

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

(21) **PI 1003184-7 A2**

(22) Data de Depósito: 23/08/2010
(43) Data da Publicação: 02/05/2012
(RPI 2156)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 4/64
C08F 4/60
C08F 10/00

(54) Título: COMPONENTE CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO, PROCESSO PARA PREPARAR O COMPONENTE CATALISADOR, CATALISADOR PARA A POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO E PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

(30) Prioridade Unionista: 21/08/2009 CN 200910163054.9, 10/09/2009 CN 200910170279.7, 10/09/2009 CN 200910170279.7, 21/08/2009 CN 200910163054.9

(73) Titular(es): BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION

(72) Inventor(es): HONGTAO WANG, HONGXU YANG, QINGQIANG GOU, RUIXIA LI, SHIYUAN XU, TAOYI ZHANG, ZIFANG GUO, ZUNLING ZHOU

(57) Resumo: COMPONENTE CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO, PROCESSO PARA PREPARAR O COMPONENTE CATALISADOR, CATALISADOR PARA A POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO E PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO. É descrito um componente catalisador para polimerização de etileno, compreendendo um componente orgânico de silício da fórmula (I), onde R₁ é um hidrocarbila alifático C₃-C₂₀, que é substituído com pelo menos um substituinte selecionado de halogênios, grupos aciloxi C₁-C₆, epoxi, amino, grupos alquilamino C₁-C₆, grupos di(alquil C₁-C₆)amino, grupos alcoxi C₁-C₆, glicidoxi, e grupo oxo; R₂, R₃ e R₄ são independentemente um hidrocarbila alifático C₁-C₁₀, um hidrocarbila alicídico C₃-C₁₀, um arila C₆-C₁₀, um araquila C₇-C₁₀, ou um alcarila C₇-C₁₀. Um processo para preparar o componente catalisador e um catalisador altamente ativo compreendendo o componente catalisador são também descritos.

"COMPONENTE CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO, PROCESSO PARA PREPARAR O COMPONENTE CATALISADOR, CATALISADOR PARA A POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO E PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO".

5 Campo da invenção

A presente invenção refere-se a um componente catalisador para polimerização de etileno, a um processo para preparar o mesmo, e a um catalisador altamente ativo compreendendo o mesmo.

10 Histórico da invenção

Sabe-se que os sistemas catalíticos contendo titânio e magnésio são catalisadores predominantes na produção comercial de poliolefina. A pesquisa sobre catalisadores concentra-se principalmente na atividade catalítica, morfologia de partícula e distribuição de tamanho de partícula de catalisador, resposta do catalisador a hidrogênio, propriedade de copolimerização do catalisador, etc.

No estado da técnica, para se obter catalisadores com diâmetro de partícula uniforme e boa morfologia de partícula, geralmente são utilizados processos de dissolução-precipitação no preparo de catalisadores. Nesses processos, um composto de magnésio é primeiramente dissolvido num solvente para formar uma solução, e então um composto de titânio é adicionado à solução e finalmente as partículas de componente catalisador sólido são precipitadas da solução. Por exemplo, JP 54-40293 propõe dissolver o composto de magnésio com um titanato, JP 56-811 e JP 58-83006 propõe dissolver o composto de magnésio com um composto selecionado de alcoóis, aldeídos, aminas e ácidos carboxílicos, JP 58-19307 propõe dissolver o composto de magnésio com um composto de organofósforo, e USP 4784983 descreve a dissolução do composto de magnésio com um sistema solvente compreendendo um composto de epóxi e um composto de organofósforo.

CN1006071B descreve um sistema catalítico útil na

polimerização e copolimerização de olefina, compreendendo: a). um componente catalisador sólido contendo Ti, b). um composto de alquilalumínio e c). um composto orgânico de silício, em que o componente a) é
5 obtido dissolvendo-se um haleto de magnésio num sistema solvente compreendendo um composto orgânico de epóxi e um composto de organofósforo para formar uma solução homogênea, combinando a solução com um tetrahaleta de titânio ou um derivado do mesmo, precipitando-se sólidos
10 na presença de um precipitante auxiliar selecionado de anidridos, ácidos orgânicos e similares, e tratando-se os sólidos com um éster de ácido policarboxílico e então com um tetrahaleta de titânio e um diluente inerte. Quando utilizado na polimerização de etileno, esse sistema
15 catalítico exibe baixa atividade e resposta insatisfatória ao hidrogênio.

CN1086191C descreve um sistema catalítico útil na polimerização e copolimerização de etileno, que é preparado dissolvendo-se um haleto de magnésio num
20 sistema solvente compreendendo um composto orgânico de epóxi, um composto de organofósforo e um ativador doador de elétrons para formar uma solução homogênea, e reagir a solução com um tetrahaleta de titânio ou um derivado do mesmo na presença de um precipitante auxiliar selecionado
25 de anidridos, ácidos orgânicos e cetonas. Esse sistema catalítico ainda apresenta o inconveniente de resposta insatisfatória ao hidrogênio e finos poliméricos em excesso.

CN1958620A descreve um sistema catalítico útil na
30 polimerização e copolimerização de etileno, do qual o componente catalisador principal é um produto de reação de um complexo de magnésio, pelo menos um composto de titânio, pelo menos um composto de álcool, e pelo menos um composto orgânico de silício. Esse sistema catalítico
35 apresenta vantagens, tais como alta atividade catalítica, boa resposta ao hidrogênio, e distribuição estreita de tamanho de partícula do polímero.

Sumário da invenção

Os inventores descobriram que um componente catalisador para polimerização de etileno pode ser preparado através de um processo de dissolução-precipitação que utiliza um composto de silano específico como precipitante auxiliar, cujo componente catalisador, quando utilizado na polimerização de etileno, exibe uma alta atividade catalítica e boa resposta ao hidrogênio, produzindo uma distribuição de tamanho de partícula estreita, poucos finos, e alta densidade aparente. Além disso, quando um composto orgânico de borato, capaz de reagir com água e, assim, remover a água como impureza presente no sistema de reação também é utilizado no processo para a preparação do componente catalisador, a operação de desidratação de um solvente, requerida pelo processo de preparação de catalisador, pode ser simplificada. Sendo assim, o processo de preparação de catalisador apresenta vantagens tais como operação conveniente, baixo consumo de matéria prima, alta taxa de utilização de equipamento, e menor poluição ambiental.

Um objeto da invenção consiste em prover um componente catalisador para polimerização de etileno, compreendendo um produto de reação de

- (1) um complexo de magnésio obtido dissolvendo-se um haleto de magnésio num sistema solvente;
- (2) pelo menos um composto de titânio; e
- (3) pelo menos um composto orgânico de silício de fórmula (I) definido abaixo.

Outro objeto da invenção consiste em prover um método para o preparo de componente catalisador de acordo com a invenção.

Outro objeto da invenção consiste ainda em prover um catalisador para polimerização de etileno, que compreende um produto de reação (1) do componente catalisador de acordo com a invenção; e (2) de um cocatalisador de organoalumínio.

Outro objeto da invenção consiste ainda em prover um

processo para a polimerização de etileno, compreendendo as etapas de (i) contatar etileno e opcionalmente comonômero(s) com o catalisador de acordo com a invenção sob condições de polimerização para formar um polímero, e

5 (ii) recuperar o polímero formado na etapa (i).

