

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

(11) PI0205612-7 B1

(22) Data de Depósito: 10/06/2002
(45) Data da Concessão: 06/09/2011
(RPI 2122)



(51) Int.Cl.:
C08F 4/651
C08F 110/06
C07C 43/10
C07C 43/115
C07C 43/12

(54) Título: COMPONENTE CATALÍTICO SÓLIDO, CATALISADOR E PROCESSO PARA A (CO)POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS.

(30) Prioridade Unionista: 13/06/2001 EP 01202290.1

(73) Titular(es): Basell Poliolefine Italia S.P.A., Basell Poliolefine Italia S.r.l.

(72) Inventor(es): Giampiero Morini, Giulio Balbontin, Jan Dirk Van Loon, Ronald R. Andrea

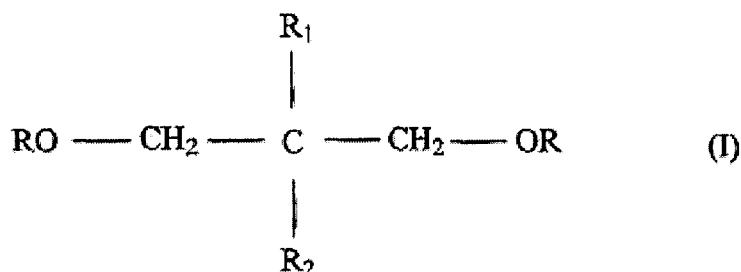
Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COMPONENTE CATALÍTICO SÓLIDO, CATALISADOR E PROCESSO PARA A (CO)POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS".

Refere-se o presente invento a componentes sólidos de catalisadores para a (co)polimerização de olefinas e aos catalisadores obtidos a partir deles. Em particular, o presente invento se refere a componentes de catalisadores Ziegler-Natta adequados para a (co)polimerização de propileno e compreendendo Ti, Mg, halogênio e um composto doador de elétrons específico. Os catalisadores que incluem compostos de titânio suportados em haletos de magnésio são bem conhecidos do estado da técnica. Catalisadores deste tipo são descritos na patente US 4 298 718.

Ditos catalisadores compreendem tetrahaletos de titânio suportados em haletos de magnésio. Embora os catalisadores tenham uma alta atividade na polimerização de α-olefinas como propileno, eles não são muito estereoespecíficos. Foram feitos aperfeiçoamentos na estereoespecificidade pela adição de compostos doadores de elétrons ao componente catalítico sólido. Foram feitos aperfeiçoamentos substanciais usando, em adição ao doador de elétrons presente no componente sólido, um doador de elétrons adicionado ao componente cocatalisador alquil-Al (patente US 4 107 414). O catalisador modificado desta maneira, embora seja altamente estereoespecífico (índice isotático de cerca de 94 a 95%), ainda não mostra níveis suficientemente altos de atividade. Aperfeiçoamentos significativos na atividade e na estereoespecificidade foram obtidos preparando-se o componente catalítico sólido de acordo com a técnica descrita na patente US 4 226 741. Altos níveis de desempenho na atividade catalítica, bem como na estereoespecificidade, foram obtidos com os catalisadores descritos na patente europeia 045977. Ditos catalisadores têm como componente catalítico sólido, um haleto de magnésio no qual é suportado um haleto de titânio, preferencialmente $TiCl_4$, e um composto doador de elétrons, escolhido dentre classes específicas de ésteres de ácido carboxílico e, como componente cocatalisador, um sistema formado por um composto alquil-Al e um composto de silício contendo pelo menos uma ligação Si-OR (R sendo um radical hidrocarboneto). Não obstante os resultados descritos acima, as pesquisas continuaram com a finalidade de modificar e/ou aperfeiçoar o desempenho dos catalisadores mencionados. A patente europeia 0361494 descreve componentes catalíticos sólidos para a polimerização de olefinas compreendendo, como composto doador de elétrons interno, um éter contendo dois ou mais grupos éter e tendo características reativas específicas com o cloreto de magnésio anidro e o $TiCl_4$. Os catalisadores obtidos a partir da reação de ditos componentes catalíticos com um composto alquil-Al exibem uma atividade e estereoespecificidade tão altas na polimerização de olefinas que pode ser evitado o uso de um doador externo de elétrons.

