



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

(11) BR 112012012275-4 B1



(22) Data do Depósito: 18/11/2010

(45) Data de Concessão: 08/10/2019

(54) Título: CATALISADORES DO TIPO ZIEGLER-NATTA PARA A (CO) POLIMERIZAÇÃO DE A-OLEFINAS COM UMA PRODUTIVIDADE ELEVADA

(51) Int.Cl.: C08F 4/655; C08F 10/00.

(30) Prioridade Unionista: 23/11/2009 IT MI2009A 002057.

(73) Titular(es): VERSALIS S.P.A..

(72) Inventor(es): FRANCESCO MASI; MARIO POLESSELLO; ROBERTO FUSCO; ANNA SOMMAZZI; ANTONIO ALFONSO PROTO; LAURA MEDA; GIUSEPPE CONTI; FRANCESCO MENCONI.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010007067 de 18/11/2010

(87) Publicação PCT: WO 2011/060958 de 26/05/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/05/2012

(57) Resumo: CATALISADORES DO TIPO ZIEGLER-NATTA PARA A (CO) POLIMERIZAÇÃO DE alfa-OLEFINAS COM UMA PRODUTIVIDADE ELEVADA Catalisador sólido com uma estabilidade térmica elevada para a (co)polimerização de alfa-olefinas, compreendendo titânio, magnésio, pelo menos um metal selecionado de háfnio e zircônio, alumínio e cloro, sendo que pelo menos 60% do titânio está no estado de oxidação +3, e, quando examinado por meios de espectroscopia XPS, tem uma característica de banda de absorção de uma energia de ligação variando de 455 a 458 eV. O referido catalisador, usado em combinação com um co-catalisador adequado em processos de (co)polimerização de alfa-olefinas em uma temperatura elevada, mostra uma produtividade melhorada, uma incorporação elevada de co-monômeros na copolimerização de etileno e uma estabilidade térmica aumentada com respeito aos sistemas até agora.

“CATALISADORES DO TIPO ZIEGLER-NATTA PARA A (CO) POLIMERIZAÇÃO DE α -OLEFINAS COM UMA PRODUTIVIDADE ELEVADA”

[0001] A presente invenção se refere a um catalisador do tipo Ziegler-Natta para a (co) polimerização de α -olefinas, tendo uma elevada produtividade e estabilidade térmica.

[0002] Mais especificamente, a presente invenção se refere a um catalisador melhorado do tipo de Ziegler-Natta com uma atividade elevada e estabilidade térmica, que forma um sistema catalítico que é particularmente eficaz em processos de polimerização e copolimerização de alta temperatura de α -olefinas, especialmente etileno, para a obtenção de produtividades industriais elevadas.

[0003] Sabe-se que α -olefinas, e em particular, etileno, podem ser polimerizados em processos de pressão baixa, média ou alta com catalisadores do tipo Ziegler-Natta (ZN) para produzir polímeros substancialmente lineares com pesos moleculares elevados. Estes catalisadores geralmente consistem em um composto com base em um ou mais elementos do quarto a sexto grupos da Tabela Periódica, em combinação com um composto organometálico ou um hidreto de um dos elementos dos grupos 1, 2 ou 13 da Tabela Periódica, especialmente alquila de alumínio. Catalisadores ZN compreendendo um sólido contendo um metal de transição (geralmente de titânio), um metal bivalente (geralmente magnésio), um halogênio (geralmente cloro), e, opcionalmente, um composto doador de elétron, são particularmente conhecidos. Estes catalisadores sólidos, combinados com um composto organometálico de alumínio, formam sistemas catalíticos ativos na polimerização ou copolimerização [a seguir (co)polimerização de etileno], em processos realizados a baixas temperaturas e pressões. Patentes dos EUA 3.642.746, por exemplo, descreve um sólido catalítico obtido por contato de um composto de um metal de transição com o haleto de um metal bivalente tratado com um doador de elétrons. De acordo com a patente nos EUA 4.421.674, o catalisador é obtido por contato de um composto de um metal de transição com o produto de secagem por pulverização de uma solução de cloreto de magnésio em etanol. De acordo com a patente GB 1.401.708, o catalisador sólido é obtido pela interação de

um cloreto de magnésio com um composto não halogenado de um metal de transição e um haleto de alumínio. Patentes US 3.901.863 e EUA 4.292.200 descrevem catalisadores obtidos colocando um composto de magnésio não halogenado em contato com um composto não halogenado de um metal de transição e com um haleto de alumínio.

[0004] Patentes EUA 4.843.049 e EP 243.327 descrevem um catalisador sólido que contém titânio, magnésio, alumínio, cloro e grupos alcoxila, altamente ativos em processos de (co)polimerização de etileno realizados a uma baixa temperatura e pressão, com a técnica de suspensão e em processos de temperatura e pressão elevadas em vasos ou reatores tubulares, respectivamente. Estes sólidos catalíticos são geralmente preparados por reação de um veículo ativo de cloreto de magnésio obtido pela secagem por pulverização de uma solução de etanol do mesmo, com tetra-alcóxido de titânio ou tetracloreto de titânio e, subsequentemente, com um cloreto de alquila de alumínio.

[0005] Sabe-se sendo que a (co)polimerização de etileno a altas temperaturas (160-260°C) oferece vantagens consideráveis em relação aos processos de polimerização em suspensão a baixas temperaturas (50-90°C) [Y. V. Kissin, D. L. Beach J. App. Polym. Sci. 28, 1171-1182 (1984)]: i) a separação rápida do polímero do solvente por evaporação do último quando a pressão diminui; ii) a possibilidade de produzir grânulos de polímero imediatamente após o polímero fundido ter sido removido do reator; iii) exploração do calor de reação para manter a temperatura elevada, em vez da sua remoção por resfriamento, iv) a possibilidade de utilizar reatores geralmente adotados para os processos de polimerização de alta pressão.

[0006] Sabe-se também que os catalisadores adequados para operar sob condições de baixa temperatura fornecem modestos desempenhos catalíticos a temperaturas elevadas, em termos de uma redução tanto das produções catalíticas quanto os pesos moleculares e não é, por conseguinte possível utilizá-los como tais em processos de alta temperatura. Além disso, os tempos de permanência no reator nestes processos são muito curtos (na ordem de poucos minutos) e não podem ser aumentados devido à curta vida do catalisador causada por processos de

desativação muito rápidos sob estas condições. Os catalisadores utilizados devem, portanto, alcançar sua atividade máxima em tempos extremamente rápidos e tempos de indução não são tolerados.