Descrição detalhada das concretizações preferidas

O termo "polimerização" conforme aqui utilizado, inclui tanto a homopolimerização como a copolimerização. O termo "polímero", conforme aqui utilizado, inclui homopolímero,

10 copolímero e terpolímero.

Conforme aqui utilizado, o termo "componente catalisador" significa o componente catalisador principal ou o pró-catalisador, que pode ser usado com um cocatalisador convencional, tal como alquilalumínio para prover um

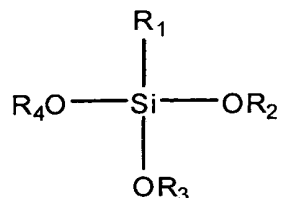
15 catalisador para a polimerização de etileno, conforme aqui descrita.

No primeiro aspecto, a presente invenção provê um componente catalisador para polimerização de etileno, compreendendo um produto de reação de:

20 (1) um complexo de magnésio obtido dissolvendo-se um haleto de magnésio num sistema solvente;

(2) pelo menos um composto de titânio de fórmula $Ti(OR)_aX_b$, onde R é independentemente um hidrocarbila C_1-C_{14} , X é independentemente um halogênio, a é 0, 1, 2, 3, 25 ou 4, b é 1, 2, 3, ou 4, e $a+b=3$ ou 4; e

(3) pelo menos um composto orgânico de silício de fórmula (I):



(I)

30 onde R_1 é um hidrocarbila alifático C_3-C_{20} , que é substituído com pelo menos um substituinte selecionado de halogênios, grupos aciloxi C_1-C_6 , epoxi, amino, grupos alquilamino C_1-C_6 , grupos di(alquil C_1-C_6)amino, grupos

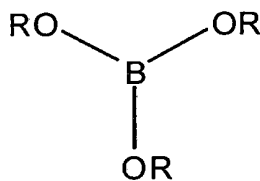
alcoxi C₁-C₆, glicidoxi, e grupo oxo; R₂, R₃ e R₄ são independentemente um hidrocarbila alifático C₁-C₁₀, um hidrocarbila alicíclico C₃-C₁₀, um arila C₆-C₁₀, um aralquila C₇-C₁₀, ou um alcarila C₇-C₁₀.

5 Numa concretização, o haleto de magnésio é selecionado de dihaletos de magnésio, hidratos de dihaletos de magnésio, complexos alcoólicos de dihaletos de magnésio, derivados de dihaletos de magnésio, em que um átomo de halogênio na molécula de dihaleta de magnésio é substituído com um
10 alcoxi ou alcoxi halogenado, e suas misturas. Por exemplo, o haleto de magnésio pode ser selecionado de dihaletos de magnésio, hidratos de dihaletos de magnésio, complexos alcoólicos de dihaletos de magnésio, e suas misturas. O haleto de magnésio pode ser selecionado, por
15 exemplo, de dicloreto de magnésio, dibrometo de magnésio, diiodo de magnésio, cloreto de fenoxi magnésio, cloreto de isopropoxi magnésio, cloreto de butoxi magnésio, e suas misturas.

Numa concretização, o sistema solvente é um sistema que
20 compreende pelo menos um composto orgânico de epóxi, pelo menos um composto orgânico de boro, pelo menos um álcool, e opcionalmente pelo menos um diluente inerte. Em outra concretização, o sistema solvente é um sistema compreendendo pelo menos um composto orgânico de epóxi,
25 pelo menos um composto de organofósforo, pelo menos um álcool, e opcionalmente pelo menos um diluente inerte. Compostos orgânicos de epóxi úteis na invenção incluem compostos de epóxi alifático e compostos de diepóxi, compostos de epóxi alifático halogenado e compostos de
30 diepóxi, glicidil éter, e éteres internos, tendo de 2 a 8 átomos de carbono. Exemplos incluem, porém não se restringem a epóxi-etano, epóxi-propano, epóxi-butano, vinil epóxi etano, dióxido de butadieno, epóxi cloropropano, glicidil metil éter, diglicidil éter, e
35 tetrahidrofurano, com epóxi-cloropropano sendo preferido. Esses compostos orgânicos de epóxi podem ser usados isoladamente ou em combinação.

Compostos de organofósforo úteis na invenção incluem hidrocarbíl ésteres de ácido fosfórico, hidrocarbíl ésteres halogenados de ácido fosfórico, hidrocarbíl ésteres de ácido fosforoso, e hidrocarbíl ésteres halogenados de ácido fosforoso. Exemplos incluem, porém não se restringem a fosfato de trimetila, fosfato de trietila, fosfato de tributila, fosfato de trifenila, fosfito de trimetila, fosfito de trietila, fosfito de tributila, e fosfito de tribenzila, com fosfato de tributila sendo preferido. Esses compostos de organofósforo podem ser usados isoladamente ou em combinação.

Em uma concretização, o pelo menos um composto orgânico de boro tem a fórmula (II):



15

(II)

onde R é independentemente um alquila C₁-C₂₀ linear ou ramificado, um cicloalquila C₃-C₂₀, um arila C₆-C₂₀, um aralquila C₇-C₂₀, ou um alcarila C₇-C₂₀. Numa outra concretização, o pelo menos um composto orgânico de boro tem a fórmula (II), onde R é independentemente um alquila linear C₁-C₂₀. Por exemplo, o pelo menos um composto orgânico de boro pode ser selecionado de borato de trietila, borato de tripropila, borato de tributila, borato de tri-iso-butila, borato de tri-ter-butila, borato de triamila, borato de tri-isoamila, borato de trihexila, borato de tri(2-etilbutila), borato de triheptila, borato de trioctila, borato de tri(2-etilhexila), borato de trinonila, borato de tris-decila, borato de tris(laurila), e suas misturas. O composto orgânico de boro pode ser introduzido no sistema de reação como tal ou na forma de um produto de reação de um haleto de boro e um composto portador de hidroxila.

30

Em uma concretização, o pelo menos um álcool é

selecionado de alcoóis de alquila lineares opcionalmente halogenados tendo de 1 a 10 átomos de carbono, alcoóis de alquila ramificados opcionalmente halogenados tendo de 3 a 10 átomos de carbono, alcoóis de cicloalquila
5 opcionalmente halogenados tendo de 3 a 10 átomos de carbono, alcoóis de arila opcionalmente halogenados, tendo de 6 a 20 átomos de carbono, alcoóis de aralquila opcionalmente halogenados tendo de 7 a 20 átomos de carbono, alcoóis de alcarila opcionalmente halogenados
10 tendo de 7 a 20 átomos de carbono, e suas misturas. Exemplos do álcool incluem alcoóis alifáticos, tais como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, glicerol, hexanol, 2-metilpentanol, 2-etilbutanol, n-heptanol, 2-etilhexanol, n-octanol,
15 decanol; alcoóis de cicloalquila, tais como ciclohexanol, metilciclohexanol; alcoóis aromáticos, tais como fenilmetanol, tolilmetanol, α -metilfenilmetanol, α,α -dimetilfenilmetanol, isopropilfenilmetanol, feniletanol; alcoóis halogenados, tais como 3,3,3-tricloroetanol e
20 6,6,6-triclorohexanol. Entre estes, etanol, butanol, 2-etilhexanol e glicerina são preferidos.