Devido ao fato do campo da polimerização de olefinas ser altamente competitivo, está claro que sempre se sente a necessidade de melhorar os desempenhos com relação ao que já é conhecido do estado da técnica. Agora, os

inventores surpreendentemente encontraram novos componentes catalíticos tendo tais características aperfeiçoadas. De fato, foi descoberto que os catalisadores obtidos usando-se como compostos doadores de elétrons internos os 1,3-diéteres de fórmula (I):



em que R é um grupo alquila C₁-C₁₀, R₁ é um grupo alquila primária linear ou ramificado contendo pelo menos 3 átomos de carbono, e opcionalmente contendo um heteroátomo, e R₂ é uma cicloalquila ou alquila secundária diferente de i-propila e opcionalmente contendo um heteroátomo, exibem, na (co)polimerização de olefinas, um balanço excelente de atividade e estereoespecificidade que não pode ser alcançado com os éteres conhecidos do estado da técnica.

O presente invento provê um componente catalítico sólido para a (co)polimerização de olefinas CH₂=CHR, em que R é hidrogênio ou um radical hidrocarbila com de 1 a 12 átomos de carbono, compreendendo Mg, Ti, halogênio e os 1,3-diéteres de fórmula (I). São particularmente preferidos os componentes catalíticos sólidos compreendendo um composto de titânio, contendo pelo menos uma ligação Ti-halogênio, e um composto doador de elétrons interno escolhido a partir dos 1,3-diéteres mencionados acima, suportados num haleto de magnésio. Em uma outra forma preferida de realização dos ditos componentes catalíticos sólidos, o haleto de Mg está na forma ativa. A forma ativa dos haletos de magnésio presentes nos componentes catalíticos do presente invento é reconhecível pelo fato que no espectro de raios-X do componente catalítico, a reflexão de maior intensidade que aparece no espectro dos haletos de magnésio não ativados (tendo uma área superficial menor que 3 m²/g) já não está presente, mas em seu lugar há um halo com posição da intensidade máxima deslocada com respeito à posição da reflexão de maior intensidade, ou pelo fato que a reflexão de maior intensidade apresenta uma largura de meio-pico pelo menos 30% maior que aquela da reflexão correspondente do haleto de Mg não ativado. As formas mais ativas são aquelas em que o halo aparece no espectro de raios-X do componente catalítico sólido. Dentre os haletos de magnésio, o cloreto é o composto preferido. No caso das formas mais ativas de cloreto de magnésio, o halo aparece no lugar da reflexão que no espectro do cloreto de magnésio não ativado está situado na distância interplanar de 2,56 Å. Nos 1,3-diéteres de fórmula (I), R é preferencialmente um grupo metila, R₁ é preferencialmente um radical alquila primária linear ou ramificado C₄-C₇, opcionalmente

contendo um heteroátomo, e R_2 é preferencialmente uma cicloalquila ou um radical $(R_3)_2\text{-CH-}$, em que os grupos R_3 , iguais ou diferentes, são radicais alquila lineares $C_1\text{-}C_{10}$, desde que não sejam ao mesmo tempo CH_3 ; ditos grupos R_3 podem opcionalmente conter um heteroátomo escolhido dentre os halogênios, em particular F. São particularmente preferidos os grupos R_2 escolhidos dentre radicais alquila secundária $C_3\text{-}C_5$ ou cicloalquila $C_5\text{-}C_7$. R_1 é preferencialmente escolhido dentre o grupo que consiste de n-butila, n-pentila, n-hexila, n-heptila, i-butila e i-pentila, R_2 é preferencialmente escolhido dentre o grupo que consiste de sec-butila, 3-pentila, (1-trifluorometil)etila, ciclopentila, ciclohexila e cicloheptila.

Exemplos de 1,3-diéteres que estão incluídos na fórmula (I) acima são: 2-n-propil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-(3-pentil)-1,3-dimetoxipropano, 2-n-pentil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-cicloheptil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-pentil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-pentil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-heptil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-butil-2-(3-pentil)-1,3-dimetoxipropano, 2-i-butil-2-cicloheptil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-pentil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-butil-2-(1-trifluorometil)etil-1,3-dimetoxipropano.

Os 1,3-diéteres particularmente preferidos são: 2-n-butil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-(3-pentil)-1,3-dimetoxipropano, 2-n-pentil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-pentil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-hexil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-heptil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-butil-2-cicloheptil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-pentil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-butil-2-(1-trifluorometil)etil-1,3-dimetoxipropano.