[0007] Várias tentativas têm sido feitas para superar algumas destas desvantagens, por exemplo, para melhorar as propriedades dos polímeros e copolímeros de olefinas, utilizando catalisadores com base em misturas de metais de transição. EP 177.189 e EP 146.507, por exemplo, ambas descrevem a preparação e utilização de catalisadores do tipo ZN consistindo em titânio e háfnio para a obtenção de polietileno com uma distribuição de peso molecular ampla (bimodal). O processo para a preparação destes catalisadores consiste na introdução de titânio e háfnio em duas etapas separadas. A patente EP 523.785 descreve que a introdução de ligações de magnésio-carboxilato e metal de transição-carboxilato permitindo que os sólidos catalíticos sejam obtidos, que representam uma melhoria em relação à técnica conhecida em termos de atividade nos processos de (co)polimerização de etileno e outros α -olefinas, em processos realizados a baixa pressão e temperatura, a alta pressão e temperatura e em solução e também em relação à natureza dos polímeros obtidos. A patente EP 1.171.479 reivindica um catalisador particular bimetálico do tipo ZN, suportado em cloreto de magnésio, que permite a produção de polímeros e de (co)polímeros de α -olefinas com pesos moleculares elevados também em processos de temperatura elevada.

[0008] Também no caso deste último catalisador, no entanto, apesar da sua atividade de realçada com respeito à técnica conhecida, há ainda uma rápida degradação dos desempenhos catalíticos em termos de produção e certas propriedades dos polímeros obtidos, em particular, os pesos moleculares médios, a temperaturas mais elevadas ($T > 220^{\circ}\text{C}$) e durante tempos de permanência mais longos.

[0009] Geralmente acredita-se que a queda no desempenho é devido tanto à degradação pelo calor, [JP Machon, R. Hermant, JP Houzeaux, J. Polym Sci 52, 107 (1975); J.A. Delgado Oyague, JL Hernandez Vaquero-Alvarez, Plastic and Rubber

Processing and Applications 8, 3 (1987)], e também à desativação dos sítios superfície ativa de Ti (III) causada pelo poder alquilante excessivo das triálquila de alumínio a temperaturas elevadas [J.P. Machon, R. Hermant, J.P. Houzeaux, J. Polym. Sci. 52, 107 (1975)].

[0010] A influência de alquilas de alumínio sobre a redução de titânio é também conhecida[A. Schindler, Makromol. Chem. 118, 1 (1968); G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, Gazz. Chim. It. 87, 549, (1957); G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, P. Longi, Gazz. Chim. It. 87, 570, (1957)]. Em particular, a alquilação simultânea de sítios Ti (III) adjacentes causa a redução rápida de Ti (III) para Ti (II) (D.F. Hoeg - em The Stereochemistry of Macromolecules” – Vol. 1, p. 47-Marcel Dekker Inc . Nova Iorque 1967).

[0011] A fim de resolver os problemas e os inconvenientes acima e melhorar ainda mais o processo de produção de poliolefinas, o Requerente descobriu agora um novo grupo de catalisadores, obtidos caracteristicamente regulando as variáveis associadas com a formação de partículas sólidas, durante a reação de cloro-alquilação, por meio do qual é possível obter desempenhos catalíticos muito mais elevados com respeito à técnica conhecida em termos de produtividade e estabilidade com o tempo em processos de alta temperatura de polimerização, tanto em solução quanto sob alta pressão.

[0012] Um primeiro objetivo da presente invenção, por conseguinte, se refere a um catalisador sólido para a (co)polimerização de α -olefinas, compreendendo titânio, magnésio, alumínio, cloro e pelo menos um metal selecionado a partir de háfnio e zircônio, nas seguintes relações molares:

$$M/Ti = 0,2-5,0; Mg/Ti = 3,0-15,0; Al/Ti = 0,1-4,0; Cl/Ti = 15,0 -60,0$$

sendo que M é um metal selecionado de háfnio e zircônio ou uma mistura destes, preferivelmente de háfnio e em que titânio, magnésio, o referido metal M, alumínio e cloro representam pelo menos 80% em peso, preferivelmente de 85% a 100% em peso, do catalisador;

caracterizado pelo fato de pelo menos 60%, preferivelmente pelo menos 80%, do titânio está em estado de oxidação +3 e, quando examinado por meio de

espectroscopia XPS, tem uma faixa de absorção característica de uma energia de ligação variando de 454 para 458 eV, preferivelmente centrado em torno do valor de $456 \pm 1\text{eV}$.

[0013] O termo "(co)polimerização", tal como utilizado na presente descrição e reivindicações, com referência a α -olefinas, se refere tanto a homo-polimerização de uma α -olefina, por exemplo, de etileno para formar polietileno cristalino de alta densidade, ou propileno para formar o polipropileno, e também a (co)polimerização de uma α -olefina com, pelo menos, um composto diferente insaturado copolimerizável com ele (obviamente incluindo uma α -olefina diferente), por exemplo, a co-polimerização de etileno e de etilideno-norborneno para formar um polietileno reticulável, ou a co-polimerização do etileno com 1-butenos para formar polietileno de baixa densidade linear.

[0014] Para maior simplicidade, na presente descrição e reivindicações, os termos "mole" e "relação molar" são utilizados com referência a ambos os compostos consistindo em moléculas e também com referência aos átomos e íons, desconsiderando o último dos termos gram-átomo ou relação atômica, mesmo que cientificamente mais corretos.

[0015] O catalisador de acordo com a presente invenção é caracterizado por um espectro XPS típico de uma estrutura na qual uma fracção dos sítios de titânio da superfície, que interage com um composto de haleto de alquila de alumínio, presumivelmente com a formação de um aduzido cuja estrutura não foi ainda determinada. Com base na relação entre as áreas dos picos característicos de XPS, centralizadas em torno de valores de energia de ligação de 456 e 459, respectivamente, a quantidade destes locais pode ser estimada como sendo pelo menos 10%, preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 40%, do número total de sítios de superfície de Ti que contribuem para a formação do espectro XPS, isto é, os átomos de Ti incluídos na camada de superfície para uma profundidade de aproximadamente 10 nm.

[0016] De acordo com isto, os átomos de titânio de superfície do presente catalisador, no qual se acredita que os centros cataliticamente ativos são formados,

predominantemente (pelo menos 60%) têm estado de oxidação +3, e pelo menos 10% destes é caracterizado por uma maior densidade de carga eletrônica no centro metálico e uma menor energia de ligação em relação ao pico típico mostrado em XPS por catalisadores análogos descritos na técnica conhecida, porém obtido com um processo diferente, por exemplo, aqueles obtidos de acordo com os Pedidos de Patentes Europeias EP-A 523.785 e EP-A 1.171.479 acima mencionadas.