Para dissolver mais suficientemente o haleto de magnésio, um diluente inerte está opcionalmente contido no sistema solvente. O diluente inerte compreende geralmente
25 hidrocarbonetos ou alcanos aromáticos, já que estes podem facilitar a dissolução do haleto de magnésio. Exemplos dos hidrocarbonetos aromáticos incluem benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, diclorobenzeno, clorotolueno, e seus derivados. Exemplos dos alcanos incluem alcanos
30 lineares, alcanos ramificados e cicloalcanos, tendo de 3 a 20 átomos de carbono, por exemplo, butanos, pentanos, hexanos, ciclohexano e heptanos. Esses diluentes inertes podem ser usados isoladamente ou em combinação. A quantidade do diluente inerte, se utilizado, não é
35 especialmente limitada. Do ponto de vista da facilidade de operação e da eficiência econômica, porém, é preferivelmente usado numa quantidade de 0,2 a 10,0

litros em relação a um mol de haleto de magnésio.

Na formação do complexo de magnésio, as quantidades dos materiais individuais utilizadas são as seguintes; de 0,2 a 10,0 moles, e preferivelmente de 0,3 a 4,0 moles para o composto orgânico de epóxi; de 0,1 a 10,0 moles, e preferivelmente de 0,2 a 4,0 moles, para o composto orgânico de boro ou o composto de organofósforo; e de 0,1 a 10,0 moles, e preferivelmente de 1,0 a 4,0 moles para o composto de álcool, em relação a um mol do haleto de magnésio.

Numa concretização, o composto de titânio pode ser selecionado de tetracloreto de titânio, tetrabrometo de titânio, tetraiodeto de titânio, tetrabutoxi titânio, tetraetoxi titânio, cloreto de trietoxi titânio, dicloreto de dietoxi titânio, tricloreto de etoxi titânio, tricloreto de titânio, e suas misturas.

Numa concretização preferida, o pelo menos um composto orgânico de silício tem a fórmula (I), onde R_1 é um grupo alquila C_3-C_{20} linear ou ramificado, que é substituído com pelo menos um substituinte selecionado de Cl, Br, grupos aciloxi C_1-C_6 , epóxi, amino, grupos alquilamino C_1-C_6 , grupos di(alquil C_1-C_6)amino, grupos alcoxi C_1-C_6 , grupo glicidoxi, e grupo oxo; e R_2 , R_3 e R_4 são independentemente um alquila C_1-C_{10} linear, um alquila C_3-C_{10} ramificado, ou um cicloalquila C_3-C_{10} .

Exemplos dos compostos orgânicos de silício incluem, porém não se restringem a γ -cloropropiltrimetoxisilano, γ -clorobutiltrimetoxisilano, γ -clorohexiltrimetoxisilano, γ -clorooctiltrimetoxisilano, γ -cloropropiltriethoxisilano, γ -clorobutiltriethoxisilano, γ -clorohexiltriethoxisilano, γ -clorooctiltriethoxisilano, γ -cloropropiltributoxisilano, γ -clorobutiltributoxisilano, γ -clorohexiltributoxisilano, γ -clorooctiltributoxisilano, γ -acriloxipropiltrimetoxisilano, γ -acrilobutiltrimetoxisilano, γ -acrilohexiltrimetoxisilano, γ -acrilooctiltrimetoxisilano,

	acriloxipropiltriethoxisilano,	γ -
	acriloxibutiltriethoxisilano,	γ -
	acriloxihexiltriethoxisilano,	γ -
	acriloxioctiltriethoxisilano,	γ -
5	acriloxipropiltributoxisilano,	γ -
	acriloxibutiltributoxisilano,	γ -
	acriloxihexiltributoxisilano,	γ -
	acriloxioctiltributoxisilano,	γ -
	metacriloxipropiltrimetoxisilano,	γ -
10	metacriloxibutiltrimetoxisilano,	γ -
	metacriloxihexiltrimetoxisilano,	γ -
	metacriloxioctiltrimetoxisilano,	γ -
	metacriloxipropiltriethoxisilano,	γ -
	metacriloxibutiltriethoxisilano,	γ -
15	metacriloxihexiltriethoxisilano,	γ -
	metacriloxioctiltriethoxisilano,	γ -
	metacriloxipropiltributoxisilano,	γ -
	metacriloxibutiltributoxisilano,	γ -
	metacriloxihexiltributoxisilano,	γ -
20	metacriloxioctiltributoxisilano,	γ -(2,3-
	epoxipropoxi)propiltrimetoxisilano,	γ -(2,3-
	epoxipropoxi)butiltrimetoxisilano,	γ -(2,3-
	epoxipropoxi)hexiltrimetoxisilano,	γ -(2,3-
	epoxipropoxi)octiltrimetoxisilano,	γ -(2,3-
25	epoxipropoxi)propiltriethoxisilano,	γ -(2,3-
	epoxipropoxi)butiltriethoxisilano,	γ -(2,3-
	epoxipropoxi)hexiltriethoxisilano,	γ -(2,3-
	epoxipropoxi)octiltriethoxisilano,	γ -(2,3-
	epoxipropoxi)propiltributoxisilano,	γ -(2,3-
30	epoxipropoxi)butiltributoxisilano,	γ -(2,3-
	epoxipropoxi)hexiltributoxisilano,	γ -(2,3-
	epoxipropoxi)octiltributoxisilano,	γ -(N,N-
	dimetilaminopropil)trimetoxisilano,	γ -(N,N-
	dietilaminopropil)trimetoxisilano,	γ -(N,N-
35	dipropilaminopropil)trimetoxisilano,	γ -(N,N-
	dibutilaminopropil)trimetoxisilano,	γ -(N,N-
	dimetilaminopropil)triethoxisilano,	γ -(N,N-

dietilaminopropil) trietoxissilano, γ - (N, N-
 dipropilaminopropil) trietoxissilano, γ - (N, N-
 dibutilaminopropil) trietoxissilano, γ - (N, N-
 dimetilaminopropil) tributoxissilano, γ - (N, N-
 5 dietilaminopropil) tributoxissilano, γ - (N, N-
 dipropilaminopropil) tributoxissilano, γ - (N, N-
 dibutilaminopropil) tributoxissilano, γ - (N, N-
 dimetilaminopropil) trihexiloxissilano, γ - (N, N-
 dietilaminopropil) trihexiloxissilano, γ - (N, N-
 10 dipropilaminopropil) trihexiloxissilano, γ - (N, N-
 dibutilaminopropil) trihexiloxissilano, γ - (N, N-
 dimetilaminopropil) trioctiloxissilano, γ - (N, N-
 dietilaminopropil) trioctiloxissilano, γ - (N, N-
 dipropilaminopropil) trioctiloxissilano, γ - (N, N-
 15 dibutilaminopropil) trioctiloxissilano e suas misturas.
 Entre estes, são preferidos γ -cloropropiltrimetoxissilano,
 γ -cloropropiltriethoxissilano, γ -
 acriloxipropiltrimetoxissilano, γ -
 acriloxipropiltriethoxissilano, γ -
 20 metacriloxipropiltrimetoxissilano, γ -
 metacriloxipropiltriethoxissilano, γ - (2, 3-
 epoxipropoxi)propiltrimetoxissilano, γ - (2, 3-
 epoxipropoxi)propiltriethoxissilano, γ -N, N-
 dimetilaminopropil)trimetoxissilano, e γ - (N, N-
 25 dimetilaminopropil)triethoxissilano e os mais preferidos
 são γ -metacriloxipropiltriethoxissilano, γ - (2, 3-
 epoxipropoxi)propiltriethoxissilano, e γ - (N, N-
 dimetilaminopropil)triethoxissilano.