Os 1,3-diéteres do presente invento podem ser preparados de acordo com os métodos descritos no pedido de patente europeia 0361493. Ditos diéteres, usados na preparação de catalisadores Ziegler-Natta, são geralmente sintetizados pela reação de agentes alquilantes com os dióis correspondentes aos diéteres acima. Uma via de síntese de ditos dióis consiste na redução dos malonatos correspondentes.

A preparação dos componentes catalíticos sólidos pode ser executada usando-se vários métodos.

Por exemplo, o haleto de magnésio (preferencialmente usado numa forma contendo menos de 1% de água), o composto de titânio e o composto doador de elétrons são moídos juntos sob condições que causem a ativação do dicloreto de magnésio; o produto moído é então levado a reagir uma ou mais vezes com TiCl_4 em excesso, opcionalmente na presença de um doador de elétrons, a uma temperatura

variando de 80 e 135°C, e então é repetidamente lavado com um hidrocarboneto (tal como hexano) até que nenhum íon cloreto possa ser detectado no líquido de lavagem. De acordo com um outro método, o haleto anidro de magnésio é pré-ativado de acordo com métodos conhecidos e então reagido com um excesso de $TiCl_4$ contendo o componente doador de elétrons e opcionalmente um solvente alifático, cicloalifático, aromático ou hidrocarboneto clorado (por exemplo hexano, heptano, ciclohexano, tolueno, etilbenzeno, clorobenzeno, dicloroetano). Neste caso também a operação ocorre a uma temperatura de entre 80 e 135°C. A reação com $TiCl_4$, na presença ou ausência de um doador de elétrons, é opcionalmente repetido e o sólido é lavado com hexano a fim de eliminar o $TiCl_4$ não reagido.

Um outro método compreende a reação entre alcoolatos de magnésio ou cloroalcoolatos (em particular cloroalcoolatos preparados de acordo com a patente US 4 220 554) e um excesso de $TiCl_4$ na presença dos compostos doadores de elétrons a uma temperatura de cerca de 80 a 120°C.

De acordo com um método preferido, um aduto $MgCl_2\ nROH$ (particularmente na forma de partículas esferoidais), em que n é um número geralmente de 1 a 6, e ROH é um álcool, preferencialmente etanol, é reagido com um excesso de $TiCl_4$ contendo o composto doador de elétrons e opcionalmente um dos solventes hidrocarbonetos mencionados acima. A temperatura de reação inicialmente é de 0 a 25°C e então é aumentada para de 80 a 135°C. Então o sólido é reagido mais uma vez com $TiCl_4$ na presença ou ausência do doador de elétrons, separado e lavado com um hidrocarboneto até que nenhum íon cloreto possa ser detectado no líquido de lavagem. De acordo com um outro método, alcoolatos de magnésio e cloroalcoolatos (os cloroalcoolatos podem ser preparados particularmente como descrito na patente US 4 220 554) são reagidos com $TiCl_4$ em excesso contendo o composto doador de elétrons, operando sob as mesmas condições de reação já descritas. De acordo com um outro método, complexos de haletos de magnésio com alcoolatos de titânio (um exemplo típico é o complexo $MgCl_2\ 2Ti(OC_4H_9)_4$) são reagidos, numa solução de hidrocarboneto, com $TiCl_4$ em excesso contendo o composto doador de elétrons; o produto sólido separado é reagido novamente com um excesso de $TiCl_4$ na presença ou ausência de um doador de elétrons, e então é separado e lavado com hexano. A reação com $TiCl_4$ é executada a uma temperatura variando de 80 a 130°C. De acordo com uma variante do último método, o complexo de $MgCl_2$ e alcoolato de titânio é reagido em solução de hidrocarboneto com polihidrosiloxano; o produto sólido separado é reagido a 50°C com tetracloreto de silício contendo o composto doador de elétrons; o sólido é então reagido com $TiCl_4$ em excesso, na presença ou ausência de doador de elétrons, operando-se a 80-130°C.

Independentemente do método de preparação específico,

após a última reação com $TiCl_4$ na presença do composto doador de elétrons, é preferível separar o sólido obtido (por filtração, por exemplo) e reagi-lo com um excesso de $TiCl_4$ em temperaturas variando de 80 a 135°C, antes de lavá-lo com o solvente hidrocarboneto.