[0017] A técnica espectroscópica conhecida como XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X) é com base no efeito fotoelétrico, a partir do qual os fotoelétrons emitidos da superfície da amostra irradiada são obtidos e analisados. As análises são realizadas em um ambiente de vácuo ultra-elevado ($UHV = 10^{-9}$ Torr) à temperatura ambiente. Para compensar a carga positiva que é produzida na superfície seguindo o processo de fotoemissão, a amostra é atingida por um feixe de elétrons de baixa energia (neutralizador). A área de análise é circular com um diâmetro de 0,8 mm e a profundidade de amostragem é de apenas 10 nm, aproximadamente. Esta é uma análise de superfície, capaz de revelar a presença das espécies químicas mais externas. Uma resposta quantitativa é obtida, referindo-se à percentagem atômica dos elementos mais abundantes, excluindo hidrogênio. A partir dos espectros dos elementos únicos adquiridos em alta resolução, é também possível obter os componentes únicos de um elemento químico particular com uma vizinhança eletrônica diferente, medindo as posições dos picos em termos de energia de ligação, isto é, a energia de dissociação dos elétrons do nível não excitado com uma energia mais elevada, e suas larguras na metade do pico (FWHM, "largura total na metade máxima"). Além disso, a medição relativa às áreas dos componentes permite que a informação qualitativa e quantitativa seja obtida sobre a situação eletrônica real experimentada pelos átomos muito próximos da superfície do sólido catalítico, o que poderia de outra forma não ser revelado com outras técnicas. Uma descrição mais detalhada desta técnica e a sua utilização para pesquisas de superfície podem ser encontradas em numerosas publicações na literatura do campo, por exemplo, como descrito por JF Moulder, Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD, em "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", ed. por J.

Chastain, Div. Phisycal Electronics Div. Eden Prairie, MO EUA (1992).

[0018] Os catalisadores de acordo com a presente invenção mostram uma menor distribuição de titânio de superfície em relação àquele esperado, com base na composição atômica, ao mesmo tempo em que a quantidade de átomos de alumínio é significativamente maior, demonstrando a formação de aduções de superfície de Ti-Al.

[0019] Em particular, o Requerente verificou que pelo menos 10%, preferivelmente de 15 a 40% dos átomos de superfície de titânio do referido catalisador sólido estão em uma situação eletrônica com uma maior densidade de elétrons na base do qual pode ser deduzida a partir do espectro XPS característico, no que diz respeito ao que é observado em sólidos catalíticos contendo Ti e um segundo metal M do grupo 4, isto é, Zr, Hf ou uma mistura dos mesmos, obtida de acordo com os processos da técnica conhecida.

[0020] Um espectro XPS típico de um catalisador sólido de acordo com a presente invenção é ilustrado na Figura 3 incluída aqui. Como é claramente evidente a partir de uma comparação com a curva do espectro XPS de um catalisador sólido obtido de acordo com a descrição do pedido de patente publicado EP 1.171.479, também ilustrado na Figura 3, o catalisador da presente invenção tem um sinal com uma energia de ligação de 456 eV, parcialmente sobreposto com respeito ao sinal principal no 459-460 eV, que pode ser atribuído aos átomos de Ti imersos em uma maior densidade eletrônica com relação aos outros formando o sólido catalítico. A área da faixa correspondente ao sinal de cerca de 456 eV também permite que a quantidade relativa de átomos de superfície de Ti tendo uma vizinhança com uma maior densidade eletrônica, seja medida.

[0021] Embora não seja possível no momento formular qualquer teoria que explique estas diferenças e a sua influência sobre o comportamento dos respectivos catalisadores, verificou-se que os catalisadores de acordo com a presente invenção provam ser extremamente vantajosos em relação aos catalisadores conhecidos até agora, tanto em termos de atividade quanto longevidade em processos de polimerização de α -olefinas, e também em termos do peso molecular dos polímeros

assim produzidos, especialmente em processos de alta temperatura.

[0022] De acordo com um aspecto preferido da presente invenção, o referido catalisador está na forma de um sólido granular tendo uma distribuição tipo Gauss estreita e um valor médio elevado da dimensão máxima dos grânulos formando-a, obtido através do controle das condições de preparação do precursor sólido do catalisador, tal como é descrito em maior detalhe abaixo. Em particular, os grânulos de partículas catalisadoras têm um diâmetro médio variando de 2-15 μm , preferivelmente 3-12 μm , e uma distribuição para que 80% das partículas tenham dimensões dentro de uma faixa de 1 a 30 μm , preferivelmente de 2 a 20 μm . Também descobriu-se que a densidade do catalisador sólido é maior em relação ao que foi anteriormente obtido para os catalisadores do mesmo grupo. Graças a esta morfologia e propriedades, é possível vantajosamente realizar a preparação do catalisador com maior rapidez e eficácia de separação do sólido obtido em suspensão da reação líquida ou meio de lavagem. Além disso, quando o catalisador é obtido na forma de uma suspensão em um meio de hidrocarboneto (por exemplo, decano), é possível preparar suspensões mais concentradas com razoáveis tempos de decantação, assim significativamente reduzindo os custos de transporte e armazenagem dos barris em uma instalação industrial.

[0023] De acordo com um aspecto preferido da presente invenção, o referido catalisador sólido é composto por pelo menos 85%, em peso, preferivelmente de 90 a 100%, mais preferivelmente de 95 a 100%, em peso, de titânio, magnésio, o referido metal M, alumínio e cloro. Além destes elementos, o catalisador pode conter quantidades menores de outros constituintes, sendo possível para que haja a presença de até 15% em peso, preferivelmente até 10% em peso, mais preferivelmente menos do que 5% em peso, de um resíduo não-metálico, normalmente derivando de contra-ânions dos compostos utilizados como reagentes, por exemplo, alcoolatos, grupos brometo, fluoreto, fosfato, resíduos de alquila, e especialmente carboxilatos, sem causar qualquer desvantagem particular. Na base dos resultados analíticos, verificou-se em particular que o referido resíduo não metálico é predominantemente ($> = 50\%$, em peso) composto de ânions de

carboxilato introduzidos com o tratamento de solubilização com ácidos carboxílicos durante a preparação do catalisador, tal como descrito aqui. É também possível ter a presença, preferivelmente não superior a 0,5% em peso, de impurezas de outros metais presentes nos reagentes utilizados para a preparação do catalisador sólido ou seu precursor, sem significativamente modificar as propriedades vantajosas do mesmo. Catalisadores tendo a menor quantidade possível de impurezas de outros metais, particularmente não superior a 0,1%, em peso, no entanto, são preferíveis.

