



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

(11) PI 0416482-2 B1



(22) Data do Depósito: 09/11/2004

(45) Data de Concessão: 01/12/2020

(54) Título: COMPONENTE SÓLIDO DE CATALISADOR PARA A (CO)POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPONENTE SÓLIDO, E, CATALISADOR E PROCESSO PARA A (CO)POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

(51) Int.Cl.: C08F 4/651; C08F 4/654; C08F 10/02.

(30) Prioridade Unionista: 10/09/2004 IT MI2004A001722; 14/11/2003 IT MI2003A002206.

(73) Titular(es): POLIMERI EUROPA S.P.A..

(72) Inventor(es): GIUSEPPE CONTI; CORRADO ADESSO; FRANCESCO MENCONI; FRANCESCO MASI.

(86) Pedido PCT: PCT EP2004012746 de 09/11/2004

(87) Publicação PCT: WO 2005/047343 de 26/05/2005

(85) Data do Início da Fase Nacional: 12/05/2006

(57) Resumo: "COMPONENTE SÓLIDO DE CATALISADOR PARA A (CO)POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPONENTE SÓLIDO, E, CATALISADOR E PROCESSO PARA A (CO)POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO". Catalisador e componente sólido de catalisador para a (co)polimerização de etileno, compreendendo titânio, magnésio, cloro, um composto organo-oxigenado prótico D~ p~ e um composto doador de elétron aprótico neutro D, nas seguintes faixas molares: Mg/Ti = 1,0-50; D/Ti = 1,0-15; Cl/Ti = 6,0-100; Dp/D = 0,05-3; e um processo para obter referido componente compreendendo as seguintes etapas, em sucessão: (a) formação de uma mistura e dissolução, no referido composto aprótico doador de elétron D, de um cloreto de magnésio e um composto de titânio apresentando fórmula (II): $Ti^v(OR^{3-})_aX^{v-a-}$, sendo que cada R^{3-} representa independentemente um radical hidrocarbila ou acila apresentando de 1 a 15 átomos de carbono; sendo que cada X é selecionado de cloro, bromo ou iodo; 'v' tem o valor de 3 ou 4, e 'a' é um número que varia de 0 a 'v', com uma relação molar entre titânio e magnésio variando de 1/1 a 50/1; (b) separação parcial do composto D de referida mistura preparada na etapa (a) até se obter um resíduo, sólido à temperatura ambiente, sendo que a (...).

“COMPONENTE SÓLIDO DE CATALISADOR PARA A (CO)POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COMPONENTE SÓLIDO, E, CATALISADOR E PROCESSO PARA A (CO)POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO”

[0001] A presente invenção refere-se a um componente sólido aperfeiçoado de catalisador para a (co)polimerização de etileno e aos processos de (co)polimerização em que referido componente é usado.

[0002] Mais especificamente, a presente invenção refere-se a um componente sólido de catalisador e ao catalisador obtido com o mesmo, à base de titânio, magnésio e cloro, possivelmente também compreendendo um sólido inerte, vantajoso para efetuar processos de polimerização e copolimerização de etileno, especificamente em fase gás, para se obter polietilenos lineares, de preferência, apresentando densidade baixa a ultra-baixa.

[0003] Como se sabe, polietilenos lineares de baixa densidade (também referidos como LLDPE) formam um grupo de polímeros termoplásticos amplamente usados em numerosas aplicações práticas, devido a sua boa combinação de propriedades reológicas, mecânicas e térmicas que os tornam apropriados para processamento no estado fundido para a fabricação de películas e lâminas de monocamadas e multicamadas apresentando uma boa soldabilidade, resistência ao rasgamento e à perfuração, flexibilidade e transparência.

[0004] Estes polietilenos consistem de copolímeros de etileno com quantidades que variam de 0,1 a 20% em mol de um ou mais outros monômeros (comonômeros) selecionados dentre alfa-olefinas primárias apresentando de 4 a 10 átomos de carbono, algumas vezes também contendo propileno em quantidades muito mais baixas com respeito a referidas alfa-olefinas. Elas são obtidas por meio de variantes precisamente selecionadas do processo de polimerização Ziegler-Natta, polimerizando-se etileno em uma mistura com quantidades vantajosas do(s) comonômero(s) desejado, de forma que, com base nas relações de reatividade relativa e outros fatores, dependendo das características do catalisador e das condições de processo, uma determinada quantidade das alfa-olefinas indicadas acima é inserida na cadeia formada pelas unidades monoméricas de etileno. Com

base na quantidade e no tipo de comonômero inserido em sua distribuição, que raramente é completamente estatística, obtém-se LLDPE com propriedades diferentes.

[0005] Métodos e detalhes adicionais com relação ao que é especificado acima podem ser encontrados com facilidade na enorme quantidade de publicações sobre o assunto, entre as quais se pode indicar, por exemplo, o tratado "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons Ed, segunda edição (1986), volume 6, páginas 429-453.

[0006] Catalisadores Ziegler-Natta vantajosos para a formação de copolímeros de etileno substancialmente lineares, apresentando um alto peso molecular, consistem geralmente de um componente sólido, compreendendo um composto dos elementos de grupo 4 a 6 da tabela periódica, de preferência, titânio, vanádio ou cromo, em contato com um alquil alumínio ou um cloreto de alquil alumínio. Numerosas variações e alternativas foram propostas, entre as quais é particularmente importante a introdução de um suporte de catalisador ativo, consistindo de dicloreto de magnésio com uma morfologia complexa.

[0007] US 3.642.746, por exemplo, descreve um componente sólido de catalisador obtido por meio de contato de um composto de metal de transição com cloreto de magnésio tratado com um doador de elétron. De acordo com a patente U.S. nº 4.421.674, obtém-se um componente sólido de catalisador por meio de contato de um composto de metal de transição com o produto de secagem-por-pulverização de uma solução de cloreto de magnésio em etanol.

[0008] De acordo com a patente UK 1.401.708 obtém-se um componente sólido de catalisador por meio de interação de um halogeneto de magnésio, um composto de metal de transição não-halogenado e um halogeneto de alumínio. As patentes U.S. nums. 3.901.863 e 4.292.200 descrevem componentes sólidos de catalisador obtidos colocando-se um composto de magnésio não-halogenado, um composto de metal de transição não-halogenado e um halogeneto de alumínio em contato uns com os outros. O produto assim obtido é um cloreto misto cuja estrutura cristalina apresenta imperfeições na retícula que são vantajosas como centros ativos de

polimerização de etileno e alfa-olefinas.

[0009] A patente U.S. nº 4.843.049 e Pedido de patente européia EP-243.327, descrevem um componente sólido de catalisador contendo titânio, magnésio, alumínio, cloro e grupos alcóxila, altamente ativos em processos de (co)polimerização de etileno, realizados a baixa pressão e temperatura, por meio da técnica de suspensão e, respectivamente, a alta pressão e temperatura, em reatores de vaso ou tubulares. Estes componentes sólidos são obtidos geralmente por meio de secagem com pulverização de uma solução etanólica de cloreto de magnésio para se obter um suporte ativo que reage em seqüência com um tetra-alcóxido de titânio ou com tetracloreto de titânio e cloreto de alquil alumínio, respectivamente.

[0010] O papel publicado em "Polymer" vol. 34(16), 1993, páginas 3514-3519, mostra o efeito da adição de determinadas quantidades de compostos próticos ao co-catalisador, consistindo de um triálquil-alumínio, na formulação de catalisadores de polimerização sólidos baseados em Ti e Hf suportados em cloreto de magnésio. Observa-se geralmente um decréscimo da atividade, juntamente com um aumento do peso molecular do polímero obtido.

[0011] Catalisadores também são conhecidos na arte, sendo que o composto de metal de transição é fixado a um veículo sólido, de natureza orgânica ou inorgânica, opcionalmente tratado fisicamente e/ou quimicamente de forma a se obter uma morfologia vantajosa. Exemplos destes veículos sólidos são compostos oxigenados de metais divalentes (como óxidos, sais inorgânicos carboxilados e oxigenados), ou cloretos de hidroxila ou cloretos de metais divalentes, particularmente cloreto de magnésio.

[0012] Componentes sólidos de catalisador obtidos por meio de ativação de um complexo contendo magnésio, titânio, halogênio, grupos alcóxila e um doador de elétron, com um halogeneto de alumínio, são particularmente conhecidos na arte. Este tipo de complexo pode ser depositado em um veículo, particularmente um veículo poroso e, depois, ativado dando componentes sólidos de catalisador que são particularmente vantajosos para a polimerização ou co-polimerização de etileno em fase gás. Para conhecer melhor esta arte, remetemos ao que se encontra descrito e

ilustrado nas patentes US 4.293.673, US 4.302.565, US 4.302.566, US 4.303.771, US 4.354.009, US 4.359.561, US 4.370.456, US 4.379.758, US 4.383.095 e US 5.290.745.

[0013] Ainda que estes processos e catalisadores permitam obter polietilenos em forma granulada com uma boa produtividade industrial, graças à polimerização realizada em fase gás, verificou-se que eles não são completamente satisfatórios no que se refere às características reológicas do particulado, devido à presença de produtos finos, à friabilidade dos grânulos e a determinada espessura residual, que tende a produzir áreas de aglomeração. Além disso, seria desejável aperfeiçoar adicionalmente a produtividade destes processos, em termos de quantidade de polímero obtido por unidade de peso de catalisador.