Finalmente, é possível reagir $TiCl_4$ em excesso e contendo o composto doador de elétrons com resinas porosas tais como estireno-divinilbenzeno parcialmente reticulado na forma de partículas esféricas, ou óxidos inorgânicos porosos tais como sílica e alumina, impregnados com soluções de compostos de magnésio ou complexos solúveis em solventes orgânicos. As resinas porosas que podem ser usadas são descritas no pedido de patente europeia 0344755. A reação com $TiCl_4$ é executada a 80-100°C. Após separar o excesso de $TiCl_4$, a reação é repetida e o sólido é então lavado com hidrocarboneto. A razão molar $MgCl_2$ /doador de elétrons usada nas reações indicadas acima geralmente varia de 2:1 a 30:1, preferencialmente de 4:1 a 12:1. O composto doador de elétrons é fixado no haleto de magnésio numa quantidade variando geralmente de 1 a 25% molar com respeito ao $MgCl_2$. Em particular, os 1,3-diéteres de fórmula (I) estão presentes no componente catalítico numa quantidade geralmente variando de 5 a 30% em peso, preferencialmente de 8 a 25% em peso. Nos componentes catalíticos sólidos, a razão molar Mg/Ti é geralmente de 30:1 a 3:1; nos componentes suportados em resinas ou em óxidos inorgânicos, a razão pode ser diferente e freqüentemente varia de 20:1 a 2:1. Os compostos de titânio que podem ser usados para a preparação dos componentes catalíticos são os haletos ou os compostos de fórmula $TiX_n(OR^4)_{4-n}$, em que $0 < n \leq 3$, X é halogênio, preferencialmente cloro, e R é um grupo hidrocarboneto C_1-C_{10} . O tetracloreto de titânio é o composto preferido. Resultados satisfatórios também podem ser obtidos com os trihaletos, particularmente $TiCl_3$ HR, $TiCl_3$ ARA, e com os haloalcoolatos tais como $TiCl_3 OR$, em que R é um radical hidrocarboneto. Os componentes catalíticos sólidos do presente invento formam, pela reação com os compostos alquil-Al, catalisadores que podem ser usados na (co)polimerização de olefinas $CH_2=CHR$, em que R tem o significado dado acima. Portanto, o presente invento provê um catalisador para a (co)polimerização de olefinas compreendendo o produto da reação de:

- a) um componente catalítico como definido acima;
 - b) um composto alquil-Al e opcionalmente
 - c) um composto doador de elétrons.

Os compostos alquil-Al compreendem os trialquil-Al tais como trietil-Al, triisobutil-Al, tri-n-butil-Al, trioctil-Al e halatos de alquil-Al, tais como AlEt_3Cl e $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$. Também podem ser usados compostos alquil-Al lineares ou cílicos contendo um ou mais átomos de Al ligados a um outro com átomos de O, N ou S.

O composto alquil-Al é usado em razões Al/Ti variando

geralmente de 1 a 1000.

Os compostos trialquila também podem ser usados em misturas com haletos de alquil-Al tais como AlEt₂Cl e AlEt_{3/2}Cl_{3/2}. A polimerização das olefinas é executada de acordo com métodos conhecidos, operando-se em fase líquida constituída por um ou mais monômeros, ou por uma solução de um ou mais monômeros num solvente hidrocarboneto alifático ou aromático, ou em fase gasosa, ou também pela combinação de estágios de polimerização em fase líquida e em fase gasosa. A temperatura de (co)polimerização é usualmente de 0 a 150°C; particularmente de 60 a 100°C. A operação ocorre na pressão atmosférica ou maior. Os catalisadores podem ser 5 precontactados com pequenas quantidades de olefinas (prepolimerização). A prepolymerização melhora o desempenho dos catalisadores, bem como a morfologia dos polímeros. A prepolymerização é executada mantendo-se o catalisador em suspensão em 10 um solvente hidrocarboneto (hexano ou heptano, por exemplo), adicionando uma olefina, e operando em temperaturas variando da temperatura ambiente até 60°C, produzindo 15 uma quantidade de polímero geralmente de 0,5 a 50 vezes o peso do catalisador. Ela também pode ser executada em monômero líquido, sob as condições de temperatura indicadas acima, e produzindo quantidades de polímero que podem atingir 1000 g por g de componente catalítico. Como explicado acima, os ditos catalisadores exibem um 20 balanço excelente de atividade e estereoespecificidade na polimerização estereoregular de olefinas mesmo sem o uso de um doador externo. Porém, se desejado, este último pode ser adicionado ao composto alquil-Al e, neste caso, o dito doador externo de elétrons pode ser preferencialmente escolhido dentre o grupo que consiste de compostos 25 de silício contendo pelo menos uma ligação Si-OR (R é um radical hidrocarboneto); 2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 2,6-diisopropilpiperidina; ésteres do ácido carboxílico, tais como etilparatoluato e etilbenzoato, e di- e poliéteres. Preferencialmente, os compostos de silício têm a fórmula R⁵_qSi(OR⁶)_{4-q} em que q é de 1 a 3, o radical ou os radicais R⁵, iguais ou diferentes, são radicais alquila C₁-C₁₂, cicloalquila C₃-C₁₂, arila C₆-C₁₂, alquilarila ou arilalquila C₇-C₁₂, radicais R⁷-N-R⁸, em que R⁷ e R⁸, são iguais ou diferentes e têm o mesmo significado definido acima para R⁵, ou são ligados um ao outro para formar uma 30 estrutura cíclica; os radicais R⁶ são iguais ou diferentes e são radicais alquila C₁-C₆.