[0024] A quantidade de titânio contido no catalisador da presente invenção preferivelmente não excede 10% em peso, e mais preferivelmente varia de 1 a 5% em peso. Os teores de titânio superiores a 10%, em peso, não oferecem qualquer vantagem adicional em termos de atividade catalítica, presumivelmente devido ao fato de que o titânio adicional está presente no sólido na forma inativa ou não disponível para interagir com a olefina a ser polimerizada.

[0025] Em uma modalidade preferida da presente invenção, os diferentes constituintes estão presentes no catalisador em relações atômicas com respeito ao titânio dentro das seguintes faixas:

$$M/Ti = 0,5 - 4,0, \text{ Mg/Ti} = 6,0-13,0, \text{ Al/Ti} = 0,2-2,0, \text{ Cl/Ti} = 18,0-50,0$$

[0026] Tal como já foi especificado, descobriu-se um processo original e simples para a preparação do catalisador acima, substancialmente compreendendo quatro etapas.

[0027] De acordo com isso, um segundo aspecto da presente invenção se refere a um processo para a preparação de um catalisador sólido para a (co)polimerização de α -olefinas, compreendendo titânio, magnésio, alumínio, cloro e pelo menos um metal M selecionado de háfnio e zircônio, nas seguintes relações molares.

$$M/Ti = 0,2-5,0, \text{ Mg/Ti} = 3,0-15,0, \text{ Al/Ti} = 0,1-4,0; \text{ Cl/Ti} = 15,0 -60,0$$

sendo que: M é um metal selecionado de háfnio e zircônio ou uma mistura destes, preferivelmente de háfnio, compreendendo as seguintes etapas:

(i) preparação de uma mistura de pelo menos um cloreto de magnésio, um composto de titânio, um composto de um metal M, tal como definido acima, e um ácido carboxílico R-COOH, sendo que R é um grupo orgânico tendo de 2 a 30,

preferivelmente de 5 a 15 átomos de carbono, em tais quantidades como a respeitar as seguintes relações molares ou atômicas:

$$M/Ti = 0,2-5,0; Mg/Ti = 3,0-20,0; R-COOH/(Mg + M) = 1,5-8$$

em um meio líquido de hidrocarboneto, sendo que pelo menos um dos referidos compostos de metal, preferivelmente pelo menos cloreto de magnésio, é substancialmente insolúvel, como tal;

(ii) manter a mistura preparada na etapa (i) a uma temperatura variando de 50 a 200°C, preferivelmente de 60 a 130°C durante pelo menos um minuto, preferivelmente durante um tempo de 0,5 a 4 horas, em um recipiente fechado, e filtrando o possível resíduo não dissolvido para obter uma solução;

(iii) adição à solução obtida na etapa (ii), resfriada a uma temperatura variando de 20 a 40°C, um cloreto de alquila de alumínio tendo a seguinte fórmula geral (I)



sendo que R' é um radical de alquila linear ou ramificado, contendo de 1 a 20 átomos de carbono e "n" é um número decimal com valores variando de 0,5 a 2,5, preferivelmente 0,9-2,1;

pelo menos em uma quantidade que é suficiente para precipitar, sob a forma de composto sólido, 70%, preferivelmente 80%, dos metais Mg, M e Ti presentes na solução da referida etapa (ii), preferivelmente a operarem de modo que a temperatura da mistura de reação não exceda 45°C, e a diferença entre a temperatura máxima e temperatura mínima da mistura durante a adição é igual ou inferior a 15°C, para obter uma suspensão;

(iv) aquecer a suspensão obtida na etapa (iii) a uma temperatura variando de 50 a 130°C, preferivelmente entre 70-110°C, durante um tempo de 5 a 180 minutos, preferivelmente de 40 a 150 minutos, a fim de completar a precipitação do sólido, e separando o composto sólido precipitado do líquido de reação, para se obter um precursor sólido do referido catalisador;

(v) tratar o referido precursor sólido com uma quantidade adicional de cloreto de alumínio de alquila tendo a fórmula (I), o mesmo ou diferente daquele

adicionado na referida etapa (iii), com uma relação Al/Ti variando de 5 a 150, a uma temperatura variando de -10 a 50°C, e separando o catalisador assim obtido do líquido da reação.

[0028] O termo "substancialmente insolúvel" tal como utilizado na presente invenção e nas reivindicações, com referência à mistura de um composto em um líquido, significa que mais de 80% do referido composto permanece separado em uma fase imiscível com o referido líquido.

[0029] O termo "(co) polimerização", tal como utilizado na presente descrição e reivindicações, com referência a α -olefinas, se refere tanto a homo-polimerização de uma α -olefina, por exemplo, de etileno para formar polietileno cristalino de alta densidade, quanto propileno para formar polipropileno, e também a (co)polimerização de uma α -olefina com, pelo menos, um composto diferente insaturado copolimerizável com ele (obviamente incluindo uma α -olefina diferente), por exemplo, a co-polimerização de etileno com etilideno- norborneno para formar um polietileno reticulável, ou a co-polimerização do etileno com 1-butenos para formar polietileno de baixa densidade linear.

[0030] Para maior simplicidade, na presente descrição e reivindicações, os termos "mole" e "relação molar" são utilizados com referência a ambos os compostos consistindo em moléculas e também com referência aos átomos e íons, desprezando o último dos termos gram-átomo ou relação atômica, mesmo que cientificamente mais corretos.

[0031] O meio líquido utilizado para preparar a mistura na etapa (i) do processo, pode ser qualquer hidrocarboneto alifático ou aromático, no estado líquido às temperaturas nas quais a referida etapa (i) é realizada. Para este efeito alifático, cicloalifático ou hidrocarbonetos, tais como, por exemplo, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, cicloexano, decalina, tetralina, as misturas de naftenos com um ponto de ebulição variando de 90 a 150°C. Quantidades limitadas de líquidos orgânicos polares, tais como álcoois, éteres, cetonas, no entanto, também podem estar presentes na mistura de reação, possivelmente derivando dos mesmos compostos precursores adicionados em uma mistura, por

exemplo, álcoois ou éteres presentes no cloreto de magnésio obtido de acordo com os conhecidos métodos de secagem por pulverização.

[0032] Na etapa (i), uma mistura é preparada em um líquido de hidrocarboneto inerte, compreendendo ácido carboxílico e os compostos precursores dos metais de titânio, de magnésio, háfnio e/ou zircônio contido no catalisador obtido no final do processo. Estes compostos podem ser selecionados a partir de uma ampla faixa de compostos organometálicos e inorgânicos conhecidos dos referidos metais, solúvel ou insolúvel no hidrocarboneto líquido pré-selecionado. Pelo menos um destes compostos, preferivelmente, pelo menos, dois e mais preferivelmente os compostos de magnésio, háfnio e/ou zircônio, são insolúveis no referido líquido inerte. Todos os compostos precursores dos metais que formam a mistura podem também ser insolúveis no líquido inerte selecionado para a etapa (i). Em uma modalidade particularmente preferida, pelo menos 50%, em peso, com relação ao peso total, dos compostos acima é insolúvel no líquido inerte pré-selecionado. Estes compostos são preferivelmente misturados com o líquido inerte com uma concentração total dos metais (tanto solúveis quanto insolúveis) e variando de 0,05 a 3,0, mais preferivelmente variando de 0,1 a 1,0 moles/l. A ordem com que estes compostos são introduzidos na mistura uns com os outros e com o líquido inerte não é particularmente crítica para os propósitos da presente invenção, porém o ácido carboxílico é preferivelmente adicionado por último.

[0033] Os compostos de titânio, háfnio, magnésio e zircônio são adequadamente selecionados por um especialista na área daqueles que são adequados para serem parcialmente dissolvidos na reação da etapa subsequente (ii). A seleção dos compostos mais adequados para o propósito pode ser realizada com base nos parâmetros de solubilidade de cada composto, se for conhecido, ou com os testes de solubilidade na presença do ácido carboxílico selecionado. Exemplos não limitantes de compostos adequados de titânio, háfnio e zircônio, tanto solúveis quanto insolúveis, são os cloretos, brometos, alcoolatos, hidretos, β -dicetonatos e β -acilésteres, amidas, carbonatos, fosfatos, carboxilatos, os compostos misturados com os referidos contra-íons e misturas dos referidos grupos de compostos.

[0034] Particularmente preferidos são os haletos, especialmente cloretos, e haletos combinados com alcoolatos. Cloretos de magnésio adequados para a presente invenção podem ser as várias formas cristalinas ou amorfas de $MgCl_2$, preferivelmente em pó ou em forma granular fina (Dimensão média $<500\ \mu m$), compreendendo os cloretos de magnésio obtidos por evaporação rápida de acordo com as técnicas conhecidas, por exemplo, por secagem por pulverização, de soluções de etanol concentradas. Outros cloretos, incluídos no escopo da presente invenção são os cloretos de magnésio misturados, no qual há pelo menos um átomo de cloro por átomo Mg, e os restantes contra-íons podem ser outros halogêneos, por exemplo, Br ou F, ou um grupo alcoolato e, por exemplo, etilato ou outro ânion orgânico ou inorgânico. O titânio é preferivelmente introduzido na mistura como um íon tetravalente, isto é, como um composto de Ti (IV).

[0035] Em uma modalidade preferida da presente invenção, o háfnio, magnésio e/ou zircônio são introduzidos na mistura da etapa (i) como cloretos, na forma de sólidos granulares ou em pó. Os compostos de titânio particularmente adequados, além de cloretos e cloretos misturados, são os alcoolatos, tais como tetraetilato Ti ou tetrabutylato.

[0036] A mistura da etapa (i) pode ser preparada pela simples introdução, sob agitação, no líquido inerte, dos compostos metálicos e de ácido carboxílico, o primeiro, preferivelmente na forma granular ou em pó. O ácido carboxílico é preferivelmente introduzido após os compostos metálicos para facilitar o controle de possíveis reações parciais já no momento da mistura. A temperatura durante a formação da mistura é convenientemente mantida a um valor inferior ou igual a $40^\circ C$. As condições de temperatura e pressão normais são evidentemente preferidas para uma maior simplicidade operacional do processo. Realizar a etapa (i) sob condições que são tais como para produzir uma reação parcial dos reagentes, no entanto, não está excluída do escopo da presente invenção. Em uma modalidade possível, especialmente a uma escala industrial, a etapa (i) e a etapa subsequente (ii) podem ser realizadas sem uma solução de continuidade, alimentando os reagentes no mesmo equipamento no qual eles devem reagir uns

com os outros, o qual é mantido fechado e sob tais condições de temperatura, como para ativar a reação com ácido carboxílico desde sua introdução no líquido de hidrocarboneto misturado com os compostos metálicos. Em uma modalidade particular da presente invenção, um ou mais porções adicionais de ácido carboxílico podem ser introduzidas na mistura de reagente também durante a etapa (ii).

[0037] Qualquer outro método para a formação da mistura destes compostos é em qualquer caso, incluído no escopo da presente invenção.

[0038] Os vários compostos metálicos da etapa (i) são introduzidos em uma mistura em relações molares selecionadas em relação às relações atômicas desejadas entre os elementos correspondentes nos sólidos obtidos no final do processo. Estas relações atômicas não são necessariamente idênticas às dos metais nos compostos correspondentes na etapa (i), uma vez que mudanças são possíveis, de acordo com o processo da presente invenção, em relação às condições específicas adotadas, especialmente como um resultado das menores quantidades de compostos restante não dissolvidos e separados no final da etapa (ii) ou que não foram precipitados na etapa (iii) ou (iv), a qual pode normalmente chegar a 30%, mais ou menos, sem significativamente comprometer as propriedades previstas para o catalisador sólido obtido no final do processo de preparação. Um especialista no campo é capaz, nas habituais operações de preparação preliminar do processo, de verificar a entidade destas mudanças e, conseqüentemente, otimizar as relações dos reagentes em relação às relações atômicas desejadas entre os elementos no produto final. As relações atômicas preferidas entre os elementos na etapa (i) do processo da presente invenção são as seguintes:

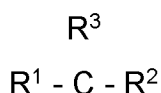
$$M/Ti = 0,5-4,0; Mg/Ti = 3,0-16,0; R-COOH/(Mg + M) = 2,0-4,5$$

[0039] O ácido carboxílico tendo a fórmula RCOOH usada na etapa (i) para a dissolução parcial ou completa dos sólidos presentes no mesmo, tem preferivelmente um número relativamente elevado de átomos de carbono na cadeia, variando de 5 a 15, para favorecer a dissolução em um meio líquido do tipo hidrocarboneto. Os ácidos carboxílicos com vários átomos de carbono superior a 31

são difíceis de encontrar no mercado e não oferecem vantagens particulares em relação àqueles tendo até 30 átomos na cadeia. O grupo R na fórmula de ácido carboxílico pode ser qualquer radical hidrocarboneto tendo até 30 átomos de carbono, incluindo radicais de hidrocarboneto substituídos com grupos inertes, especialmente halogêneos tais como flúor e cloro. Mais preferivelmente, é um radical alifático ou cicloalifático tendo de 6 a 12 átomos de carbono.

[0040] Exemplos não limitantes do referido grupo R de acordo com a presente invenção são:

- uma alquila linear contendo, pelo menos, 5 átomos de carbono, por exemplo, os grupos n-hexila, n-octila, n-decila, n-undecila;
- uma alquila ramificada, que pode ser representada pela seguinte fórmula geral:



sendo que R¹ é hidrogênio ou alquila e R² e R³ são alquila, sendo que a soma dos átomos de carbono é pelo menos igual a 4 e até 12, por exemplo, grupos isoamila, 1-etilexila, radicais alifáticos ramificados de ácidos versático;

- uma alquila carregando uma ramificação no átomo de carbono secundário em β com respeito ao átomo de carbono da carboxila e tendo de 4 a 12 átomos de carbono, por exemplo, em ácido 3-etil-pentanóico e citronélico;
- uma cicloalquila, arila, alquilcicloalquila ou alquilarila tendo a fórmula geral:



sendo que R⁴ representa a porção cicloalquila ou arila, tendo de 5 a 10 átomos de carbono, por exemplo, grupo cicloexila, benzila, fenila, p-etilfenila e "s" é um número inteiro variando de 0 a 10.

[0041] Misturas de ácidos tendo diferentes grupos R contendo de 2 a 30 átomos de carbono, de acordo com o que é definido acima, também são igualmente incluídas na definição de ácido carboxílico R-COOH de acordo com a presente invenção.

[0042] O ácido carboxílico pode ser adicionado em porções ou em contínuo à mistura heterogênea da etapa (i), ou pode ser adicionado em conjunto na quantidade pré-estabelecida para realizar a dissolução parcial até à percentagem desejada. A quantidade de ácido carboxílico depende, de cada vez, da natureza e da quantidade de compostos insolúveis presentes na mistura da etapa (i), e também da quantidade de resíduo insolúvel que um especialista pode considerar tolerável no final da etapa (ii). O último é adequadamente inferior a 30%, preferivelmente igual ou inferior a 10%, em peso, com respeito ao peso do produto inicial insolúvel. A relação molar $\text{RCOOH}/(\text{Mg} + \text{M})$ varia preferivelmente de 2,0-5,0, mais preferivelmente 2,5-4,0.

[0043] Uma quantidade total em moles de ácido carboxílico que varia de 1 a 3 vezes, mais preferivelmente de 1,5 a 2 vezes, os equivalentes de compostos insolúveis, é preferivelmente introduzido durante a etapa (i). Se, por exemplo, na mistura da etapa (i) 20 moles de MgCl_2 e 3 moles de HFCL_4 , ambos insolúveis, e 2 moles de tetrabutylato titânio, solúvel, estão presentes em decano, a quantidade de ácido carboxílico (por exemplo, ácido versático) é preferivelmente selecionada dentre 52 a 156 moles, mais preferivelmente de 78 a 104 moles.

[0044] O ácido carboxílico acima pode ser adicionado à mistura na forma pura, ou diluído com um solvente inerte, preferivelmente o mesmo líquido que a mistura da etapa (i), por exemplo, para favorecer a mistura no caso de ácido sólido, ou para uma dosagem mais exata quando pequenas quantidades são utilizadas.

[0045] A etapa (ii) do processo da presente invenção é preferivelmente realizada a uma temperatura superior à temperatura ambiente para favorecer uma rápida dissolução dos sólidos presentes na mistura. A temperatura de dissolução, preferivelmente varia de 60 a 130°C, mais preferivelmente de 70 a 110°C. Um possível resfriamento da mistura após a dissolução parcial dos compostos insolúveis é incluída nas operações do processo dentro do escopo da etapa (ii).

[0046] Durante a etapa (ii), uma mistura é formada na qual o ácido carboxílico é pelo menos parcialmente, combinado com os compostos metálicos presentes formando carboxilatos misturados na solução. O sólido residual, que pode

possivelmente permanecer não dissolvido no final, pode conter um ou mais dos metais inicialmente introduzidos na etapa (i). Quando o composto de magnésio na etapa (i) é MgCl_2 , verificou-se que este resíduo, se presente, consiste substancialmente de cloreto de magnésio.

[0047] Mais vantajosamente, a quantidade total de compostos restantes não dissolvidos na mistura no fim da etapa (ii) é no máximo igual a 30%, preferivelmente não superior a 10% em peso em relação ao peso total do produto inicial insolúvel. Deste modo, uma excelente combinação de fatores é obtido, a qual permite que um catalisador sólido seja preparado, com alto desempenho, um consumo reduzido de ácido carboxílico e cloreto de alquila de alumínio.

[0048] Etapa (ii) é preferivelmente realizada de modo que não há perdas significativas de material externamente, por exemplo, em um recipiente fechado ou sob condições de refluxo do solvente. Se o ácido clorídrico desenvolve durante a reação, devido à presença de cloretos nos metais acima, este consequentemente permanece dissolvido na mistura de reação.

[0049] No final da etapa (ii), o sólido residual possivelmente presente pode ser convenientemente separado do líquido antes deste último ser tratado com um cloreto de alquila de alumínio com a etapa subsequente (iii). A separação pode ser realizada, preferivelmente após o resfriamento da mistura a uma temperatura variando de 20 a 40°C, por quaisquer das técnicas conhecidas adequadas para o propósito, tais como, por exemplo, filtração, decantação, centrifugação. Em uma modalidade preferida, a separação possível do resíduo insolúvel é realizada em recipientes fechados adequados, mantendo a pressão e temperatura em tais valores para limitar a liberação de vapores, tanto quanto possível.

[0050] Na etapa (iii) do processo para a preparação do catalisador de acordo com a presente invenção, um cloreto de alquila de alumínio tendo a fórmula (I) é reagido com uma solução obtida de acordo com a etapa anterior (ii), possivelmente após a separação do sólido não dissolvido, a fim de formar uma suspensão de um sólido que é espontaneamente separado do meio líquido como um precipitado granular. De acordo com a experiência do Requerente, um sólido suspenso é

formado durante a etapa (iii), que consiste predominantemente em cloretos Mg e M (preferivelmente Hf), ao mesmo tempo em que o titânio prevalentemente precipita durante a etapa subsequente (iv), predominantemente na forma de $TiCl_3$. Desta forma, um precursor catalisador é obtido, tendo uma atividade elevada e um tamanho de partícula ideal, além de mostrar uma estabilidade melhorada no processo de polimerização, dentro de uma ampla faixa de temperaturas.

[0051] A utilização de um cloreto de alquila de alumínio tendo a fórmula (I) como reagente precipitante permite a precipitação simultânea dos elementos Mg e M, na forma de cloretos misturados, ou cloretos-carboxilatos misturados, além da redução e precipitação do titânio, principalmente na etapa (iv), de modo que isto esteja predominantemente presente no precursor de catalisador sólido no estado de oxidação +3.

[0052] Cloretos de alquila de alumínio tendo a fórmula (I) são conhecidos e amplamente utilizados no campo da polimerização de olefinas. Cloretos de alquila de alumínio preferidos são os compostos tendo a fórmula (I) sendo que R' é um radical alifático linear ou ramificado tendo de 2 a 8 átomos de carbono. O depoente "n" na fórmula (I) varia preferivelmente de 0,9-2,1, mais preferivelmente de 1 a 2, os extremos incluídos. Os exemplos típicos destes compostos são dicloreto de alumínio de etila, cloreto de alumínio de dietila, sesquicloreto de alumínio de etila, dicloreto de alumínio de isobutila, cloreto de alumínio de dioctila. Cloretos de alquila de alumínio tendo valores decimais não inteiros "n" podem ser obtidos, de acordo com a técnica conhecida, por mistura, em proporções adequadas, cloretos de alumínio e trialquilas de alumínio e/ou os respectivos cloretos de alquila misturados tendo "n" igual a 1 e 2.

[0053] O cloreto de alquila de alumínio tendo a fórmula (I) pode ser adicionado como tal, ou, preferivelmente, na forma de uma solução em um solvente orgânico inerte selecionado daqueles utilizados para a preparação da mistura da etapa (i). A adição do cloreto de alquila de alumínio pode ser realizada mantendo a mistura de reação sob agitação sob condições de temperatura adequadas e monitorando a precipitação do sólido em suspensão de acordo com quaisquer das técnicas

conhecidas, por exemplo, coletando as amostras e análise, ou por determinação direta com métodos ópticos ou outros métodos adequados para os propósitos, até que o nível de precipitação desejado fosse alcançado.

[0054] De acordo com uma modalidade preferida, um especialista no campo pode predeterminar com testes de rotina normais, para cada composição específica da solução da etapa (ii), a quantidade de cloreto de alquila de alumínio que é suficiente para quantitativamente precipitar os metais Mg, Ti e M durante as etapas (iii) e (iv) do processo da presente invenção. Também, descobriu-se, com base nas experiências repetidas, que a quantidade de cloreto de alquila de alumínio que é geralmente adequada para a obtenção da precipitação desejada nas etapas (iii) e (iv) de acordo com a presente invenção, com a formação do precursor desejado, é pelo menos igual ao dobro, preferivelmente de 3 a 5 vezes, dos moles de ácido carboxílico utilizados na etapa (ii). Mais preferivelmente, a quantidade de cloreto de alquila de alumínio que é adicionada na etapa (iii) varia de 1,2 a 2 vezes aquela calculada de acordo com a fórmula:

$$(AIR'_n \text{ Cl}_{(3-n)} \text{ moles}) = 1/(3-n) \cdot [(4 \cdot \text{Ti moles} + 2 \cdot \text{Mg moles} + 4 \cdot \text{M moles} - \text{Cl moles Cl})_{\text{na etapa (i)}} + 2 (\text{RCOOH moles})_{\text{na etapa (ii)}}]$$

[0055] Quantidades mais elevadas de cloreto de alquila de alumínio não melhoram ainda mais as propriedades do catalisador, porém causam um consumo excessivo de alquila de alumínio e levar a necessidade de lavagens repetidas do precipitado. Este método de cálculo é particularmente preferido quando os compostos utilizados na etapa (i) são essencialmente selecionados de alcoolatos e cloretos, os quais são produtos normalmente comerciais facilmente disponíveis no mercado.

[0056] Na etapa (iii), é conveniente operar a uma temperatura variando de 20 a 45°C tempo durante o qual, dependendo da temperatura pré-selecionada, pode variar de 0,5 a 8 horas. Em uma modalidade preferida, o cloreto de alquila de alumínio é adicionado à solução proveniente da etapa (ii) operando de modo que a diferença entre a temperatura mínima e máxima na fase adição não exceda 15°C. Isto pode ser obtido através do controle da taxa de adição ou de fluxo do cloreto de

alquila de alumínio (ou uma sua solução em um solvente de hidrocarboneto) à solução, de modo que o calor desenvolvido pela reação possa ser adequadamente removido ou absorvido, por exemplo, com permutadores ou jaquetas de refrigeração.

[0057] De acordo com a etapa (iv) do processo de preparação, após a adição do cloreto de alquila de alumínio, a suspensão obtida é aquecida e mantida a uma temperatura variando de 50 a 130°C, mais preferivelmente de 70 a 110°C, durante um tempo de 5 a 180 minutos, preferivelmente de 40 a 150 minutos, para consolidar o sólido obtido. A fase de aquecimento e conservação da temperatura da etapa (iv) é realizada em um recipiente fechado, à pressão de equilíbrio atingida pelo sistema, que normalmente varia de 100 a 500 kPa.

[0058] Um especialista no campo pode, opcionalmente, realizar o presente processo de preparação por adição de uma parte, preferivelmente até 30% em relação ao total, de cloreto de alquila de alumínio antes de iniciar o aquecimento da etapa (iv).

[0059] Ao operar sob as condições acima, o precursor é obtido na forma de um precipitado sólido ou na forma de pó, cujas partículas tipicamente têm uma distribuição de Gauss relativamente estreita, com um diâmetro médio variando de 2-15 µm, preferivelmente 3-12 µm e uma distribuição das dimensões de partículas tendo 80% das partículas dentro de um intervalo de 1 a 30 µm, preferivelmente 2-20 µm. Isto representa um aspecto vantajoso adicional do processo de preparação do catalisador da presente invenção, uma vez que permite que um precursor seja obtido no final da etapa (iv), com uma dimensão média dos grânulos e ideais de distribuição para uma separação ideal do licor mãe e lavagem subsequente, e também para realizar as operações subsequentes, transporte e armazenamento dos sólidos obtidos.

[0060] O precursor de catalisador sólido assim obtido é separado do líquido de reação (contendo os resíduos de alquila de alumínio, carboxilato e outras impurezas), geralmente com os meios normais de separação de líquido-sólido, excluindo a evaporação do solvente, o que deixaria vestígios de resíduos

indesejáveis no produto obtido. A decantação, filtração ou centrifugação pode ser tipicamente utilizada, ou uma combinação destes métodos, preferivelmente efetuando lavagens intermédias com um solvente de hidrocarboneto, até um nível de alumínio inferior a 1,5 mM/L, mais preferivelmente 1 mM/L, é obtida no líquido separado. Um método de separação particularmente preferido consiste em uma ou mais etapas de decantação seguidas por uma ou mais etapas de filtração e lavagem com hidrocarbonetos. Para este propósito, o precursor sólido é deixado sedimentar até um volume da suspensão inferior a 50%, preferivelmente de 30%, do volume inicial, com uma concentração do sólido de 200 g/L. O líquido clarificado na parte superior é removido e a suspensão trazida de volta para um volume semelhante ao valor inicial ou ainda maior, adicionando a quantidade necessária de um hidrocarboneto líquido, o mesmo ou diferente daquele da reação. As etapas de sedimentação e separação como descritas acima são possivelmente repetidas uma vez ou duas vezes, subsequentemente prosseguindo com a filtração do sólido granular e efetuando lavagens consecutivas com hidrocarbonetos até que o limite desejado de impurezas de alumínio seja atingido no solvente de lavagem. Neste processo, é particularmente vantajoso aproveitar um precursor sólido, com um elevado tamanho de partícula, de acordo com um dos aspectos preferidos da presente invenção, para convenientemente realizar as operações de sedimentação.

[0061] O precursor de catalisador obtido no final da etapa (iii) é, sozinho um sólido granular ativo na (co)polimerização de alfa-olefinas, combinadas com um co-catalisador consistindo em uma alquila de alumínio e, portanto, representa um outro objetivo da presente invenção. O referido precursor de catalisador sólido para a (co)polimerização de α -olefinas, compreende magnésio, titânio, pelo menos, um metal M selecionado dentre háfnio e zircônio, preferivelmente háfnio, alumínio e cloro, nas seguintes faixas de relação molar:

$$\text{M/Ti} = 0,2-5,0; \text{Mg/Ti} = 3,0-15,0; \text{Al/Ti} = 0,1-3,0; \text{Cl/Ti} = 20,0-60,0$$

caracterizado pelo fato de que pelo menos 60%, preferivelmente pelo menos 80%, do titânio está no estado de oxidação +3, e tem uma dimensão de partículas com uma distribuição de Gauss estreita tendo um máximo de 2 a 15 μm ,

preferivelmente 3-12 μm , e as dimensões dos grânulos que são tais que 80% em peso das mesmas esteja dentro da faixa de 1 a 30 μm , preferivelmente 2-20 μm . A densidade do referido precursor, medida por meio de um porosímetro Pascal, é preferivelmente superior a 1,8 g/cm^3 , variando de 2,0 a 3,0 g/cm^3 .

[0062] Analogamente ao catalisador final, até 15%, preferivelmente até 10%, mais preferivelmente até 6%, em peso, do precursor consiste em um resíduo orgânico que contém predominantemente carboxilato de metila.

[0063] O referido precursor pode ser obtido, no final da etapa acima (iv), na forma granular seca, e, possivelmente, preservado em uma atmosfera inerte para utilizações subsequentes, ou, preferivelmente, é obtido na forma de uma suspensão concentrada (suspensão) em um solvente hidrocarboneto, preferivelmente o mesmo solvente como a última lavagem, no final do processo de separação por decantação e, assim, preservado ou imediatamente alimentado para etapa (v) do processo para a preparação do catalisador. O precursor em suspensão, convenientemente, tem concentrações variando de 150 a 500 g/l , suspensas em hidrocarbonetos alifáticos tendo de 6 a 14, preferivelmente de 8 a 12 átomos de carbono. A morfologia melhorada e maior densidade do precursor obtido sob as condições de temperatura controlada preferidas da etapa (iii), permite as referidas suspensões concentradas por decantação em tempos de algumas horas.

[0064] Na etapa (v) do presente processo para a preparação do catalisador, referido precursor sólido é reagido em uma suspensão de um hidrocarboneto líquido, preferivelmente, como indicado acima, com uma quantidade adicional de um cloreto de alquila de alumínio selecionado daqueles incluídos na fórmula anterior (I). O tempo de contato entre o precursor sólido e alumínio não é particularmente crítico, uma vez que a reação já é suficientemente rápida à temperatura ambiente. A mistura reagente é convenientemente deixada sob agitação durante um tempo de 1 a 120 minutos, preferivelmente de 10 a 60 minutos, com tempos adequadamente mais curtos com um aumento na temperatura da reação selecionado. Se uma temperatura de reação superior a 80°C e até 150°C for usada, no entanto, os tempos de tratamento com cloreto de alquila de alumínio são preferivelmente

reduzidos por 1 a 15 minutos, a fim de evitar reações indesejadas. Verificou-se que o sólido assim obtido tem substancialmente a mesma morfologia e distribuição de partículas como o precursor sólido correspondente obtido no final da etapa (iv).

[0065] O catalisador assim produzido é então separado do líquido de reação contendo o excesso de cloreto de alquila de alumínio, por meio de um dos métodos descritos na etapa anterior (iv), preferivelmente por decantação e/ou filtração, possivelmente seguido por etapas de lavagem com um solvente. No final, o catalisador pode ser mantido na forma de uma suspensão concentrada, de forma análoga ao que é especificado acima para o precursor, ou pode ser obtido na forma de um produto seco por evaporação do líquido residual.

[0066] Todas as operações do processo anteriormente descrito, especialmente aquelas relacionadas com as etapas (iii) em diante, são convenientemente realizadas em uma atmosfera controlada e inerte, por exemplo, de nitrogênio ou argônio, considerando-se a sensibilidade das alquilas de alumínio, precursores e sólidos catalíticos ao ar e umidade.

[0067] O catalisador obtido no final do processo de acordo com a presente invenção, portanto, compreende pelo menos dois metais do grupo 4 da tabela periódica, e por esta razão, é convencionalmente indicado com o termo "bimetálico". Pode ser colocado em contato com um co-catalisador selecionado a partir de hidretos ou compostos organometálicos de metais dos grupos 1, 2 ou 13 da tabela periódica, de acordo com as técnicas de preparação conhecidas de catalisadores de polimerização do tipo Ziegler-Natta, para a obtenção de uma sistema catalítico para a (co)polimerização de α -olefinas, e em particular etileno, tendo uma elevada atividade e seletividade, além de uma duração operacional prolongada especialmente em processos de temperatura elevada.

[0068] De acordo com a presente invenção, além do titânio, de magnésio, zircônio, háfnio, alumínio e cloro acima mencionados, o referido catalisador sólido pode compreender até 15%, preferivelmente até 10%, mais preferivelmente menos do que 5% em peso, de um resíduo composto de outros constituintes. