de superfície de BET de 322 m<sup>2</sup>/g. Os resultados da polimerização são relatados na tabela 1.

#### Exemplo 2 - Polimerização em um processo em pasta fluida de *loop duplo*.

[00060] O catalisador preparado como descrito no exemplo 1 foi testado em uma planta de polimerização que funciona na fase de pasta fluida. O processo ajustado consistiu de dois reatores *loop* conectados em série.

[00061] O isobutano foi usado como o hidrocarboneto diluente da polimerização, enquanto o etileno, 1-hexeno, hidrogênio, e alquila alumínio (tri-isobutilalumínio) e o catalisador acima foram continuamente introduzidos no primeiro reator *loop*. Neste primeiro estágio um copolímero foi formado, depois a mistura foi continuamente retirada do primeiro reator e introduzida no segundo *loop*, onde também o etileno e o hidrogênio foram alimentados, e a polimerização foi executada no mesmo para formar o produto final desejado.

[00062] A suspensão foi continuamente retirada do segundo reator e submetida a uma redução final da pressão e ao esgotamento com vapor, para evaporar os reagentes e o solvente. A composição foi recuperada na forma de um pó que foi submetido à secagem adicional.

As condições específicas de polimerização estão especificadas na tabela 2.

[00063] A resina obtida na presente modalidade resultou como particularmente útil para aplicações de filme.

**TABELA 1**

Ex.	Atividade (kg/g)	Densidade Volumétrica (kg/l)	MIP	MIF/MIP	Estabilidade de Bolha	Gel
1	12,5	0,37	0,31	31	excelente	baixa quantidade
Comp. 1	14	0,34	0,25	25	baixa	média quantidade

**Tabela 1**

Reator nº1 (nota: H2 e C6 para combinar IV e Densidade efetiva)						
T (°C)	C <sub>2</sub> <sup>-</sup> (kg/h)	Densidade efetiva (g/cc)	AIR3 (tipo)	Catalisador Desgaste (g/g)	PE ltern. Viscosidade (dL/g)	HMW parte (% em peso)
75	5,0	0,938	Tiba	10,400	5,9	52,0

Reator nº 2 (nota: H <sub>2</sub> para combinar IV)						
T (°C)	C <sub>2</sub> <sup>-</sup> (kg/h)	C <sub>6</sub> <sup>-</sup> (g/h)	Densidade efetiva (g/cc)	Catalisador Desgaste (g/g)	PE ltern. Viscosidade (dL/g)	HMW parte (% em peso)
95	5,2	ausente	0,9474	20,000	3,4	48,0

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo em pasta fluida para preparar um polímero de etileno apresentando uma razão de fluxo fundido F/P, que é a razão dentre o valor de índice de derretimento medido de acordo com a condição "F" da ASTM 1238 e o valor do índice de derretimento medido de acordo com a condição "P" da ASTM 1238, maior do que 25, caracterizado pelo fato de que é realizado em dois ou mais estágios de polimerização a temperaturas na faixa de 60 a 120°C, em que pelo menos dois dos referidos dois ou mais estágios de polimerização são realizados sob concentração diferente de um regulador de peso molecular,

o referido processo sendo realizado na presença de um sistema de catalisador sólido compreendendo o produto obtido contatando

(A) um componente de catalisador sólido compreendendo Ti, Mg, halogênio, sendo em partículas apresentando a morfologia esférica em que a razão entre o maior eixo e o menor eixo é igual a ou menor do que 1,5 e o diâmetro médio compreendido entre 8 e 25  $\mu\text{m}$  e apresentando uma porosidade ( $P_F$ ), medida pelo método de mercúrio e devida a poros com o raio igual a, ou mais baixo do que, 1  $\mu\text{m}$ , de pelo menos 0,3  $\text{cm}^3/\text{g}$ , e uma área superficial determinada pelo método BET na faixa variando de 30 a 80  $\text{m}^2/\text{g}$ , e

(B) de um composto de organoalumínio.

2. Processo em pasta fluida de acordo com reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a porosidade ( $P_F$ ) do componente catalisador (A) é maior do que 0,4  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

3. Processo em pasta fluida de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a porosidade ( $P_F$ ) do componente catalisador (A) varia de 0,4 a 1  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

4. Processo em pasta fluida de acordo com reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o valor de raio de poro médio do

componente catalisador (A) para uma porosidade devida a poros de até  $1\mu\text{m}$  é maior do que  $0,06\mu\text{m}$ .

5. Processo em pasta fluida de acordo com reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser realizado em dois ou mais reatores de tanque agitado contínuos.

6. Processo em pasta fluida de acordo com reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser realizado em dois reatores *loop* completo líquido.

7. Processo em pasta fluida de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de ser realizado em três reatores de tanque agitado contínuos conectados em série possuindo concentração decrescente de regulador de peso molecular.

8. Processo em pasta fluida de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que hidrogênio é o regulador de peso molecular.