[0014] Um problema adicional derivado da pegajosidade residual de determinados polietilenos, particularmente polietilenos lineares de baixa densidade (LLDPE), que se observou, refere-se ao transporte, armazenamento e subsequente processamento destes materiais, ambos em forma granulada, devido à possível formação de blocos e aglomerados, e em forma de películas, devido à dificuldade de separar e desenrolar as bobinas de película.

[0015] Depara-se com desvantagens particularmente sérias quando os processos acima, em fase gás, são usados para a produção de polietilenos lineares apresentando uma densidade igual ou abaixo de 0,915 g/ml, particularmente entre 0,900 e 0,912 g/ml, que são amplamente usados no campo das películas. Neste caso, efetivamente, não há só um aumento de problemas relativos à espessura residual do granulado, que tende a tornar-se deformado e aglomerar, tornando difíceis operações de transporte, armazenamento e de processamento subsequentes do material, devido à possível formação de aglomerados, ou como um resultado da dificuldade de separar e desenrolar as bobinas de película, porém a etapa de polimerização propriamente dita é realizada com uma determinada dificuldade, e é quase impraticável numa escala industrial abaixo de uma densidade de 0,910, devido ao aumento de peso do leito fluido, até seu possível colapso. Por esta razão, a produção de LLDPE apresentando uma densidade abaixo de 0,915

(também conhecido como VLDPE) ainda é obtida predominantemente com processos envolvendo suspensão, solução ou alta pressão, sendo que ainda há desvantagens relativamente ao uso de um meio líquido que atua como diluente.

[0016] Um processo e catalisador capazes de produzir polietilenos em uma faixa de densidades de baixa a muito baixa, apresentando características que permitem adotar o método em fase gás, poderiam representar indubitavelmente um aperfeiçoamento considerável. Também seria altamente desejável obter uma alta produtividade do processo, para incrementar os volumes de produto e reduzir a quantidade de impurezas residuais do catalisador.

[0017] Verificou-se agora que é possível obter componentes sólidos catalisador Ziegler-Natta em um veículo preparado a partir de um cloreto de magnésio solubilizado em um composto polar, por meio de um processo simples e conveniente que permite obter catalisadores com uma seletividade e atividade catalítica aperfeiçoada dando um copolímero de etileno apresentando excelentes propriedades reológicas e mecânicas, e uma pegajosidade residual extremamente reduzida, mesmo após tempos prolongados de armazenamento a temperaturas de até 50°C. Em particular, verificou-se que é possível obter pegajosidade significativamente menor para polietilenos lineares apresentando densidade igual a, ou inferior a 0,950 g/ml, e, adicionalmente, a obtenção de polietilenos com densidades baixas, de 0,900 a 0,915 g/ml, foram tornada disponível por meio de um processo de fase gás.

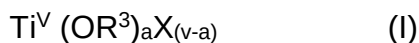
[0018] De acordo com isto, a presente invenção refere-se a um componente sólido de catalisador para a (co)polimerização de etileno, compreendendo titânio, magnésio, cloro, um composto prótico organo-oxigenado D_p e um composto aprótico neutro doador de elétron D, nas faixas molares a seguir:

$$\text{Mg/Ti} = 1,0-50; \text{D/Ti} = 1,0-15;$$

$$\text{Cl/Ti} = 6,0-100; \text{D}_p/\text{D} = 0,05-3.$$

[0019] Referido componente sólido pode ser obtido vantajosamente por meio de um processo que forma um segundo objeto da invenção, compreendendo as seguintes etapas, em sucessão:

(a) formação de uma mistura e dissolução, em referido composto aprótico doador de elétron D, de um cloreto de magnésio e um composto de titânio apresentando fórmula (I):



sendo que cada R^3 representa um radical hidrocarbila ou acila apresentando de 1 a 15 átomos de carbono;

cada X é selecionado de cloro, bromo ou iodo;

v é 3 ou 4, e representa o estado de oxidação de titânio,

a é um número variando de 0 a v,

com uma relação molar entre magnésio e titânio

variando de 1/1 a 50/1;

(b) separação parcial de referida mistura preparada na etapa (a) até se obter um resíduo, sólido à temperatura ambiente, sendo que a relação D/Ti varia de 1,5 a 40,

(c) formação de uma suspensão de referido resíduo sólido em um meio líquido inerte, de preferência, hidrocarboneto,

(d) adição, na referida suspensão, de um composto prótico organooxigenado D_p , numa quantidade tal que a relação molar D_p/D varia de 0,1 a 1,2, de preferência de 0,2 a 1,2, e mantendo-se a mistura até que se forme o desejado componente sólido de catalisador.

[0020] De acordo com uma concretização preferida, adicionou-se também um sólido inerte à solução em (a), numa forma granulada vantajosa, apresentando a função de veículo e/ou favorecendo a produção da morfologia desejada no componente sólido da presente invenção.

[0021] O componente sólido de acordo com a presente invenção permite obter catalisadores com uma atividade extremamente elevada, porém, acima de tudo, seletiva no sentido da formação de copolímeros e polímeros de etileno com uma morfologia, distribuição de pesos moleculares e o comonômero possível na cadeia resultante do complexo numa combinação de propriedades altamente desejável, como: excelente reologia, com uma sensibilidade ao cisalhamento de acordo com

ASTM D1238-01, pelo menos maior que 20, e, de preferência, variando de 25 a 40; uma alta resistência mecânica, resistência ao rasgamento, resistência ao estiramento, resistência à perfuração; uma baixa pegajosidade residual da película. Para se obter isto, referido componente sólido precisa ser submetido a um processo de ativação por meio de contato e reação com alquil-alumínios, em uma ou mais etapas, antes de permitir a formação do catalisador de polimerização desejado.

[0022] Como é usual, de acordo com o presente pedido, qualquer referência a elementos, radicais, substituintes, compostos ou partes dos mesmos, incluídos em um grupo, também compreende referência a qualquer mistura de elementos do grupo entre si.

[0023] Referido componente sólido é caracterizado, de preferência, pelas faixas de relação molar entre os constituintes:

$$\text{Mg/Ti} = 1,5\text{-}10; \text{D/Ti} = 3,0\text{-}8,0$$

$$\text{Cl/Ti} = 10\text{-}25; \text{D}_p/\text{D} = 0,1\text{-}2,0.$$

[0024] De forma ainda mais preferível, referida relação varia de D_p/D de 0,2 a 1,0.

[0025] O titânio pode estar presente no componente sólido em estado de oxidação +3 ou +4, ou também como uma mistura de compostos em dois estados de oxidação. O estado de oxidação depende geralmente do método de preparação usado.

[0026] De acordo com uma concretização preferida, de 10 a 90%, de preferência, de 20 a 70% em peso do componente sólido podem consistir de referido sólido inerte, sendo que o percentual remanescente é a parte cataliticamente ativa. O sólido inerte pode ser incluído vantajosamente no componente sólido, por meio de introdução do mesmo, nas proporções desejadas, durante a etapa (a) de referido método de preparação.

[0027] O composto doador de elétron aprótico D pode ser qualquer composto orgânico, líquido nas condições de processo da etapa (a), apresentando uma capacidade de coordenação devida à presença de um heteroátomo selecionado de compostos não-metálicos dos grupos 15 e 16, de preferência, um composto orgânico

apresentando de 3 a 20 átomos de carbono, de preferência, de 4 a 10, mais preferivelmente contendo pelo menos um átomo de oxigênio ligado a um átomo de carbono. Compostos D são aqueles pertencentes aos grupos de cetonas, éteres, ésteres, aminas, amidas, tioéteres e xantatos, alifáticos ou aromáticos, lineares ou cíclicos. Éteres, cetonas e ésteres, particularmente éteres cíclicos, são preferidos. Exemplos típicos são éter dibutílico, éter diexílico, metil etil cetona, diisobutil cetona, tetraidrofurano, dioxano, acetato de etila, butirolactona ou uma mistura dos mesmos.

[0028] O composto organo-oxigenado prótico D_p , de acordo com a presente invenção, é um composto capaz de liberar um próton ácido em condições de basicidade média-alta, por exemplo, um composto com $pK_a \leq 16$. D_p é selecionado, de preferência, de compostos apresentando a fórmula (II) a seguir:



em que:

R é um radical alifático, cicloalifático ou aromático, opcionalmente fluorado, contendo de 1 a 30 átomos de carbono,

A é selecionado de grupos divalentes apresentando a fórmula CR^1R^2 , CO, SCO e SO, de preferência, CO ou CR^1R^2 , sendo que cada R^1 e R^2 é, independentemente, hidrogênio ou um grupo alifático ou aromático apresentando de 1 a 10 átomos de carbono, mais preferivelmente CO

m é 0 ou 1.

[0030] Em particular, referido D_p é selecionado de álcoois e ácidos orgânicos, alifáticos ou aromáticos, de preferência, alifáticos apresentando de 2 a 10 átomos de carbono. Exemplos típicos de compostos vantajosos para o uso são: álcool etílico, álcool butílico, álcool hexílico, álcool isobutílico, álcool de amila, álcool benzílico, fenol, álcool fenil butílico, álcool de decila, álcool de neopentila, álcool ciclo-hexílico, etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, monometil éter de dietileno glicol, ácido acético, ácido propiônico, ácido benzóico, ácido hexanóico, ácido 2-etil hexanóico, ácido versático (mistura de ácidos), ácido fenil butírico, ácido adípico, monometil éster de ácido succínico, ou misturas dos mesmos.