Opcionalmente os radicais R⁵ a R⁸ podem conter um ou mais halogênios, em particular Cl e F, como substitutos para os átomos de hidrogênio.

Exemplos de ditos compostos são: (t-butil)₂Si(OCH₃)₂ ; (ciclohexil)₂Si(OCH₃)₂ ; (isopropil)₂Si(OCH₃)₂ ; (isopropil)(metil)Si(OCH₃)₂ ; (n-butil)₂Si(OCH₃)₂ ; (isobutil)₂Si(OCH₃)₂ ; (sec-butil)₂Si(OCH₃)₂ ; (t-butil)(metil)Si(OCH₃)₂ ; (t-amil)(metil)Si(OCH₃)₂ ; (t-hexil)(metil)Si(OCH₃)₂ ; (2-norbornil)(metil)Si(OCH₃)₂ ; (t-butil)(ciclopentil)Si(OCH₃)₂ ; (2-norbornil)(ciclopentil)Si(OCH₃)₂ ; (t-butil)Si(OCH₃)₃ ; (t-butil)Si(OC₂H₅)₃ ; (2-norbornil)Si(OCH₃)₃ ; (2-norbornil)Si(OC₂H₅)₃ ; (t-hexil)Si(OCH₃)₃ ; (t-

hexil)Si(OC₂H₅)₃ ; (t-butil)(2-metilpiperidil)Si(OCH₃)₂ ; (t-butil)(3-metilpiperidil)Si(OCH₃)₂ ; (t-butil)(4-metilpiperidil)Si(OCH₃)₂ ; (t-hexil)(piperidil)Si(OCH₃)₂ ; (t-hexil)(pirrolidinil)Si(OCH₃)₂ ; (metil)(3,3,3-trifluoropropil)Si(OCH₃)₂ ; (isopropil)(3,3,3-trifluoropropil)Si(OCH₃)₂ ; (n-butil)(3,3,3-trifluoropropil)Si(OCH₃)₂ ; (isobutil)(3,3,3-trifluoropropil)Si(OCH₃)₂ ; (sec-butil)(3,3,3-trifluoropropil)Si(OCH₃)₂ ; (t-butil)(3,3,3-trifluoropropil)Si(OCH₃)₂ ; (3,3,3-trifluoropropil)(piperidil)Si(OCH₃)₂ ; (3,3,3-trifluoropropil)(2-metilpiperidil)Si(OCH₃)₂ ; (3,3,3-trifluoropropil)(3-metilpiperidil)Si(OCH₃)₂ ; (3,3,3-trifluoropropil)(4-metilpiperidil)Si(OCH₃)₂ ; (3,3,3-trifluoropropil)₂Si(OCH₃)₂.

A razão molar do composto alquil-Al para o composto doador externo de elétrons é geralmente de 2:1 a 100:1, e preferencialmente de 10:1 a 30:1; dita razão pode ser mais larga, por exemplo, de 0,5:1 a 100:1, durante a fase de polimerização. Os catalisadores encontram uma aplicação particular na (co)polimerização de olefinas CH₂=CHR em que R é hidrogênio ou um radical alquila com 1-6 átomos de carbono ou arila. Em particular, ditos catalisadores são adequadamente usados para a polimerização estereoespecífica de propileno ou sua copolimerização com etileno ou outras α -olefinas, tais como 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. Os seguintes exemplos são dados a fim de ilustrar e não de limitar o presente invento.

A menos que seja indicado de outra forma, as percentagens nos exemplos são expressas em peso.

A taxa de fluxo de fundido (MFR) para o polipropileno foi determinada segundo o padrão ASTM D 1238, condição L. A viscosidade intrínseca [η] foi determinada em tetrahidronaftaleno a 135°C (norma ASTM 2857-70). A fim de determinar a fração insolúvel em xileno a 25°C (X.I.%), 2,5 g de polímero foram dissolvidos sob agitação em 250 mL de xileno a 135°C, e após 20 minutos a solução foi deixada a resfriar até 25°C. Após 30 minutos, o polímero precipitado é filtrado e secado a pressão reduzida e 80°C até que se atinja peso constante.

Síntese dos 1,3-diéteres (I)

Os 1,3-diéteres de fórmula (I) usados no presente invento foram preparados por alquilação de malonatos de dietila (vide J.March em "Advanced Organic Chemistry", IV Ed., 1992, pp 464-468) seguida pela redução dos dióis correspondentes ("ibid" pp 1214) e metilação (vide R.C.Larock em "Comprehensive organic transformations", Ed VCH, 1989, pp 445-472).

Exemplo 1

Em um frasco redondo de 500 mL e quatro gargalos, purgado com nitrogênio, 250 mL de TiCl₄ foram introduzidos a 0°C. Sob agitação, foram adicionados 10,0 g de MgCl₂ 2,8C₂H₅OH microesferoidal (preparado de acordo com o método descrito no ex. 2 da patente US 4 399 054, porém operando a 3.000 rpm em vez

de 10.000) e 7,5 mmol de 2-n-butil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano. A temperatura foi elevada a 100°C e mantida por 120 min. Então, a agitação foi interrompida, o produto sólido foi deixado a decantar e o líquido sobrenadante foi sifonado. Foram adicionados 250 mL de $TiCl_4$ fresco. A mistura foi reagida a 120°C por 60 min e, então, o líquido sobrenadante foi sifonado. O sólido foi lavado seis vezes com hexano anidro (6 x 100 mL) a 60°C. Finalmente, o sólido foi secado sob vácuo e analisado.

O componente catalítico obtido desta forma contém: Ti = 4,6% ; Mg = 15,9% ; 2-n-butil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano = 22,1%. Em uma autoclave de 4 L, previamente purgada com propileno gasoso a 70°C por 1 hora, foram introduzidos à temperatura ambiente e em um fluxo de propileno, 70 mL de n-hexano anidro contendo 7 mmol de trietilalumínio e 4 mg do componente catalítico sólido preparado como descrito acima. A autoclave foi fechada, 1,7 NL de hidrogênio e 1,2 kg de propileno líquido foram introduzidos; o agitador foi posto em movimento e a temperatura foi elevada para 70°C num período de 5 minutos. Após 2 horas a 70°C, a agitação foi interrompida, o monômero não polimerizado foi removido e o conteúdo foi resfriado até a temperatura ambiente.

O rendimento do polímero foi de 103 kg de polipropileno/g de componente catalítico sólido. Dito polipropileno tinha uma fração insolúvel em xileno a 25°C (X.I.) = 96,9%, um índice de fundido (MFR/L) = 5,2 g/10 min. e uma viscosidade intrínseca $[\eta] = 1,7 \text{ dL/g}$.

Exemplos de 2 a 10 e exemplos comparativos de 11 a 13

Foi usado o procedimento do exemplo 1, exceto que foram usados os 1,3-diéteres de fórmula (I) relatados na tabela 1 como os compostos doadores internos de elétrons. Em dita tabela também são mostrados a composição dos componentes catalíticos e os resultados da polimerização.