Na invenção, o composto orgânico de silício serve pelo
 30 menos como precipitante auxiliar para facilitar a
 formação de partículas de componente catalisador.
 Acredita-se também que o uso do composto orgânico de
 silício melhora o desempenho do componente catalisador
 final contendo titânio.

35 Pelo menos um composto orgânico de alumínio de fórmula
 AlR_nX_{3-n} , onde R é independentemente hidrocarbila C_1 - C_{20} ,
 especialmente alquila, aralquila ou arila; X é

independentemente hidrogênio ou halogênio, especialmente cloro ou bromo; e n tem um valor que satisfaz $1 < n \leq 3$, pode ser opcionalmente introduzido no componente catalisador de acordo com a invenção. Exemplos de tal

5 composto orgânico de alumínio incluem compostos de trialquilalumínio, tais como trimetil alumínio, trietil alumínio, triisobutil alumínio e trioctil alumínio, hidretos de alquil alumínio, tais como hidreto de dietil alumínio, e hidreto de diisobutil alumínio; e haletos de

10 alquil alumínio, tais como cloreto de dietil alumínio, cloreto de di-isobutil alumínio, sesquicloreto de etil alumínio e dicloreto de etil alumínio. Entre estes, os haletos de alquil alumínio são preferidos, e o cloreto de dietil alumínio é o mais preferido. Esses compostos

15 orgânicos de alumínio podem ser usados isoladamente ou em combinação. A adição de uma quantidade do composto orgânico de alumínio pode contribuir para melhorar a atividade e a resposta ao hidrogênio do componente catalisador, ao passo que composto orgânico de alumínio

20 em excesso pode inibir a atividade do componente catalisador, e tornar o sistema de reação viscoso, o que vai contra a precipitação do componente catalisador. Portanto, a quantidade do composto orgânico de alumínio utilizada varia preferivelmente de 0 a 5 moles, em

25 relação a um mol do haleto de magnésio.

Conforme indicado acima, o componente catalisador para polimerização de etileno de acordo com a invenção compreende um produto de reação do complexo de magnésio, o pelo menos um composto de titânio, o pelo menos um

30 composto orgânico de silício, e opcionalmente o pelo menos um composto orgânico de alumínio, sendo que as quantidades dos reagentes individuais utilizados podem ser as seguintes: de 0,05 a 1,0 mol e preferivelmente de 0,2 a 0,8 mol, para o composto orgânico de silício; de 0

35 a 5,0 moles do composto orgânico de alumínio; e de 1,0 a 15,0 moles, e preferivelmente de 2,0 a 10,0 moles, para o composto de titânio, em relação a um mol do haleto de

magnésio no complexo de magnésio.

5 Numa concretização, o componente catalisador de acordo com a invenção consiste essencialmente do produto de reação acima mencionado. Tal componente catalisador pode compreender: Ti: 4,5 a 8,5% em peso, Mg: 13,0 a 19,0% em peso, Cl: 57,0 a 69,0% em peso, Si: 0,2 a 1,2% em peso, grupo alcoxi: 4,0 a 8,5% em peso, B/P; 0,1 a 1,0% em peso, e Al: 0 a 2,0% em peso.

10 No segundo aspecto, a invenção provê um processo para a preparação do componente catalisador da invenção, compreendendo as etapas de

(1) dissolver um haleto de magnésio num sistema solvente, que é um sistema que compreende pelo menos um composto orgânico de epóxi, pelo menos um composto orgânico de boro, pelo menos um álcool, e opcionalmente pelo menos um diluente inerte, ou um sistema compreendendo pelo menos um composto orgânico de epóxi, pelo menos um composto de organofósforo, pelo menos um álcool, e opcionalmente pelo menos um diluente inerte, a uma temperatura variando de 20 40 a 100°C, para formar uma solução, tal como uma solução homogênea;

(2) combinar a solução da etapa (1) com pelo menos um composto de titânio e pelo menos um composto orgânico de silício a uma temperatura variando de -40 a 10°C, para 25 formar uma mistura;

(3) aquecer a mistura a uma temperatura variando de 40 a 120°C por um período de tempo, tal como de cerca de 0,5 a 3 horas, e manter nessa temperatura por um período de tempo, tal como de cerca de 0,5 a 3 horas, para 30 precipitar os sólidos; e

(4) recuperar os sólidos como o componente catalisador.

Os materiais utilizados no processo são conforme descrito acima, para o componente catalisador da invenção.

Na etapa (1), as quantidades dos materiais individuais 35 utilizados são conforme descrito acima para o complexo de magnésio. A temperatura para dissolução pode variar de 40 a 100°C e preferivelmente de 50 a 90°C. O tempo durante o

qual a etapa (1) é conduzida não é especialmente limitado. Porém, é geralmente preferível manter um período de tempo adicional, tal como de 20 minutos a 5 horas, e ainda de 30 minutos a 2 horas, após a solução tornar-se límpida.

Na etapa (2) a solução obtida na etapa (1) é combinada com o pelo menos um composto de titânio e o pelo menos um composto orgânico de silício. A ordem de combinação dos três materiais não é crucial. Por exemplo, em uma concretização, a solução obtida na etapa (1) é combinada primeiramente com o pelo menos um composto de titânio e então com o pelo menos um composto orgânico de silício a uma temperatura variando de -40 a 10°C . Em outra concretização, a solução obtida na etapa (1) é combinada primeiramente com o pelo menos um composto orgânico de silício e então com o pelo menos um composto de titânio a uma temperatura variando de -40 a 10°C . Com relação a um mol do haleto de magnésio no complexo de magnésio, a quantidade do composto orgânico de silício pode variar de 0,05 a 1,0 mol e preferivelmente de 0,2 a 0,8 mol, e a quantidade do composto de titânio pode variar de 1,0 a 15,0 moles e preferivelmente de 2,0 a 10,0 moles.

A operação de recuperação da etapa (4) pode ser conduzida de acordo com processos convencionais conhecidos no estado da técnica. Em geral, a operação de recuperação pode incluir filtração, lavagem da torta de filtro com um solvente inerte tal como hexano, e opcionalmente secagem dos sólidos.

No terceiro aspecto, a invenção provê um catalisador para polimerização de etileno, catalisador que compreende um produto de reação:

- (1) do componente catalisador da invenção; e
- (2) pelo menos um composto orgânico de alumínio de fórmula $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$, onde R é independentemente um hidrocarbila $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, e preferivelmente um alquila $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, um aralquila $\text{C}_7\text{-C}_{20}$, ou um arila $\text{C}_6\text{-C}_{20}$; X é independentemente hidrogênio ou halogênio, e

preferivelmente Cl ou Br; e n tem um valor que satisfaz $1 < n \leq 3$.

Em uma concretização, o pelo menos um composto orgânico de alumínio como componente (2) é selecionado de compostos de trialquil alumínio, tais como trimetil alumínio, trietil alumínio, triisobutil alumínio, tri-n-butil alumínio, tri-n-hexil alumínio, tri-n-octil alumínio; hidretos de alquil alumínio, tais como hidreto de dietil alumínio, hidreto de diisobutil alumínio; haletos de alquil alumínio, tais como cloreto de dietil alumínio, cloreto de di-isobutil alumínio, sesquicloreto de etil alumínio, dicloreto de etil alumínio, e suas misturas. Preferivelmente, o pelo menos um composto orgânico de alumínio como componente (2) é selecionado de compostos de trialquil alumínio, e o mais preferivelmente de trietil alumínio e de triisobutil alumínio.