[0031] O processo para a preparação de referido componente sólido de

catalisador compreende uma primeira etapa (a) em que uma mistura do composto de titânio apresentando fórmula (I) e dicloreto de magnésio é preparado em um líquido compreendendo o composto doador de elétron D. A relação atômica entre magnésio e titânio é substancialmente a mesma que o componente sólido desejado, i.e. variando de 1,0 a 50. O composto doador D é introduzido na mistura em quantidades que são pelo menos suficientes para dissolver a maior parte dos compostos acima durante a etapa (a). Geralmente é preferível que pelo menos 50% de referidos compostos sejam dissolvidos, mais preferivelmente pelo menos 80%, e sendo ainda mais preferível que toda a quantidade de cloreto de magnésio seja colocada em solução. Usa-se, de preferência, relações molares de D/Ti variando de 5 a 100, mais preferivelmente, de 10 a 50.

[0032] O composto de titânio apresentando fórmula (I) usado para se obter o presente componente sólido de catalisador é selecionado vantajosamente de forma a ser pelo menos parcialmente solúvel no composto doador de elétron D nas condições de processo adotadas na etapa (a). O grupo R^3 é selecionado, de preferência, de grupos acila ou alquila alifático apresentando de 2 a 15, mais preferivelmente de 3 a 10 átomos de carbono. De preferência, X é cloro. Compostos de titânio vantajosos são cloretos e brometos, por exemplo $TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiBr_4$, e carboxilatos ou alcoolatos de titânio. Exemplos de tetra-alcoolatos de titânio vantajosos para o objetivo são tetra-n-propilato de titânio, tetra-n-butilato de titânio, tetra- tetra-iso-butilato e iso-propilato de titânio. Exemplos de carboxilatos são tetra-butirato de titânio, tetra-hexanoato de titânio, versatato de titânio, e compostos mistos, como diexanoato de dicloreto de titânio ou acetato de tricloreto de titânio.

[0033] Tricloreto de titânio é um composto sólido menos solúvel nos compostos doadores D, no que se refere ao $TiCl_4$, porém verificou-se que o mesmo ainda é vantajoso para a formação do componente sólido desejado, ainda que não se encontre completamente dissolvido na etapa (a).

[0034] O cloreto de magnésio introduzido na etapa (a) pode encontrar-se em qualquer forma cristalina, amorfa ou mista. De preferência, usa-se cloreto de magnésio anidro. É possível obter $MgCl_2$ amorfo ou semi-amorfo com diferentes

métodos conhecidos, por exemplo, por meio de secagem com pulverização a partir de soluções em um álcool, por exemplo álcool etílico ou butílico. O cloreto de magnésio assim obtido pode conter uma quantidade residual de álcool, normalmente menos que 5% em peso, e é mais rapidamente solúvel no doador D.

[0035] De acordo com uma concretização particular, o cloreto de magnésio introduzido na etapa (a) pode ser formado, pelo menos parcialmente, in situ na mesma etapa (a), por meio da reação de magnésio metálico com um composto de titânio +4, de preferência, tetracloreto de titânio, que é reduzido correspondentemente a Ti^{+3} . Neste caso, a mistura de reação é filtrada, de preferência, antes que a adição dos constituintes seja completada na etapa (a). Uma técnica deste tipo encontra-se descrita, por exemplo, na patente US 5.290.745 indicada acima.

[0036] A ordem de adição dos componentes na preparação da mistura da etapa (a) não é relevante. Ambos, o composto de Ti e $MgCl_2$, podem ser introduzidos opcionalmente na mistura em forma de uma solução em um composto D vantajoso, que também pode não ser o mesmo. Se necessário, o composto doador D também pode ser misturado com um líquido inerte diferente, como, por exemplo, um hidrocarboneto aromático, normalmente até uma relação volumétrica de 1/1.

[0037] Etapa (a) compreende vantajosamente conservar a mistura formada como indicado acima a uma temperatura variando desde a temperatura ambiente até o ponto de ebulição do composto doador D, tipicamente de 50 a 120°C, durante um tempo que varia de alguns poucos minutos a 24 horas, para dissolver a quantidade máxima possível de referidos compostos de Ti e Mg.

[0038] De acordo com um aspecto particularmente preferido da presente invenção, a mistura obtida ao término da etapa (a) também pode compreender, em suspensão, uma quantidade de sólido inerte em forma granulada, que pode apresentar várias funções, como por exemplo, aperfeiçoar as propriedades mecânicas, como, por exemplo, aperfeiçoar as propriedades mecânicas do grânulo de catalisador, suportar o sólido catalítico de forma a incrementar efetivamente a superfície catalítica obténível, ou ele pode atuar como um agente espessante na

etapa subsequente (b) para a preparação do sólido catalítico. Sólidos inertes vantajosos para a finalidade são determinados polímeros em forma de grânulo ou de pó, como poliestireno ou poliéster, possivelmente modificados de acordo com a arte conhecida. Sólidos inorgânicos, como sílica natural ou sintética são usados, de preferência, em suas diversas variedades, que também são comercialmente obteníveis, titânia, sílico-aluminatos, carbonato de cálcio, cloreto de magnésio (em uma forma substancialmente insolúvel), ou uma combinação dos mesmos. Referidos sólidos inertes I encontram-se, de preferência, em forma granulada, sendo que tamanhos médios dos grânulos variam de 10 μm a 300 μm , e apresentam uma distribuição estreita de tamanhos. Uma sílica tipicamente vantajosa para o objetivo é uma sílica microesferóide (tamanho de 20-100 μm) apresentando uma área superficial BET variando de 150 a 400 m^2/g , uma porosidade igual ou maior que 80% e um raio médio dos poros de 50 a 200 Å.

[0039] A quantidade de sólido inerte adicionada à mistura em (a) é selecionada geralmente por peritos normais com base no papel do sólido inerte no catalisador, ou em sua preparação. Referidas quantidades são usadas, vantajosamente, de forma a se obter, ao término da preparação, um teor de produto inerte variando de 10 a 90%, de preferência, de 20 a 70% em peso com relação ao peso total do componente sólido. Em particular, se o sólido inerte for introduzido principalmente como um agente espessante, prefere-se quantidades tais a se obter um teor final de produto inerte de 25 a 50% em peso. Se o sólido inerte for usado principalmente como um veículo, a quantidade de produto final varia, de preferência, de 40 a 60% em peso.

[0040] O procedimento para introduzir o sólido inerte na mistura da etapa (a) não é crítico. O sólido pode ser adicionado ao doador D antes dos outros compostos, ou após sua dissolução e possível filtração da solução. Em uma concretização preferida, o sólido inerte, particularmente sílica, é colocado em suspensão numa parte do composto D e opcionalmente aquecido durante alguns minutos com agitação, antes de ser adicionado à mistura contendo os compostos de Ti e Mg e a quantidade restante de D.

[0041] Ao final da etapa (a), a mistura obtida é separada na etapa (b) da maior

parte do composto doador de elétron D, até se obter a desejada relação molar D/Ti, por meio de qualquer uma das técnicas da arte apropriadas para a finalidade, por exemplo, por meio de precipitação com a adição de um excesso de um composto de hidrocarboneto, como hexano ou heptano, ou por meio de evaporação. Obtém-se um resíduo ao final, que pode ser sólido ou apresentar uma consistência pastosa.

[0042] É possível usar qualquer técnica de evaporação para este fim, como evaporação de flash, destilação, evaporação em corrente, secagem com pulverização, sendo que esta última é preferida. Em uma concretização, evaporação por meio de secagem com pulverização compreende aquecer a mistura (solução ou suspensão) a uma temperatura próxima do ponto de ebulição e forçando-se a mesma através de uma tubeira para o interior de uma câmara operando a baixa pressão atmosférica, ou na qual um gás inerte é circulado. Desta forma obtém-se grânulos apresentando o tamanho desejado, geralmente com um diâmetro variando de cerca de 10 a cerca de 200 μm .

[0043] No sólido obtido ao término da etapa (b), substancialmente todo o titânio é adsorvido e dispersado fisicamente no cloreto de magnésio.

[0044] Na etapa subsequente (c), o radical da etapa (b) é adicionado em um líquido inerte em que a parte sólida é substancialmente insolúvel. Líquidos inertes vantajosos são geralmente hidrocarbonetos, opcionalmente hidrocarbonetos halogenados, por exemplo fluorados, em particular alifáticos, cíclicos ou lineares, como hexano, ciclo-hexano, heptano, decano, etc.

[0045] Se um líquido inerte for introduzido na etapa (a), este pode ser evaporado juntamente com o composto D, ou, particularmente, se o mesmo tem ponto de ebulição maior do que D, este pode permanecer parcialmente na mistura com o resíduo sólido, formando assim, diretamente, a suspensão obtida ao término da etapa (c). A quantidade de líquido na etapa (c) não é crítica, porém a relação sólido/líquido pode variar vantajosamente de 10 a 100 g/l.

[0046] Verificou-se que o composto doador D permanece ligado estavelmente ao resíduo sólido acima, em condições normais de temperatura, e não é removido em quantidades significativas por meio de lavagem com um líquido inerte, como aquele

usado para a suspensão na etapa (c).