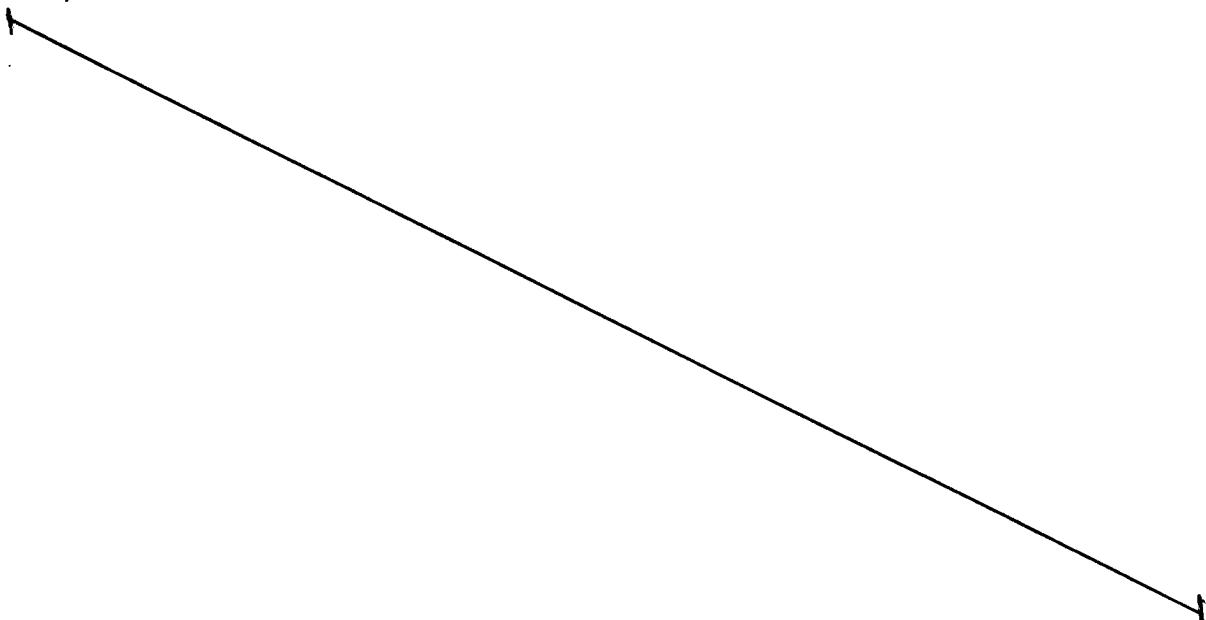
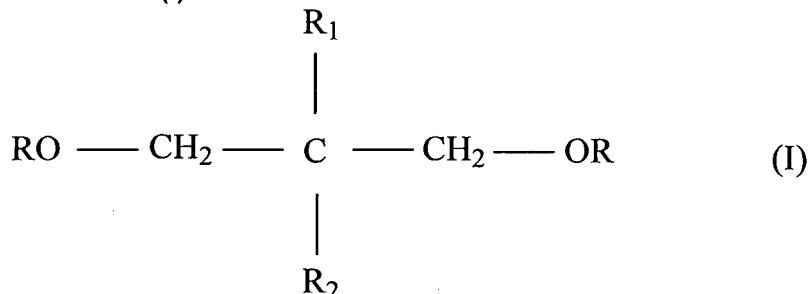


TABELA 1

Ex.	1,3-diéter	Mg (% peso)	Ti (% peso)	éter (% peso)	atividade (kg/g _{cat})	X.I. (% peso)
2	2-n-butil-2-(3-pentil)-1,3-dimetoxipropano	15.2	4.8	22	108	96.9
3	2-n-pentil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano	14.9	4.8	16.5	103	96.9
4	2-n-propil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano	17.6	4.6	17.8	120	97.1
5	2-n-butil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano	16.7	6.6	19.9	108	96.3
6	2-n-pentil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano	14.7	4.8	19.2	95	96.8
7	2-n-hexil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano	18.1	3.9	18.5	104	97.6
8	2-i-butil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano	15.1	4.8	19.6	95	96.3
9	2-i-pentil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano	16.7	4.7	17.9	101	97.2
10	2-i-butil-2-(1-trifluorometil)-etil-1,3-dimetoxipropano	16.3	4.2	15.2	105	96.7
comp. 11	2-i-pentil-2-i-propil-1,3-dimetoxipropano	19.4	3.6	16.8	80	97.7
comp. 12	2-i-butil-2-i-propil-1,3-dimetoxipropano	18.0	4.2	17.3	70	96.0
comp. 13	2-i-propil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano	19.6	4.5	16.5	81	96.4

REIVINDICAÇÕES

1. Componente catalítico sólido para a (co)polimerização de olefinas, caracterizado pelo fato de compreender magnésio, titânio, halogênio e um 1,3-diéter de fórmula (I)



5 em que R é um grupo alquila C₁-C₁₀, R₁ é um radical alquila primário linear ou ramificado contendo pelo menos 3 átomos de carbono opcionalmente contendo um heteroátomo, e R₂ é um radical cicloalquila ou alquila secundário diferente de i-propila, opcionalmente contendo um heteroátomo.