No catalisador de acordo com a invenção, a razão molar de alumínio no componente (2) para titânio no componente (1) varia de 5 a 500, e preferivelmente de 20 a 200.

No quarto aspecto, a invenção provê um processo para a polimerização de etileno, compreendendo contatar, sob condições de polimerização, etileno e opcionalmente pelo menos uma α -olefina tendo de 3 a 20 átomos de carbono como comonômero com o catalisador da invenção; e recuperar o polímero resultante. Exemplos da α -olefina copolimerizável com etileno incluem, porém não se restringem a propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno e 1-dodeceno.

O processo de polimerização pode ser conduzido em fase líquida ou gasosa. O catalisador de acordo com a invenção é especialmente apropriado para um processo de polimerização em pasta ou um processo de polimerização combinado incluindo polimerização em fase pastosa, por exemplo, um processo compreendendo polimerização em fase pastosa e polimerização em fase gasosa.

Exemplos de meios úteis na polimerização em fase líquida incluem solventes inertes alifáticos e aromáticos

saturados tais como isobutano, hexano, heptano, ciclohexano, nafta, refinato, gasolina hidrogenada, querosene, benzeno, tolueno, xileno e similares.

5 Para regular o peso molecular dos polímeros finais, o gás hidrogênio pode ser usado como regulador de peso molecular no processo de polimerização de acordo com a invenção.

A invenção aqui descrita tem pelo menos uma das seguintes vantagens: (1) devido ao uso do composto orgânico de boro, que pode reagir com água e assim servir como varredor para remover a água como impurezas presente no sistema de reação, na preparação do componente catalisador da invenção, o processo de desidratação de solvente requerido pela preparação de catalisador pode ser simplificado; (2) o uso de composto orgânico de silício portando um grupo funcional como precipitante auxiliar facilita a precipitação de partículas de componente catalisador, não sendo portanto necessário utilizar uma grande quantidade de tetracloreto de titânio para precipitar as partículas de componente catalisador; e (3) os catalisadores da invenção exibem excelentes propriedades, inclusive altas atividades catalíticas, boa resposta a hidrogênio, distribuição de tamanho de partícula estreita do polímero resultante, poucos finos de polímero, e alta densidade aparente.

EXEMPLOS

Os exemplos a seguir são providos para ilustrar a presente invenção e não têm a pretensão de restringir seu escopo.

30 Exemplo 1

(1) Preparação de um componente catalisador

A um reator, no qual o ar foi repetidamente substituído por N₂ de alta pureza, foram carregados sucessivamente 4,0g de dicloreto de magnésio anidro, 50 ml de tolueno, 35 6,0ml de epóxi cloropropano, 6,0ml de borato de tributila, e 5,6ml de etanol. A mistura de reação foi aquecida com agitação a 70°C. Após os sólidos terem sido

dissolvidos, a mistura foi ainda mantida a 70°C por 1 hora. A mistura de reação foi resfriada a -5°C, 40ml de TiCl₄ foram adicionados gota a gota à mesma, e então adicionados 3,0ml de γ -(N,N-dimetilaminopropil)trietoxisilano. A mistura de reação foi deixada reagir por 1 hora, e então aquecida lentamente até 80°C e também mantida nessa temperatura por 2 horas. Quando o agitador foi interrompido, os sólidos na mistura de reação assentaram rapidamente. O sobrenadante foi filtrado. Os sólidos residuais foram lavados com tolueno duas vezes e com hexano quatro vezes, e então secados sob fluxo de N₂ de alta pureza, para dar componente catalisador sólido de livre escoamento. A composição do componente catalisador é mostrada na Tabela 1 abaixo.

(2) Polimerização de Etileno

Sob atmosfera de nitrogênio, cerca de 0,5g do componente catalisador acima foi dispersado em 50ml de hexano através de agitação, para formar uma suspensão do componente catalisador sólido em hexano útil na polimerização de etileno.

A uma autoclave de aço inoxidável de 2L, na qual o ar tinha sido suficientemente substituído por N₂ de alta pureza, foram carregados 1L de hexano, 1,0ml de solução 1M de trietil alumínio em hexano, e uma alíquota da suspensão do componente catalisador sólido em hexano preparado acima (contendo 0,3mg de Ti). O reator foi aquecido a 70°C e gás hidrogênio foi adicionado ao mesmo até que a pressão no interior do reator atinja 0,28 MPa (manométrica), e então etileno foi adicionado até que a pressão total dentro do reator atingisse 0,73 MPa (manométrica). A reação de polimerização foi deixada prosseguir a 80°C por 2 horas, com etileno sendo suprido para manter a pressão total de 0,73 MPa (manométrica). Os resultados de polimerização são mostrados na Tabela 2 abaixo.

Exemplo 2

Um componente catalisador foi preparado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1, exceto que a quantidade de etanol foi trocada para 6,9ml, e a quantidade de borato de tributila foi trocada para 7,0ml.

5 A composição do componente catalisador é mostrada na Tabela 1 abaixo.

Uma polimerização de etileno foi conduzida de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 2 abaixo.

10 Exemplo 3

Um componente catalisador foi preparado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 2, exceto que o borato de tributila foi substituído com 7,0ml de borato de trioctila. A composição do componente catalisador é

15 mostrada na Tabela 1 abaixo.

Uma polimerização de etileno foi conduzida de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 2 abaixo.

Exemplo 4

20 A um reator, no qual o ar foi repetidamente substituído por N_2 de alta pureza, foram carregados sucessivamente 4,03g de dicloreto de magnésio anidro, 50 ml de tolueno, 6,0ml de epóxi cloropropano, 6,0ml de borato de tributila, e 5,6ml de etanol. A mistura de reação foi

25 aquecida com agitação a 70°C. Após os sólidos terem sido dissolvidos, a mistura foi ainda mantida a 70°C por 1 hora. A mistura de reação foi resfriada a -5°C, 40ml de $TiCl_4$ foram adicionados gota a gota à mesma, e então adicionados 4,5ml de γ -metacriloxipropiltriétoxisilano. A

30 mistura de reação foi deixada reagir por 1 hora, e então aquecida lentamente até 80°C e também mantida nessa temperatura por 2 horas. Quando o agitador foi interrompido, os sólidos na mistura de reação assentaram rapidamente. O sobrenadante foi filtrado. Os sólidos

35 residuais foram lavados com tolueno duas vezes e com hexano quatro vezes, e então secados sob fluxo de N_2 de alta pureza, para dar componente catalisador sólido de

livre escoamento. A composição do componente catalisador é mostrada na Tabela 1 abaixo.

Uma polimerização de etileno foi conduzida de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 2 abaixo.

Exemplo 5

Um componente catalisador foi preparado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 4, exceto que a quantidade de γ -metacriloxipropiltriétoxisilano foi trocada para 6,0ml. A composição do componente catalisador é mostrada na Tabela 1 abaixo.

Uma polimerização de etileno foi conduzida de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 2 abaixo.

Exemplo 6

Um componente catalisador foi preparado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 4, exceto que a quantidade de γ -metacriloxipropiltriétoxisilano foi trocada para 7,5ml. A composição do componente catalisador é mostrada na Tabela 1 abaixo.

Uma polimerização de etileno foi conduzida de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 2 abaixo.

Exemplo 7

Um componente catalisador foi preparado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 4, exceto que a quantidade de γ -metacriloxipropiltriétoxisilano foi trocada para 8,6ml. A composição do componente catalisador é mostrada na Tabela 1 abaixo.

Uma polimerização de etileno foi conduzida de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 2 abaixo.

Exemplo 8

Um componente catalisador foi preparado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 4, exceto que a quantidade de γ -metacriloxipropiltriétoxisilano foi trocada para 4,5ml de γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano.

A composição do componente catalisador é mostrada na Tabela 1 abaixo.

Uma polimerização de etileno foi conduzida de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 2 abaixo.

Exemplo 9

Um componente catalisador foi preparado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 4, exceto que 4,5 ml de γ -metacriloxipropiltriétoxisilano foi substituído por 3,0ml de γ -(2,3-epoxipropoxi)propiltriétoxisilano. A composição do componente catalisador é mostrada na Tabela 1 abaixo.

Uma polimerização de etileno foi conduzida de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 2 abaixo.

Exemplo 10

Um componente catalisador foi preparado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 9, exceto o γ -(2,3-epoxipropoxi)propiltriétoxisilano foi substituído por 3,0ml de γ -(2,3-epoxipropoxi)propiltrimetóxisilano. A composição do componente catalisador é mostrada na Tabela 1 abaixo.

Uma polimerização de etileno foi conduzida de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 2 abaixo.

Exemplo 11 A um reator, no qual ar foi repetidamente substituído por N_2 de alta pureza, foram carregados sucessivamente 4,03g de dicloreto de magnésio anidro, 50 ml de tolueno, 2,0ml de epóxi cloropropano, 6,0ml de borato de tributila, e 3,4ml de etanol. A mistura de reação foi aquecida com agitação a 68°C. Após os sólidos terem sido dissolvidos, a mistura foi ainda mantida a 68°C por 1 hora. A mistura de reação foi resfriada a -5°C, 60ml de $TiCl_4$ foram adicionados gota a gota à mesma, e então adicionados 4,5ml de γ -cloropropiltriétoxisilano. A mistura de reação foi deixada reagir por 1 hora, e então aquecida lentamente até 80°C e também mantida nessa

temperatura por 2 horas. Quando o agitador foi interrompido, os sólidos na mistura de reação assentaram rapidamente. O sobrenadante foi filtrado. Os sólidos residuais foram lavados com tolueno duas vezes e com
5 hexano quatro vezes, e então secados sob fluxo de N₂ de alta pureza, para dar componente catalisador sólido de livre escoamento. A composição do componente catalisador é mostrada na Tabela 1 abaixo.

Uma polimerização de etileno foi conduzida de acordo com
10 o procedimento descrito no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 2 abaixo.

Exemplo 12

A um reator, no qual ar foi repetidamente substituído por N₂ de alta pureza, foram carregados sucessivamente 4,0g
15 de dicloreto de magnésio anidro, 50 ml de tolueno, 6,0ml de epóxi cloropropano, 4,0ml de fosfato de tributila, e 5,6ml de etanol. A mistura de reação foi aquecida com agitação a 70°C. Após os sólidos terem sido dissolvidos, a mistura foi ainda mantida a 70°C por 1 hora. A mistura
20 de reação foi resfriada a 30°C, 4,8ml de solução de 2,2M de cloreto de dietil alumínio em hexano foram adicionados gota a gota à mesma e a mistura foi deixada reagir a 30°C por 1 hora. Então a mistura de reação foi resfriada a
-5°C, 40ml de TiCl₄ foram adicionados gota a gota à
25 mesma, e então 3,0ml de γ -(N,N-dimetilaminopropil)trietoxisilano foram adicionados. A mistura de reação foi deixada reagir por 1 hora, e então lentamente aquecida a 80°C e mantida nessa temperatura por 2 horas. Quando o agitador foi interrompido, os
30 sólidos na mistura de reação assentaram rapidamente. O sobrenadante foi filtrado. Os sólidos residuais foram lavados com tolueno duas vezes e com hexano quatro vezes, e então secados sob fluxo de N₂ de alta pureza, para dar um componente catalisador sólido de livre escoamento. A
35 composição do componente catalisador é mostrada na Tabela 1 abaixo.

Exemplo Comparativo 1

Um componente catalisador foi preparado de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1, exceto o γ -(N,N-dimetilaminopropil)triétoxi silano foi substituído por 2,0g de anidrido ftálico. A composição do componente catalisador é mostrada na Tabela 1 abaixo.

Uma polimerização de etileno foi conduzida de acordo com o procedimento descrito no Exemplo 1. Os resultados são mostrados na Tabela 2 abaixo.

Exemplo Comparativo 2

A um reator, no qual ar foi repetidamente substituído por N_2 de alta pureza, foram carregados sucessivamente 4,0g de dicloreto de magnésio anidro, 50 ml de tolueno, 6,0ml de epóxi cloropropano, 6,0ml de borato de tributila, e 5,6ml de etanol. A mistura de reação foi aquecida com agitação a 70°C. Após os sólidos terem sido dissolvidos, a mistura foi ainda mantida à 70°C por 1 hora. A mistura de reação foi resfriada a -5°C, e 40ml de $TiCl_4$ foram adicionados gota a gota à mesma. A mistura de reação foi deixada reagir por 1 hora, e então lentamente aquecida a 80°C e mantida nessa temperatura por 2 horas. Quando o agitador foi interrompido, foi difícil o assentamento dos sólidos na mistura de reação. Quando a mistura de reação foi filtrada num pano de náilon malha 400, nenhum componente catalisador sólido foi obtido.

25

Tabela 1 - Composição de Catalisadores

No.	Ti (% peso)	Mg (% peso)	Cl (% peso)	Si (% peso)	OR (% peso)
Ex.1	6,5	16,0	58,8	0,2	6,7
Ex.2	5,9	16,0	58,0	0,2	6,4
Ex.3	6,3	15,6	59,0	0,3	6,5
Ex.4	5,8	16,1	60,8	0,3	6,3
Ex.5	5,9	17,0	59,0	0,2	6,1
Ex.6	5,8	16,2	61,0	0,3	5,9
Ex.7	6,0	16,0	60,0	0,4	6,4
Ex.8	6,1	16,8	62,0	0,2	6,3
Ex.9	5,9	16,0	60,0	0,4	6,3
Ex.10	6,2	16,0	60,0	0,3	6,3
Ex.11	6,0	16,0	59,9	0,3	6,2
Ex.12	6,5	16,0	58,8	0,2	6,7
Ex.Comp.1	5,5	16,0	60,0	/	/

Tabela 2 - Desempenho de Catalisadores

No.	Atividade* 10 ⁴ gPE/ gcat	BDg/cm ³	MI _{2,16} ** g/10min	Distrib. Tamanho Partícula (malha)			
				<20	20- 100	100- 200	>200
Ex.1	4,8	0,33	0,61	0,8	63,4	35,1	0,7
Ex.2	4,3	0,32	0,55	1,3	64,3	33,8	0,6
Ex.3	4,2	0,31	0,63	0,5	64,2	34,3	1,0
Ex.4	4,1	0,33	0,80	1,3	65,6	32,8	0,3
Ex.5	4,6	0,32	0,78	2,6	62,2	34,0	1,2
Ex.6	4,5	0,31	0,66	4,1	69,5	35,6	0,8
Ex.7	4,3	0,32	0,61	0,7	66,5	32,1	0,7
Ex.8	4,2	0,31	0,67	2,2	61,7	35,2	0,9
Ex.9	4,1	0,36	0,70	0,5	63,9	35,3	0,3
Ex.10	4,9	0,35	0,59	1,7	58,0	39,9	0,4
Ex.11	4,3	0,32	0,61	1,6	57,9	40,1	0,4
Ex.12	4,8	0,38	0,60	0,8	63,4	35,1	0,7
Ex.Comp.1	4,0	0,30	0,42	12,1	47,9	37,8	2,2

* Condições de polimerização: temperatura: 80°C; pressão: 0,73MPa; H₂C₂H₄=0,28/0,45

** Medido de acordo com ASTM D1238-99, a 190°C e carga de 2,16kg.

Pode-se observar com base nos dados mostrados na Tabela 2 que os catalisadores de acordo com a invenção apresentam atividades mais elevadas e produzem pós de polímero com distribuição de tamanho de partícula mais estreita e menor quantidade de finos, em comparação com o catalisador do Exemplo Comparativo 1.

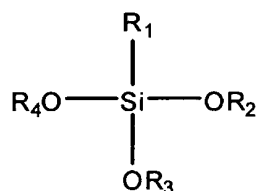
As patentes, pedidos de patente e métodos de teste citados no relatório são aqui incorporados por referência.

Embora a presente invenção tenha sido descrita com referência às concretizações representativas, fica entendido aos habilitados na técnica que várias alterações e modificações poderão ser feitas sem fugir do escopo e espírito da invenção. Portanto, a invenção não se restringe a concretizações específicas descritas como o melhor modo previsto para executar a presente invenção, embora a invenção inclua todas as concretizações que se enquadram no escopo das reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Componente catalisador para polimerização de etileno, caracterizado pelo fato de compreender um produto de reação de:

- 5 (1) um complexo de magnésio obtido dissolvendo-se um haleto de magnésio num sistema solvente;
- (2) pelo menos um composto de titânio de fórmula $Ti(OR)_aX_b$, onde R é independentemente um hidrocarbila C_1-C_{14} , X é independentemente um halogênio, a é 0, 1, 2, 3, 10 ou 4, b é 1, 2, 3, ou 4, e $a+b=3$ ou 4; e
- (3) pelo menos um composto orgânico de silício de fórmula (I):



(I)

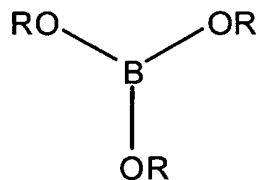
onde R_1 é um hidrocarbila alifático C_3-C_{20} , que é 15 substituído com pelo menos um substituinte selecionado de halogênios, grupos aciloxi C_1-C_6 , epoxi, amino, grupos alquilamino C_1-C_6 , grupos di(alquil C_1-C_6)amino, grupos alcoxi C_1-C_6 , glicidoxi, e grupo oxo; R_2 , R_3 e R_4 são independentemente um hidrocarbila alifático C_1-C_{10} , um 20 hidrocarbila alicíclico C_3-C_{10} , um arila C_6-C_{10} , um aralquila C_7-C_{10} , ou um alcarila C_7-C_{10} .

2. Componente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o sistema solvente ser um compreendendo pelo menos um composto orgânico de epóxi, 25 pelo menos um composto orgânico de boro, pelo menos um álcool, e opcionalmente pelo menos um diluente inerte, ou um compreendendo pelo menos um composto orgânico de epóxi, pelo menos um composto de organofósforo, pelo menos um álcool, e opcionalmente pelo menos um diluente 30 inerte.

3. Componente, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o pelo menos um álcool ser

selecionado de alcoóis de alquila lineares opcionalmente halogenados tendo de 1 a 10 átomos de carbono, alcoóis de alquila ramificados opcionalmente halogenados tendo de 3 a 10 átomos de carbono, alcoóis de cicloalquila
 5 opcionalmente halogenados tendo de 3 a 10 átomos de carbono, alcoóis de arila opcionalmente halogenados, tendo de 6 a 20 átomos de carbono, alcoóis de aralquila opcionalmente halogenados tendo de 7 a 20 átomos de carbono, alcoóis de alcarila opcionalmente halogenados
 10 tendo de 7 a 20 átomos de carbono, e suas misturas.

4. Componente, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o pelo menos um composto orgânico de boro ser de fórmula (II):



(II)

15 onde R é independentemente um alquila C₁-C₂₀ linear ou ramificado, um cicloalquila C₃-C₂₀, um arila C₆-C₂₀, um aralquila C₇-C₂₀, ou um alcarila C₇-C₂₀.

5. Componente, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de na fórmula (II), R ser
 20 independentemente um alquila linear C₁-C₂₀.

6. Componente, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o pelo menos um composto orgânico de epóxi ser selecionado de compostos de epóxi alifático e compostos de diepóxi, compostos de epóxi
 25 alifático halogenado e compostos de diepóxi, glicidil éter, e éteres internos, compreendendo, cada um, de 2 a 8 átomos de carbono.

7. Componente, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o pelo menos um composto de
 30 organofósforo ser selecionado de hidrocarbíl ésteres de ácido fosfórico, hidrocarbíl ésteres halogenados de ácido fosfórico, hidrocarbíl ésteres de ácido fosforoso, e hidrocarbíl ésteres halogenados de ácido fosforoso.

8. Componente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de na fórmula(I), R_1 ser grupo alquila C_3-C_{20} linear ou ramificado, que é substituído com pelo menos um substituinte selecionado de grupos Cl, Br, aciloxi C_1-C_6 , epóxi, amino, grupos alquilamino C_1-C_6 , grupos di(alquil C_1-C_6)amino, grupos alcoxi C_1-C_6 , grupo glicidoxi, e grupo oxo; e R_2 , R_3 e R_4 são independentemente um alquila C_1-C_{10} linear, um alquila C_3-C_{10} ramificado, ou um cicloalquila C_3-C_{10} .
9. Componente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o pelo menos um composto orgânico de silício ser selecionado de
- γ -cloropropiltrimetoxissilano, γ -
 - clorobutiltrimetoxissilano, γ -clorohexiltrimetoxissilano,
 - γ -clorooctiltrimetoxissilano, γ -cloropropiltriethoxissilano,
 - γ -clorobutiltriethoxissilano, γ -clorohexiltriethoxissilano, γ -
 - clorooctiltriethoxissilano, γ -cloropropiltributoxissilano,
 - γ -clorobutiltributoxissilano, γ -clorohexiltributoxissilano,
 - γ -clorooctiltributoxissilano, γ -
 - acriloxipropiltrimetoxissilano, γ -
 - acriloxibutiltrimetoxissilano, γ -
 - acriloxihexiltrimetoxissilano, γ -
 - acriloxioctiltrimetoxissilano, γ -
 - acriloxipropiltriethoxissilano, γ -
 - acriloxibutiltriethoxissilano, γ -
 - acriloxihexiltriethoxissilano, γ -
 - acriloxioctiltriethoxissilano, γ -
 - acriloxipropiltributoxissilano, γ -
 - acriloxibutiltributoxissilano, γ -
 - acriloxihexiltributoxissilano, γ -
 - acriloxioctiltributoxissilano, γ -
 - metacriloxipropiltrimetoxissilano, γ -
 - metacriloxibutiltrimetoxissilano, γ -
 - metacriloxihexiltrimetoxissilano, γ -
 - metacriloxioctiltrimetoxissilano, γ -
 - metacriloxipropiltriethoxissilano, γ -
 - metacriloxibutiltriethoxissilano, γ -

	metacriloxihexiltrietoxisisilano,	γ -
	metacriloxioctiltrietoxisisilano,	γ -
	metacriloxipropiltributoxisilano,	γ -
	metacriloxibutiltributoxisilano,	γ -
5	metacriloxihexiltributoxisilano,	γ -
	metacriloxioctiltributoxisilano,	γ - (2, 3-
	epoxipropoxi) propiltrimetoxisisilano,	γ - (2, 3-
	epoxipropoxi) butiltrimetoxisisilano,	γ - (2, 3-
	epoxipropoxi) hexiltrimetoxisisilano,	γ - (2, 3-
10	epoxipropoxi) octiltrimetoxisisilano,	γ - (2, 3-
	epoxipropoxi) propiltrietoxisisilano,	γ - (2, 3-
	epoxipropoxi) butiltrietoxisisilano,	γ - (2, 3-
	epoxipropoxi) hexiltrietoxisisilano,	γ - (2, 3-
	epoxipropoxi) octiltrietoxisisilano,	γ - (2, 3-
15	epoxipropoxi) propiltributoxisilano,	γ - (2, 3-
	epoxipropoxi) butiltributoxisilano,	γ - (2, 3-
	epoxipropoxi) hexiltributoxisilano,	γ - (2, 3-
	epoxipropoxi) octiltributoxisilano,	γ - (N, N-
	dimetilaminopropil) trimetoxisisilano,	γ - (N, N-
20	dietilaminopropil) trimetoxisisilano,	γ - (N, N-
	dipropilaminopropil) trimetoxisisilano,	γ - (N, N-
	dibutilaminopropil) trimetoxisisilano,	γ - (N, N-
	dimetilaminopropil) trietoxisisilano,	γ - (N, N-
	dietilaminopropil) trietoxisisilano,	γ - (N, N-
25	dipropilaminopropil) trietoxisisilano,	γ - (N, N-
	dibutilaminopropil) trietoxisisilano,	γ - (N, N-
	dimetilaminopropil) tributoxisilano,	γ - (N, N-
	dietilaminopropil) tributoxisilano,	γ - (N, N-
	dipropilaminopropil) tributoxisilano,	γ - (N, N-
30	dibutilaminopropil) tributoxisilano,	γ - (N, N-
	dimetilaminopropil) trihexiloxisisilano,	γ - (N, N-
	dietilaminopropil) trihexiloxisisilano,	γ - (N, N-
	dipropilaminopropil) trihexiloxisisilano,	γ - (N, N-
	dibutilaminopropil) trihexiloxisisilano,	γ - (N, N-
35	dimetilaminopropil) trioctiloxisisilano,	γ - (N, N-
	dietilaminopropil) trioctiloxisisilano,	γ - (N, N-
	dipropilaminopropil) trioctiloxisisilano,	γ - (N, N-

dibutilaminopropil)trioctiloxisilano e suas misturas. Entre estes, são preferidos γ -cloropropiltrimetoxisilano, γ -cloropropiltriethoxisilano, γ -acriloxipropiltrimetoxisilano, γ -acriloxipropiltriethoxisilano, γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, γ -metacriloxipropiltriethoxisilano, γ -(2,3-epoxipropoxi)propiltrimetoxisilano, γ -(2,3-epoxipropoxi)propiltriethoxisilano, γ -N,N-dimetilaminopropil)trimetoxisilano, e γ -(N,N-dimetilaminopropil)triethoxisilano e os mais preferidos são γ -metacriloxipropiltriethoxisilano, γ -(2,3-epoxipropoxi)propiltriethoxisilano, e γ -(N,N-dimetilaminopropil)triethoxisilano.

10. Componente, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o haleto de magnésio ser selecionado de dihaletos de magnésio, hidratos de dihaletos de magnésio, complexos alcoólicos de dihaletos de magnésio, derivados de dihaletos de magnésio, em que um átomo de halogênio na molécula de dihaleto de magnésio é substituído com um alcoxi ou alcoxi halogenado, e suas misturas.

11. Componente, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de em relação a um mol de haleto de magnésio no componente (1), as quantidades da substância individual utilizada serem as seguintes: 1,0 a 15,0 moles para o composto orgânico de epóxi, 0,1 a 10,0 moles para o composto orgânico de boro ou para o composto de organofósforo, 0,05-1,0 mol para o composto de álcool, 1,0-15,0 moles para o composto orgânico de silício, e 0,5-10,0 moles para o composto de titânio.

12. Processo para preparar o componente catalisador, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1-11, caracterizado pelo fato de compreender:

- (1) dissolver um haleto de magnésio num sistema solvente para formar uma solução;
- (2) combinar a solução da etapa (1) com o pelo menos um

composto de titânio e o pelo menos um composto orgânico de silício a uma temperatura variando de -40 a 10°C para formar a mistura;

(3) aquecer a mistura a uma temperatura variando de 40 a 5 120°C, e manter nessa temperatura por um período de tempo, para precipitar os sólidos; e

(4) recuperar os sólidos como o componente catalisador.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de o sistema solvente ser um 10 sistema que compreende pelo menos um composto orgânico de epóxi, pelo menos um composto orgânico de boro, pelo menos um álcool, e opcionalmente pelo menos um diluente inerte, ou um compreendendo pelo menos um composto orgânico de epóxi, pelo menos um composto de 15 organofósforo, pelo menos um álcool, e opcionalmente pelo menos um diluente inerte, sendo que a temperatura para a dissolução varia de 40 a 100°C.

14. Catalisador para a polimerização de etileno, caracterizado pelo fato de compreender um produto de 20 reação de:

(1) um componente catalisador, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 11; e

(2) pelo menos um composto orgânico de alumínio de fórmula AlR_nX_{3-n} , onde R é independentemente um 25 hidrocarbila C_1-C_{20} , X é independentemente hidrogênio ou um halogênio, e n tem um valor que satisfaz $1 < n \leq 3$.

15. Processo para a polimerização de etileno, caracterizado pelo fato de compreender:

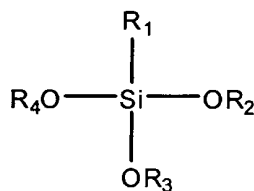
(i) contatar, sob condições de polimerização, etileno e 30 opcionalmente pelo menos uma α -olefina tendo de 3 a 20 átomos de carbono como comonômero com o catalisador, conforme definido na reivindicação 14; e

(ii) recuperar o polímero resultante.

RESUMO

"COMPONENTE CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO, PROCESSO PARA PREPARAR O COMPONENTE CATALISADOR, CATALISADOR PARA A POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO E PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO".

É descrito um componente catalisador para polimerização de etileno, compreendendo um componente orgânico de silício da fórmula (I), onde R₁ é um hidrocarbila alifático C₃-C₂₀, que é substituído com pelo menos um substituinte selecionado de halogênios, grupos aciloxi C₁-C₆, epoxi, amino, grupos alquilamino C₁-C₆, grupos di(alquil C₁-C₆)amino, grupos alcoxi C₁-C₆, glicidoxi, e grupo oxo; R₂, R₃ e R₄ são independentemente um hidrocarbila alifático C₁-C₁₀, um hidrocarbila alicíclico C₃-C₁₀, um arila C₆-C₁₀, um aralquila C₇-C₁₀, ou um alcarila C₇-C₁₀. Um processo para preparar o componente catalisador e um catalisador altamente ativo compreendendo o componente catalisador são também descritos.



(I)