[0047] De acordo com um aspecto particular da presente invenção, o resíduo sólido obtido na etapa (b) acima, ou também a suspensão no líquido inerte da etapa (c), pode ser obtida como descrito nas Patentes US 4,302,566, US 4,354,009 ou US 5,290,745, cujos teores são incorporados aqui por referência, em particular com relação à preparação do assim-chamado "precursor".

[0048] Consequentemente, o componente sólido de acordo com a presente invenção também pode ser obtido modificando-se, de acordo com referida etapa (d) ou referidas etapas (c) e (d) em sucessão, um precursor de catalisador sólido, compreendendo titânio, magnésio, cloro, um composto doador de elétron aprótico D e opcionalmente um composto sólido inerte, sendo que os constituintes encontram-se nas seguintes relações molares:

$$\text{Mg/Ti} = 1\text{-}50; \text{D/Ti} = 2,0\text{-}20; \text{Cl/Ti} = 6\text{-}100;$$

de preferência,

$$\text{Mg/Ti} = 1,5\text{-}10; \text{D/Ti} = 4,0\text{-}12; \text{Cl/Ti} = 10\text{-}30;$$

e referido sólido inerte encontra-se numa quantidade variando de 0 a 95%, de preferência, de 20 a 60% em peso com relação ao peso total do precursor.

[0049] Na etapa (d) do processo de acordo com a presente invenção, um composto prótico D_p contendo pelo menos um átomo de hidrogênio com características ácidas ou fracamente ácidas, como definido acima, é adicionado à suspensão obtida de acordo com referida etapa (c). Referido composto D_p é adicionado em tal quantidade que a relação molar com o composto doador de elétron varia de 0,1 a 1,2, de preferência, de 0,2 a 1,2, sendo ainda mais preferível, de 0,3 a 0,7.

[0050] O composto prótico organo-oxigenado D_p reage com o sólido presente na suspensão, substituindo parcialmente o doador D até atingir equilíbrio, i.e. quando a relação D_p/D no líquido permanece constante. O composto D_p é adicionado, de preferência, em uma quantidade molar igual ou inferior à quantidade de D ligada efetivamente ao sólido obtido na etapa (c), ou, em qualquer caso, ao precursor sólido. A reação é realizada vantajosamente aquecendo-se a mistura a um valor

variando de 40 a 100°C, mais preferivelmente, de 60 a 80°C, durante um período que varia de 5 minutos a 5 horas. A reação atinge geralmente equilíbrio em tempos inferiores a 60 minutos.

[0051] Em uma concretização preferida, o composto prótico D_p é adicionado na suspensão à temperatura ambiente, e a suspensão é então aquecida à temperatura desejada durante 20-40 minutos, sob agitação.

[0052] Referido componente sólido de catalisador consiste, de preferência, de pelo menos 90% em peso, mais preferivelmente pelo menos 95% em peso de referidos componentes de Ti, Mg, Cl, D, D_p e, opcionalmente, o sólido inerte. Se os compostos de titânio e magnésio introduzidos na etapa (a) forem substancialmente cloretos, o componente sólido obtido consiste, de maneira ainda mais substancialmente preferível, de referidos componentes. Se, por outro lado, se usar, pelo menos parcialmente, carboxilatos ou alcoolatos na etapa (a), o composto prótico oxigenado D_p no produto final também pode representar uma mistura de compostos diferentes do composto apresentando fórmula (II) introduzido na etapa (d), devido à troca com referidos carboxilatos ou alcoolatos. Em qualquer caso, contudo, os efeitos benéficos devidos à presença de referido composto prótico organo-oxigenado não são modificados, como um todo.

[0053] Todas as operações indicadas acima para a preparação do componente sólido de catalisador são realizadas vantajosamente em uma atmosfera controlada e inerte, por exemplo, de nitrogênio ou argônio, dependendo da sensibilidade de alquil-alumínios e do componente sólido de catalisador ao ar e à umidade.

[0054] A quantidade de titânio contida no componente sólido da presente invenção, de preferência, não excede 10% em peso, e, mais preferivelmente, varia de 1 a 5% em peso. Teores de titânio maiores que 10% em peso não oferecem qualquer vantagem adicional em termos de atividade catalítica, presumivelmente devido ao fato de que está presente titânio adicional no sólido em uma forma inativa, ou está indisponível para interagir com a olfina a ser polimerizada.

[0055] O componente sólido de catalisador assim obtido pode ser separado do líquido por meio dos meios conhecidos de separação líquido/sólido vantajosos para

a finalidade, como decantação, filtração, centrifugação, ou uma combinação dos mesmos, com a exceção de evaporação do solvente. O mesmo é lavado subsequentelemente com um solvente de hidrocarboneto e secado opcionalmente, ou mantido em suspensão no referido solvente.

[0056] O componente sólido de catalisador assim obtido forma um excelente catalisador para a (co)polimerização de α -olefinas combinada com um ativador e/ou co-catalisador vantajoso, consistindo de um composto organometálico alquílico de alumínio, de preferência, um alquil alumínio ou um halogeneto de alquil alumínio.

[0057] Em particular, numa concretização preferida da presente invenção, referido componente sólido é ativado primeiramente por meio de contato e reação com uma quantidade vantajosa de um alquil alumínio ou cloreto de alquila e o componente sólido ativado forma subsequentelemente o catalisador final por meio de contato e reação com uma quantidade vantajosa de triálquil alumínio.

[0058] De acordo com esta concretização preferida, o componente sólido é colocado em contato e reagido, em um meio líquido inerte vantajoso, com um alquil alumínio ou cloreto de alquila representado por meio da fórmula geral (III) a seguir:



sendo que: R' é um radical alquila linear ou ramificado contendo de 1 a 20 átomos de carbono, X é selecionado de H e Cl, de preferência, Cl, e "n" é um número decimal apresentando valores variando de 1 a 3, de preferência, de 2 a 3; em uma tal quantidade que a relação $\text{Al}/(\text{D}+\text{D}_p)$ varia de 0,1 a 1,5, de preferência, de 0,2 a 1,3, sendo ainda mais preferivelmente, de 0,3 a 1,0.

[0059] Cloretos de alquil alumínio apresentando fórmula (III) são conhecidos e amplamente usados no campo da polimerização de olefinas. Cloretos de alquil alumínio preferidos são compostos apresentando fórmula (III) sendo que R' é um radical alifático linear ou ramificado, apresentando de 2 a 8 átomos de carbono. Exemplos típicos destes compostos são dicloreto de etil alumínio, cloreto de dietil alumínio, sesquicloreto de etil alumínio, dicloreto de isobutil alumínio, cloreto de dioctil alumínio. Cloretos de alquil alumínio apresentando valores decimais não-inteiros de "n" podem ser obtidos, de acordo com a arte conhecida, por meio de

misturação, em proporções vantajosas, de cloretos de alumínio e trialquil alumínios e/ou os cloretos de alquila mistos respectivos apresentando "n" igual a 1 e 2.

[0060] Alquil-alumínios incluídas em referida fórmula (III) também são conhecidas, sendo que muitas das quais são produtos disponíveis no mercado. Exemplos típicos destas alquil-alumínios são trialquil alumínio, como trimetil alumínio, trietil alumínio, triisobutil alumínio, tributil alumínio, triexil alumínio, trioctil alumínio, e hidretos de alquil alumínio, como hidreto de dietil alumínio, hidreto de dibutil alumínio hidreto de dioctil alumínio, diidreto de butil alumínio.

[0061] O composto organometálico de alumínio apresentando fórmula (III) pode ser adicionado tal qual, ou em forma de uma solução de um solvente orgânico inerte selecionado dentre hidrocarbonetos líquidos à temperatura ambiente, por exemplo hexano, heptano, tolueno ou, também, em forma suportada sobre um sólido inerte análogo ao sólido I acima.

[0062] De acordo com um aspecto preferido da presente invenção, particularmente para um uso subsequente na produção de LLDPE, a fase de ativação de referido componente sólido pode ser realizada em duas etapas com dois compostos organometálicos diferentes de Al apresentando fórmula (III). Na primeira etapa, isto é reagido com trialquil alumínio ($n = 3$ na fórmula (III)), sendo que, na segunda etapa, isto é reagido com um cloreto de dialquil alumínio ($n = 2$, $X = Cl$, na fórmula (III)), em uma tal quantidade que a relação molar global $Al/(D + D_p)$ varia de 0,1 a 1,3, de preferência, de 0,4 a 1,1. O componente sólido normalmente não é separado entre a primeira e segunda etapa. Ao final da ativação, também é preferível deixar o componente ativado em suspensão no meio de reação líquido contendo possivelmente o alquil alumínio ou halogeneto de alquila não-reagido.

[0063] Em outro aspecto preferido, na primeira etapa, a relação $(AlR_3/(D + D_p))$ varia de 0,1 a 0,4, e, na segunda etapa, a relação $AlR_2Cl/(D + D_p)$ varia de 0,2 a 0,7.

[0064] O componente de catalisador ativado, obtido com o processo acima contém pelo menos 20% de titânio em forma reduzida (estado de oxidação +3) com relação à quantidade total de titânio. O titânio em forma reduzida consiste, de preferência, de pelo menos 50% do titânio total, mais preferivelmente de 80%. A

quantidade de titânio +3 geralmente aumenta com um incremento da quantidade de alquil alumínio apresentando fórmula (III) reagido com o componente sólido, e pode ser conseqüentemente regulada com base na experiência do perito na arte.