10 2. Componente catalítico sólido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que R₁ é um radical alquila primário C₄-C₇ linear ou ramificado.

15 3. Componente catalítico sólido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que R₂ é uma cicloalquila ou um grupo (R₃)₂-CH-, em que os grupos R₃, iguais ou diferentes entre si, são radicais alquila lineares C₁-C₁₀, opcionalmente contendo um heteroátomo, com a condição de que referidos grupos R₃ não sejam ao mesmo tempo CH₃.

4. Componente catalítico sólido de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que os grupos R₂ são selecionados de radicais alquila secundário C₃-C₅ ou radicais cicloalquila C₅-C₇.

20 5. Componente catalítico sólido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que R é preferencialmente um grupo metila.

6. Componente catalítico sólido de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que R₁ é n-butila, n-pentila, n-hexila, n-heptila, i-butila ou i-pentila.

25 7. Componente catalítico sólido de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que R₂ é (1-trifluorometil)etila, sec-butila, 3pentila, ciclopentila, ciclohexila ou cicloheptila.

30 8. Componente catalítico sólido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o 1,3-diéter (I) é 2-n-butil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-(3-pentil)-1,3-dimetoxipropano, 2-n-pentil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-butil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-pentil-2-ciclohexil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-hexil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-butil-2-cicloheptil-1,3-dimetoxipropano, 2-i-pentil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano ou 2-i-butil-2-(1-trifluorometil)etil-1,3-dimetoxipropano.

9. Componente catalítico sólido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender um composto de titânio contendo pelo menos uma ligação Ti-halogênio suportada em dihaleto de Mg.

10. Componente catalítico sólido de acordo com a reivindicação 9,
5 caracterizado pelo fato de que o composto de titânio é um haleto ou haloalcoolato de titânio.

11. Componente catalítico sólido de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o composto de titânio é tetracloreto de titânio.

12. Catalisador para a (co)polimerização de olefinas, caracterizado
10 pelo fato de compreender o produto da reação de:

- a) um componente catalítico sólido como definido na reivindicação 1 com
- b) um composto alquil-Al, e opcionalmente
- c) um composto doador de elétrons.

15 13. Catalisador de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o composto alquil-Al é um trialquil-Al.

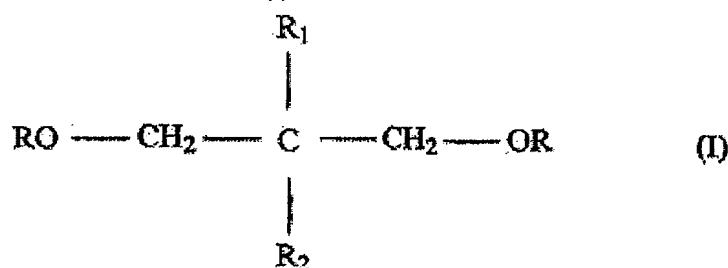
14. Catalisador de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o composto doador de elétrons é escolhido do grupo que consiste em compostos de silício contendo pelo menos uma ligação Si-OR, em que R é um radical hidrocarboneto, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-diisopropilpiperidina e ésteres de ácido carboxílico.
20

15. Processo para a (co)polimerização de olefinas CH₂=CHR, em que R é hidrogênio ou radicais C₁-C₁₂ hidrocarbila, caracterizado pelo fato de o dito processo ser realizado na presença de um catalisador como definido na reivindicação 12.
25

RESUMO

Pedido de Patente: "**COMPONENTE CATALÍTICO SÓLIDO, CATALISADOR E PROCESSO PARA A (CO)POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS**".

O presente invento se refere a componentes catalíticos sólidos compreendendo Ti, Mg, halogênio e um composto doador de elétrons interno escolhido entre os 1,3-diéteres de fórmula (I)



em que R é um grupo alquila C1-C10, R1 é um radical alquila primária linear ou ramificado, tendo pelo menos três átomos de carbono, opcionalmente contendo um heteroátomo, e R2 é um radical alquila secundária ou cicloalquila, diferente de i-propila, opcionalmente contendo um heteroátomo. Os catalisadores obtidos pelo uso de ditos 1,3-diéteres como compostos doadores internos de elétrons exibem um excelente balanço de atividade e estereoespecificidade na (co)polimerização de olefinas que não pode ser alcançado com os éteres conhecidos do estado da técnica.