[0065] O componente sólido, tanto em forma ativada e não-ativada, é capaz de formar um catalisador para a (co)polimerização de α -olefinas, e, particularmente, de etileno, por meio de contato e reação com um co-catalisador vantajoso.

[0066] Co-catalisadores vantajosos que podem ser usados em uma combinação com o componente sólido ativado como descrito acima, são aqueles normalmente usados na arte para a preparação de catalisadores Ziegler-Natta, particularmente compreendendo um composto hidrocarbila de um metal selecionado de Al, Ga, Mg, Zn e Li, de preferência, alumínio, mais preferivelmente trialquil-alumínios contendo de 1 a 10 átomos de carbono, sendo ainda mais preferível, de 1 a 5 átomos de carbono em cada grupo alquila. Entre estes prefere-se particularmente trimetil alumínio, trietil alumínio, tri-n-butil alumínio, triisobutil de alumínio.

[0067] Nos catalisadores da presente invenção, a relação atômica entre metal (no co-catalisador) e titânio (no componente sólido de catalisador) varia geralmente de 10:1 a 500:1 e, de preferência, de 50:1 a 200:1, com relação ao sistema de polimerização particular adotado e aos parâmetros de processo. Se o componente sólido não for ativado, é preferível usar uma relação metal/Ti de pelo menos 100 e até 400, sendo que o componente ativado é tratado, de preferência, com uma relação atômica de metal/Ti variando de 50:1 a 200:1.

[0068] Referido catalisador é formado de acordo com as técnicas conhecidas, por meio de contato entre o componente sólido co-catalisador, por meio de reação dos componentes como tais ou em um meio líquido vantajoso, usualmente um hidrocarboneto, de preferência o mesmo em que o componente sólido ativado foi obtido, para evitar a separação da suspensão do líquido. A concentração de co-catalisador no meio líquido é selecionada com base na prática normal e varia geralmente de 0,1 a 1,0 mol/l. A temperatura à qual o catalisador é preparado não é particularmente crítica, e situa-se, de preferência, na faixa de 0°C até a temperatura de operação do catalisador no processo de polimerização, i.e. até uma temperatura

de 120°C e ainda maior.

[0069] Normalmente, a formação do catalisador é extremamente rápida à temperatura ambiente. O contato entre os componentes é selecionado usualmente de 5 segundos a 30 minutos, dependendo da temperatura, antes de iniciar-se a polimerização. De acordo com as exigências operacionais, o catalisador pode ser formado in situ no reator de polimerização, ou introduzido no reator após ser preformado em um aparelho vantajoso. Em particular, no caso de polimerização em fase gás, particularmente com a técnica de leito fluidizado, é preferível introduzir o componente sólido ativado no reator separadamente a partir da solução de co-catalisador, formando-se o catalisador diretamente no ambiente de polimerização. Neste caso, o tempo de contato é determinado pelas condições de processo do leito fluido e situa-se na faixa de alguns poucos segundos até aproximadamente um minuto.

[0070] O componente sólido não-ativado também pode ser usado para a preparação de catalisadores de polimerização por meio de contato e reação com uma quantidade vantajosa de co-catalisador, ou um trialquil alumínio como especificado acima. Neste caso, a ativação ocorre contemporaneamente com a formação do catalisador, usando-se o mesmo alquil alumínio, porém verificou-se, na prática, não se obtém necessariamente um catalisador com as mesmas características que aquelas produzidas em duas etapas separadas, como descrito acima, ainda que os componentes usados sejam idênticos. Verificou-se que o catalisador de polimerização preparado sem a etapa de ativação intermediária, que representa um objeto da presente invenção, é particularmente vantajoso para processos de polimerização em suspensão.

[0071] Um objeto adicional da presente invenção refere-se a um processo para a (co)polimerização de etileno, i.e. para a polimerização de etileno dando polietileno linear e para a copolimerização de etileno com propileno ou outras α -olefinas, de preferência, apresentando de 4 a 10 átomos de carbono, que compreende reagir etileno e, opcionalmente, pelo menos, uma α -olefina, em condições de polimerização estáveis, de preferência, em fase gás, na presença do catalisador de acordo com a

presente invenção acima. A quantidade de catalisador é geralmente selecionada por um perito da área de forma a permitir o controle da temperatura do processo, i.e. para que a polimerização não seja excessivamente exotérmica e não cause o amolecimento e a fusão de grânulos de polímero. A quantidade de catalisador introduzida no reator é selecionada, de preferência, de tal forma que a concentração de titânio varia de 1 a 5 ppm em peso com relação à produção consolidada.

[0072] Exemplos típicos e não-limitantes de condições de processo de polimerização em fase gás, vantajosos para o uso do catalisador de acordo com a presente invenção, encontram-se descritos, com referência a diferentes catalisadores, nas patentes indicadas acima, em particular a US 4.302.566 e US 4.293.673.

[0073] Um processo de polimerização em fase gás de acordo com a presente invenção é realizado vantajosamente de acordo com a conhecida técnica do leito fluido, por meio da colocação de um fluxo gasoso do(s) monômero(s) em contato com uma quantidade suficiente do catalisador da presente invenção, a uma temperatura variando de 70 a 115°C, dependendo da densidade do (co)polímero a ser obtido (variando usualmente, no caso do LLDPE, de 0,90 a 0,95), e a uma pressão variando de 500 a 1000 kPa.

[0074] O fluxo de alimentação dos monômeros, ao qual se adiciona aquele dos gases reciclados, que tem volume de 30 a 50 vezes maior, é direcionado para o fundo do reator por meio de uma placa de distribuição de forma a conservar de maneira uniforme, com agitação eficiente, o leito de catalisador suspenso e [o] particulado polimérico em formação. Uma parte de referido fluxo, ou um fluxo secundário, encontra-se, de preferência, em forma líquida com a função de resfriamento, possivelmente por meio da presença de líquido inerte com baixo ponto de ebulição, por exemplo hexano, para manter a temperatura desejada no leito fluido.

[0075] De preferência, o catalisador é formado in situ, por meio de introdução no leito fluido, com um fluxo de gás inerte, do componente sólido ativado em suspensão, e co-catalisador, sendo que ele entra em contato com os monômeros

partindo do fundo do reator. A partícula de polímero engloba o próprio catalisador e cresce às dimensões desejadas por meio de contato com os monômeros em fase gás do leito fluido.

[0076] Hidrogênio ou outros compostos conhecidos vantajosos como agentes de transferência de cadeia também podem ser introduzidos numa altura adequada do reator, por vezes no próprio fluxo de catalisador, para regular o peso molecular médio ao valor desejado. Além disso, de acordo com a técnica de polimerização em fase gás em uso, um gás inerte também está presente na mistura gasosa, usualmente nitrogênio, numa quantidade de 30% em volume.

[0077] O polímero assim produzido é removido continuamente na área inferior do leito fluido e direcionado à seção de recuperação. O catalisador é desativado e os gases residuais são separados do polímero por meio de um fluxo gasoso em uma coluna de lavagem apropriada. A maior parte do gás não-reagido eleva-se até a seção do reator acima do leito fluido e, então, é sugada por um compressor e enviada de volta ao reator como produto reciclado.

[0078] De acordo com o que é especificado acima, o catalisador de acordo com a presente invenção pode ser usado com resultados excelentes em processos de polimerização industriais normais do etileno para dar polietileno linear e na copolimerização do etileno com propileno ou α -olefinas superiores, de preferência, apresentando de 4 a 10 átomos de carbono, dando copolímeros apresentando características diferentes em relação às condições de polimerização específicas e a quantidade e estrutura da própria α -olefina. É possível obter polietilenos lineares, por exemplo, com densidades variando de 0,890 a 0,970 g/cm³, de preferência, de 0,900 a 0,950 g/cm³, e com pesos moleculares ponderais médios M_w , variando de 20.000 a 500.000. α -Olefinas usadas, de preferência, na copolimerização de etileno para a produção de polietileno linear com baixa ou média densidade (conhecidos pelas abreviaturas VLDPE ou LLDPE), são 1-butenos, 1-hexenos e 1-octenos. A relação molar de α -olefina/etileno é selecionada, uma vez que todas as outras condições foram determinadas, com base no teor desejado de comonômero no copolímero, e varia usualmente de 0,005 a 2,0, de preferência, de 0,1 a 1,0, ainda mais

preferivelmente, de 0,1 a 0,4.

[0079] Os (co)polímeros de etileno assim obtidos apresentam excelentes características mecânicas e reológicas, comparáveis ou até maiores do que aquelas dos melhores polietilenos comerciais apresentando uma densidade e composição similar, porém apresentam uma pegajosidade muito menor, expressa como capacidade de encolamento, usualmente inferior a 260 cN, de preferência, variando de 130 a 200 cN, sendo que os polietilenos obtidos com processos análogos, porém na presença de catalisadores tradicionais, produzidos a partir de componentes sólidos contendo apenas um tipo de composto doador de elétron, apresentam valores de capacidade acima de 300 cN.

[0080] De acordo com uma concretização particular da presente invenção, o referido processo para a copolimerização de etileno pode ser usado vantajosamente para produzir polietileno linear apresentando uma densidade baixa até ultra-baixa, nominalmente abaixo de 0,915 g/ml, de preferência, variando de 0,900 a 0,915 g/ml, mais preferivelmente, de 0,905 a 0,915 g/ml, por meio de polimerização em fase gás, de uma mistura gasosa incluindo etileno e, pelo menos, uma alfa-olefina apresentando de 4 a 10 átomos de carbono, na presença do catalisador de polimerização da presente invenção. De preferência, o processo de polimerização é realizado a uma temperatura variando de 70 a 95°C, dependendo da densidade do (co)polímero a ser obtido, e a uma pressão variando de 300 a 3000 kPa, mais preferivelmente, de 500 a 1000 kPa. As alfa-olefinas usadas, de preferência, para a produção de referido polietileno linear de baixa densidade ou de densidade muito baixa (indicado como LLDPE e VLDPE), são 1-butenos, 1-hexenos, 1-octenos e misturas de referidos co-monômeros, por exemplo 1-hexeno/1-butenos em uma relação molar de 2/1. Em alguns casos, polipropileno também podem ser reagidos vantajosamente, em uma relação molar, com relação ao etileno, variando de 0,1-0,3. A relação molar de alfa-olefina/etileno é selecionada pelo perito técnico, uma vez que todas as outras concentrações foram selecionadas, de forma a se obter, ao final, o teor desejado de co-monômero no copolímero, e varia, de preferência, de 0,1 a 0,80, mais preferivelmente, de 0,1 a 0,4. Para se obter o melhor desempenho do

polietileno assim obtido, verificou-se que é conveniente o uso de relações alfa-olefina/etileno que aumentam (nas faixas indicadas acima) com o incremento do peso molecular do copolímero.

[0081] De acordo com esta concretização, obtém-se polietileno linear apresentando uma densidade inferior a 0,915 g/ml, um peso molecular ponderal médio M_w variando de 20.000 a 500.000, e uma distribuição de MWD (M_w/M_n) variando de 2 a 7, de preferência, de 2,5 a 4. Estes copolímeros de etileno apresentam uma morfologia, distribuição de peso molecular e distribuição do comonômero na cadeia que são tais a proporcionar, no complexo, uma combinação de propriedades altamente desejáveis, como: excelente reologia, com uma sensibilidade ao cisalhamento (abreviado usualmente como SS [shear sensitivity]) de acordo com ASTM D1238-01, pelo menos maior do que 20, e, de preferência, variando de 25 a 40; um alta resistência mecânica, resistência ao rasgamento, resistência ao estiramento, resistência à perfuração; uma baixa pegajosidade residual em forma de película e granular. Em particular, a reduzida pegajosidade permite o controle do processo de fase gás de tal forma a evitar qualquer aumento indesejado do peso do leito fluido e risco de colapso.

[0082] A presente invenção é ilustrada particularmente em seus numerosos aspectos por meio dos exemplos a seguir que são oferecidos unicamente para fins ilustrativos, e que de forma alguma devem ser considerados como limitando a abrangência da invenção propriamente dita.

[0083] EXEMPLOS

[0084] Usou-se os métodos analíticos e de caracterização a seguir.

[0085] Índice de fluxo em fusão

[0086] O índice de fluxo em fusão (MFI, Melt Flow Index) correlacionou-se com o peso molecular ponderal médio do polímero, medido de acordo com a técnica do padrão ASTM-D 1238 E. O MFI é indicado, medido com um peso de 2,16 kg a 190°C, expresso como gramas de polímero fundido em 10 minutos (g/10 min).

[0087] Sensibilidade ao cisalhamento, (SS, Shear Sensitivity)

[0088] Calculado como a relação entre o MFI a 2,16 kg e o MFI a 21,6 kg, ambos

medidos de acordo com a técnica convencional descrita acima. Este parâmetro é conhecido por correlacionar-se com a distribuição de peso molecular.

[0089] Densidade

[0090] Determinado de acordo com o método ASTM D1505-98.

[0091] Pegajosidade residual

[0092] Determinada como uma medição da capacidade de encolamento de acordo com o método ASTM D5458-95

[0093] Dardo

[0094] Determinado de acordo com o método ASTM D 1709-01 (Método de teste B).

[0095] Resistência à perfuração

[0096] Determinado de acordo com o método ASTM D5748-95

[0097] Elmendorf

[0098] Determinado de acordo com o método ASTM D1922-00

[0099] Reagentes e materiais

[00100] Os reagentes e materiais a seguir foram usados, em particular, nas concretizações práticas que são objeto dos exemplos a seguir. Exceto se especificado de outra forma, os produtos foram usados conforme recebidos do fornecedor.

[00101] Cloreto de magnésio ALDRICH (MgCl_2 , pó, pureza >99,9%); tricloreto de titânio ALDRICH (TiCl_3 , pureza >99,99%), ácido 2-etil-hexanóico (pureza de 99,00%) produzido pela BASF; 1-butanol ALDRICH (pureza de 99,8%); tetraidrofurano (THF) ALDRICH (pureza de 99,9%); dietil monocloro alumínio (DEAC, Diethyl Mono Chloro Aluminum) (pureza de 99,90%); tri-n-hexil alumínio (pureza de 99,90%), trietil alumínio (pureza de 99,90%), trimetil alumínio (pureza de 99,90%), produtos CROMPTON; n-heptano, produzido por Synthesis-(PR) sob o nome de SYNTSOL LP 7, purificado por meio de passagem sobre peneiras moleculares.

[00102] Exemplo 1

[00103] 30 ml de uma suspensão de heptano contendo 1,0 g de um precursor sólido em forma de pó, preparado de acordo com o método descrito na patente U.S.

nº 5,290,745 cujo teor é incluído integralmente aqui por referência, particularmente o exemplo 1, parágrafos (a) e (b) para a preparação do precursor sólido por meio de técnica de secagem por pulverização, são carregados em um frasco de vidro com volume de 200 ml, equipado com agitação mecânica e colocados sob atmosfera inerte de nitrogênio. O precursor continha 660 mg de componente cataliticamente ativo compreendendo 0,51 mmol de Ti, 2,82 mmoles de Mg, 7,17 mmoles de Cl, 4,34 mmoles de tetraidrofurano (THF; composto doador de elétron D) e 340 mg de sílica apresentando as seguintes características: diâmetro médio de 0,1 micron, porosidade de 0,25 cm³/g, área superficial por B.E.T. 25 m²/g.

[00104] Adicionou-se mais 70 ml de heptano, em conjunto com 0,2 ml de 1-butanol (2,19 mmoles), e a suspensão é deixada 20 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, a temperatura é trazida a 70°C durante 25 minutos, e, subsequentemente, a mistura é novamente resfriada à temperatura ambiente.

[00105] Obteve-se uma suspensão contendo 1025 mg de componente sólido de catalisador compreendendo os seguintes constituintes: Ti 0,51 mmoles; Mg 2,82 mmoles; Cl 7,17 mmoles; sílica 340 mg; THF 2,01 mmoles; BuOH 1,65 mmol, com uma relação molar BuOH/THF no sólido igual a 0,826. Ele não é separado do líquido de suspensão, porém é submetido diretamente à ativação por meio do tratamento descrito no exemplo a seguir.

[00106] Exemplo 2

[00107] O componente sólido obtido no exemplo 1 é ativado por meio de contato e reação com uma quantidade vantajosa, de um alquil alumínio em duas etapas subsequentes.

[00108] 1,3 de tri-n-hexil alumínio 1 M em heptano (THA 1,3 mmol), diluído em, aproximadamente, mais 10 ml de heptano (THA/(BuOH+THF) relação = 0,355), foi adicionado a 100 ml da suspensão obtida no exemplo 1, contendo 1000 mg de componente sólido, introduzido em um recipiente de vidro sob nitrogênio. A mistura como um todo é deixada agitando à temperatura ambiente durante cerca de 60 minutos, e adiciona-se então 2,17 ml de cloreto de dietil alumínio 1 M em heptano (DEAC; 2,17 mmoles; DEAC/(BuOH+THF) relação = 0,593), à mesma temperatura,

deixando a mistura sob agitação durante 60 minutos. Obtém-se uma suspensão do componente sólido ativado, apresentando uma concentração de titânio de 4,5 mmoles/l, que é introduzida diretamente no reator de polimerização para a preparação do polietileno desejado.

[00109] Exemplo 3

[00110] O procedimento do Exemplo 1 precedente é repetido exatamente, porém, adiciona-se 0,35 ml de ácido 2-etil-hexanóico puro (AEE; 2,19 mmoles) ao invés de n-butanol como composto prótico D_p. Ao término, obtém-se 1064 mg de componente sólido de catalisador, em uma suspensão de heptano, compreendendo: Ti, 0,50 mmol; Mg, 2,82 mmoles; Cl, 7,17 mmoles; sílica, 339,88 mg; THF, 3,39 mmoles; AEE, 0,92 mmol, com uma relação molar do THF/AEE sólido = 0,272.

[00111] Exemplo 4

[00112] O componente sólido de catalisador obtido no Exemplo 3 precedente é ativado com o mesmo procedimento descrito no exemplo 2, porém usando-se as seguintes quantidades de reagentes:

[00113] 1,3 ml de tri-n-hexil alumínio 1M em heptano (1,3 mmol; diluído em cerca de 10 ml de heptano (THA/(AEE+THF) relação = 0,302), 2,17 ml de cloreto de dietil alumínio 1 M (DEAC/(AEE+THF) relação = 0,503).

[00114] Ao término, obtém-se uma suspensão compreendendo uma concentração de titânio igual a 4,4 mmoles/litro.

[00115] Exemplo 5

[00116] O procedimento do Exemplo 1 precedente é repetido exatamente usando-se os mesmos reagentes nas mesmas quantidades, sendo a única diferença a adição de 0,1 ml de butanol (1,095 mmol) na suspensão de sólido precursor em lugar de 0,2 ml. Obtém-se 952 mg de um componente sólido de catalisador ao término, em uma suspensão de heptano, compreendendo: Ti, 0,50 mmol; Mg, 2,82 mmoles; Cl, 7,17 mmoles; sílica, 340 mg; THF, 2,83 moles, BuOH, 0,825 mmol, com uma relação molar de BuOH/THF na matéria sólida igual a 0,291.

[00117] Exemplo 6

[00118] O componente sólido, obtido como descrito no exemplo 5 precedente, é

ativado usando-se um procedimento similar ao indicado no exemplo 2 precedente.

[00119] 0,87 ml de tri-n-hexil alumínio 1 M em heptano (0,87 mmol), diluído em mais 10 ml de heptano (relação THA/(BuOH+THF) = 0,238) foram adicionados a 100 ml da suspensão obtida no exemplo 5, contendo 952 mg de componente sólido, introduzidos em um recipiente de vidro sob nitrogênio. A mistura é deixada agitando, à temperatura ambiente, durante cerca de 60 minutos e, à mesma temperatura, adicionou-se 2,17 ml de cloreto de dietil alumínio 1 M em heptano (DEAC: 2,17 mmoles; relação DEAC/(BuOH+THF) = 0,594) sob agitação contínua durante cerca de 60 minutos. Obtém-se uma suspensão do componente sólido ativado, com uma concentração de titânio de 4,5 mmoles/l, que é usada tal qual na reação de polimerização.

[00120] Exemplos de 7-14. Polimerização de etileno.

[00121] Realizou-se vários testes de copolimerização de (C₂) com 1-hexeno (C₆), em um reator de leito fluido de fase gás, apresentando uma geometria cilíndrica, similar ao reator ilustrado e descrito nas patentes US 4.302.565, US 4.302.566, US 4.303.771, indicadas acima, cujos teores são incorporados aqui integralmente como referência, com um volume interno total de 2,33 m³. A reação foi realizada a uma temperatura média de 84°C. Um fluxo gasoso contendo etileno e 1-hexeno é introduzido por baixo, através de uma placa de distribuição com uma taxa de superfície de gás de cerca de 0,50 m/s. A taxa de etileno/1-hexeno é fixada como indicado na Tabela 1 abaixo, para cada teste. Tabela 1 também indica as condições de leito fluido (peso, nível e tempo de permanência expresso em termos de BTO, inversão do leito).

[00122] A suspensão do componente sólido ativado, preparada como descrito nos exemplos precedentes 2 ou 4, é introduzida lateralmente no reator em conjunto com uma solução de co-catalisador, consistindo de trimetil alumínio (TMA) ou trietil alumínio (TEA) a 5% em peso em hexano, com uma taxa de fluxo que é tal a respeitar a relação atômica Al/Ti de acordo com o que é especificado na Tabela 1.

[00123] O catalisador em sua forma ativada final é formado por meio de reação do componente sólido ativado e o co-catalisador in situ diretamente no leito fluido.

[00124] O polímero obtido em forma de um particulado grosseiramente esférico apresentando a densidade e diâmetro médio (APS) indicados na Tabela 1, é removido continuamente na parte inferior do reator, submetido à desativação do catalisador, separação dos monômeros não-reagidos e direcionado para um aparelho de extrusão-granulação para se obter o produto em forma granulada, adequado para transporte e transformação subsequente. Tabela 1 indica a atividade do catalisador (em kg de polímero por grama de Ti no catalisador) para cada teste.

[00125] Uma parte do polímero é caracterizada quanto às propriedades reológicas (índice de fusão MI e sensibilidade ao cisalhamento SS) e à densidade. Uma parte é submetida à filmagem usando um aparelho de extrusão com sopro Mod. UNION TR60 com uma linha de fundição de camada simples Bielloni para se obter películas vantajosas para medição das propriedades mecânicas (resistência à perfuração, ao dardo, e teste de Elmendorf (MD)). Uma parte da película é medida para se determinar a capacidade de encolamento de acordo com o método ASTM D5458-95 que está correlacionada com a pegajosidade residual.

[00126] Exemplos 15 e 16 (comparativos)

[00127] Realizou-se dois testes de polimerização com o mesmo reator e em condições análogas àquelas descritas nos exemplos de 7 a 14 precedentes, usando-se um catalisador obtido partindo do componente sólido não-modificado, preparado de acordo com Exemplo 1 da patente US 5,290,745 acima, porém ativado repetindo-se o processo do Exemplo 2 precedente. As condições adotadas e características dos polímeros obtidos encontram-se resumidas nas Tabelas 1 e 2 abaixo.

[00128] Examinando-se os dados na Tabela 2, é possível observar imediatamente a surpreendente redução da capacidade de encolamento do polietileno (sempre menor do que 190 cN) em todos os exemplos de acordo com a invenção, com relação aos valores de 327 e 350 cN, característicos de polietilenos obtidos com o processo baseado em catalisadores tradicionais. Ao contrário, todas as outras características encontram-se alinhadas com os valores satisfatórios de polietilenos tradicionais.

Tabela 1: Processo de polimerização

Exemplo	7	8	9	10	11	12	13	14	15 (Comp)	16 (Comp)
Componente sólido de catalisador (Ex., nº)	2	4	4	4	4	4	2	2	--	--
Pressão (kPa)	605	708	771	779	833	790	725	745	690	748
Alquil alumínio	TMA	TEA	TEA	TMA	TMA	TMA	TMA	TMA	TEA	TMA
Al/Ti (átomo/átomo)	91	95	85	79	110	46	75	73	141,2	93,5
H ₂ /etileno (mol/mol)	0,225	0,199	0,172	0,182	0,184	0,202	0,196	0,184	0,185	0,22
Hexeno/etileno (mol/mol)	0,149	0,177	0,163	0,151	0,154	0,161	0,145	0,138	0,140	0,153
Peso do leito (kg)	58	56	55	54	53	52	54	54	57,6	54,1
Nível do leito (m)	2,1	2,2	2,2	2,2	2,3	2,1	2,1	2,0	2,1	1,99
bto (h)	3,0	3,0	3,1	3,2	2,8	2,8	3,0	3,0	2,5	2,7
Produção (kg/h)	19,1	19,0	17,7	17,0	17,0	19,0	19,0	18,0	22,7	20
Atividade (kg _{PE} /g _{TI})	1163	1170	1053	1015	1053	948	1068	1060	1290	910

Tabela 2: Caracterização de polietileno

Exemplo	7	8	9	10	11	12	13	14	15 (comp)	16 (comp)
MI (g/10 min)	2,55	2,67	2,56	2,63	2,46	2,48	2,60	2,55	2,83	2,51
Densidade (g/cm ³)	0,9171	0,9175	0,9181	0,9167	0,9177	0,9173	0,9171	0,9182	0,9192	0,9169
S.S.	31,0	29,6	30,6	30,0	31,2	29,7	30,5	30,0	31,0	29,0
Densidade em massa (g/cm ³)	0,297	0,303	0,310	0,284	0,274	0,276	0,308	0,325	0,331	0,352
APS (µm)	566	620	617	651	643	670	536	540	513	563
Capacidade de encolamento (cN)	183	172	158	181	183	166	176	169	327	350
Perfuração (N/mm)	1461	1461	1356	1501	1776	1642	1450	1536	1387	1450
Dardo (J/mm)	35	43	41	50	33	50	44	42	33	37
Elmendorf MD (N/mm)	130	121	103	101	106	110	134	136	132	170

[00129] Exemplos de 17-23: (co)polimerização de etileno.

[00130] Realizou-se vários testes de copolimerização de etileno (C_2) com 1-hexeno (C_6), no mesmo reator de leito fluido em fase gás como descrito no exemplo 7 precedente. A reação foi realizada a uma temperatura média de $84^{\circ}C$. Um fluxo gasoso contendo etileno e 1-hexeno é introduzido por baixo através de uma placa de distribuição com uma taxa de superfície de gás de cerca de 0,50 m/s. A relação etileno/1-hexeno é fixada como indicado na Tabela 3 abaixo, para cada teste. Tabela 3 também indica as condições de leito fluido (peso, nível e tempo de residência expressos em termos de BTO, inversão do leito).

[00131] A suspensão de componente sólido ativado, preparada como descrito nos Exemplos 2 ou 6 precedentes, é introduzida lateralmente no reator juntamente com uma solução de co-catalisador, consistindo de trimetil alumínio (TMA) ou trietil alumínio (TEA) a 5% em peso em hexano, com uma taxa de fluxo que é tal a respeitar a relação atômica Al/Ti de acordo com o que se especificou na Tabela 3.

[00132] O catalisador em sua forma ativada final é formado por meio de reação do componente sólido ativado e o co-catalisador in situ diretamente no leito fluido.

[00133] O polímero obtido em forma de um particulado grosseiramente esférico apresentando a densidade de diâmetro médio (APS) indicado na Tabela 3, é removido continuamente pela parte inferior do reator, submetido a desativação do catalisador, separação dos monômeros não-reagidos, e direcionado para um aparelho de extrusão-granulação para se obter o produto em forma granulada, apropriado para transporte e subsequente transformação. Tabela 3 indica a atividade do catalisador (em kg de polímero por grama de Ti no catalisador) para cada teste.

[00134] Uma parte do polímero é caracterizada quanto às propriedades reológicas (índice de fusão MI e sensibilidade ao cisalhamento SS) e à densidade. Uma parte é submetida a produção de película usando-se um aparelho de extrusão com sopro Mod. UNION TR60 com uma linha de fundição de camada simples Bielloni para se obter películas vantajosas para medir as propriedades mecânicas (resistência à perfuração e dardo).

[00135] Exemplo 24 (comparativo)

[00136] Realizou-se um teste de polimerização no mesmo reator e em condições análogas aquelas descritas no exemplo 17 precedente, usando-se um catalisador obtido partindo-se do componente sólido não-modificado, preparado de acordo com o componente sólido não-modificado, preparado de acordo com o exemplo 1 da patente US 5,290,745 indicada acima, e ativado repetindo-se o processo do exemplo 2 precedente. No entanto, foi impossível completar o teste de polimerização devido ao crescente peso do leito, que, após alguns minutos de produção, não podia mais ser sustentado pelo fluxo de gás. Este resultado pode ser atribuído à excessiva pegajosidade do copolímero assim produzido, que tende a aglomerar-se no próprio reator de polimerização e é difícil de remover. Portanto, é evidente o progresso técnico distinto representado pelo processo da presente invenção.

Tabela 3: Processo de polimerização e caracterização de produtos.

Exemplo	17	18	19	20	21	22	23	24 (comp.)
Componente sólido ativado (ex. preparativo nº)	2	2	2	2	6	6	6	---
Pressão (kPa)	516	553	676	673	535	550	520	535
Temperatura (°C)	80	83	82	84	80	83	84	80
TEA/Ti (mol./atom)	61	61	70	60	48	47	45	63
H ₂ /etileno (mol/mol)	0,102	0,135	0,205	0,216	0,108	0,225	0,170	0,112
1-hexeno/etileno (mol/mol)	---	---	0,163	0,149	---	0,145	---	---
1-butenos/etileno (mol/mol)	0,227	0,186	---	---	0,215	---	0,315	0,215
Peso do leito (kg)	49	50	48	52	54	56	56	> 60
BTO (h)	2,3	2,4	2,3	2,4	2,6	2,7	2,6	n.d.
Produção (kg/h)	20,8	20,8	21	21,5	20,6	20,4	20	n.d.
Atividade (kg _{PE} /g _{Ti})	1080	1138	1054	1043	953	919	940	n.d.
Densidade (g/cm ³)	0,908	0,913	0,913	0,914	0,909	0,913	0,913	n.d.
Densidade aparente	0,269	0,270	0,274	0,298	0,300	0,340	0,302	n.d.

(g/cm ³)								
MI (g/10 min)	1,0	1,17	2,97	3,43	0,98	3,08	1,3	n.d.
S.S.	29,1	30,2	31,4	32	30,1	28,7	29,9	n.d.
Perfuração (N/mm)	1048	1342	1337	1298	1050	1320	1315	n.d.
Dardo (J/mm)	98	63	67	65	97	68	61	n.d.

n.d.: não determinado

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de um componente sólido de catalisador para a (co)polimerização de etileno, compreendendo titânio, magnésio, cloro, um composto prótico organo-oxigenado D_P , e um composto aprótico doador de elétron neutro D, nas seguintes faixas de razão molar:

$$Mg/Ti = 1,0-50;$$

$$D/Ti = 1,0-15;$$

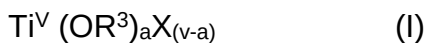
$$Cl/Ti = 6,0-100;$$

$$D_P/D = 0,05-3,$$

e compreendendo adicionalmente um sólido inerte, numa quantidade variando de 10 a 90% em peso com relação ao peso total do componente sólido, em que o dito titânio está em um estado de oxidação +3,

caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas, em sucessão:

(a) formação de uma mistura e dissolução, em composto doador de elétron aprótico D, de um cloreto de magnésio e um composto de titânio apresentando fórmula (I):



sendo que cada R^3 representa um radical hidrocarbila ou acila apresentando de 1 a 15 átomos de carbono;

cada X é selecionado dentre cloro, bromo ou iodo;

v é 3, e representa o estado de oxidação de titânio,

a é um número variando de 0 a v,

com uma relação molar entre magnésio e titânio variando de 1/1 a 50/1;

e compreendendo adicionalmente um sólido inerte,

(b) separação parcial do composto D da dita mistura preparada na etapa (a) até se obter um resíduo sólido à temperatura ambiente, sendo que a relação D/Ti varia de 1,5 a 40,

(c) formação de uma suspensão do dito resíduo sólido em um meio de hidrocarboneto líquido,

(d) adição, na dita suspensão, de um composto prótico organooxigenado D_P , numa quantidade tal que a relação molar D_P/D varia de 0,1 a

1,2, e mantem-se a mistura até que o componente sólido desejado de catalisador é formado, em que a etapa (d) é realizada por meio de aquecimento da mistura a uma temperatura variando de 40 a 100°C, durante um período de tempo que varia de 5 minutos a 5 horas,

em que a mistura em (a) é formada até que pelo menos 50% dos componentes sejam dissolvidos.

2. Processo de acordo com a reivindicação precedente 1, caracterizado pelo fato de que o dito sólido inerte é selecionado dentre sólidos inorgânicos granulares incluídos no grupo: sílica, titânia, sílico-aluminatos, carbonato de cálcio, cloreto de magnésio, apresentando tamanhos médios dos grânulos variando de 10 μm a 300 μm .

3. Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o dito sólido inerte consiste de sílica microesferóide apresentando um diâmetro médio variando de 20 a 100 μm , uma área superficial BET variando de 150 a 400 m^2/g , uma porosidade total igual ou maior que 80% e um raio médio dos poros de 50 a 200 Å.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o dito composto de titânio apresentando fórmula (I) é selecionado dentre cloretos, brometos, alcoolatos e carboxilatos de titânio.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o dito composto apresentando fórmula (I) na etapa (a) é tricloreto de titânio.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o dito cloreto de magnésio encontra-se em forma amorfa.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que, na dita etapa (a), a relação atômica entre magnésio e titânio varia de 1,0 a 50 e a relação (D moles)/(átomos de Ti) varia de 5 a 100.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a dita etapa (a) é realizada a uma temperatura

variando de temperatura ambiente até o ponto de ebulição do composto doador D, por um tempo variando de poucos minutos até 24 horas, até que pelo menos 80% dos ditos compostos de Ti e Mg tenham sido dissolvidos.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a dita etapa (b) é realizada por meio de evaporação, de preferência, por meio de secagem com pulverização.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a relação molar D_p/D na a dita etapa (d) varia de 0,2 a 1,2.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a mistura de reação na a dita etapa (d) é aquecida a uma temperatura de 60 a 80°C, durante um período variando de 5 a 60 minutos.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que no componente sólido, o dito sólido inerte está presente numa quantidade variando de 25 a 50% em peso.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o dito componente sólido é definido pelas seguintes faixas de relação molar entre os constituintes:

$$\text{Mg/Ti} = 1,5-10;$$

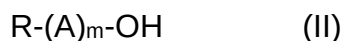
$$\text{D/Ti} = 3,0-8,0;$$

$$\text{Cl/Ti} = 10-25;$$

$$\text{D}_p/D = 0,1-2,0.$$

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que no dito componente sólido, a dita relação D_p/D varia de 0,2 a 1,0.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que o dito composto prótico organo-oxigenado D_p é selecionado de compostos apresentando a fórmula (II) a seguir:



sendo que:

R é um radical alifático, cicloalifático ou aromático, opcionalmente fluorado, contendo de 1 a 30 átomos de carbono,

A é selecionado dentre grupos divalentes apresentando a fórmula CR^1R^2 , CO, SCO e SO, de preferência, CO ou CR^1R^2 , sendo que cada R^1 e R^2 é, independentemente, hidrogênio ou um grupo alifático ou aromático apresentando de 1 a 10 átomos de carbono;

m é 0 ou 1.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que o dito composto prótico organo-oxigenado D_p é selecionado dentre álcoois alifáticos ou aromáticos, de preferência, alifáticos, e ácidos orgânicos, apresentando de 2 a 10 átomos de carbono.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que o dito composto doador de elétron aprótico D é um composto orgânico coordenador apresentando de 3 a 20 átomos de carbono, compreendendo pelo menos um heteroátomo selecionado dentre compostos não-metálicos dos grupos 15 e 16, de preferência, pelo menos um átomo de oxigênio ligado a um átomo de carbono.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato de que o dito composto doador de elétron D é selecionado dentre compostos dos grupos de cetonas, éteres, ésteres, aminas, amidas, tioéteres, e xantatos, lineares ou cíclicos, alifáticos ou aromáticos, apresentando de 4 a 10 átomos de carbono.

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, caracterizado pelo fato de que o dito composto D é selecionado dentre éter dibutílico, éter diexílico, metiletil cetona, diisobutil cetona, tetraidrofurano, dioxano, acetato de etila, butirolactona, de preferência, tetraidrofurano.

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que no dito componente sólido, o dito titânio está presente numa quantidade variando de 1 a 10% em peso.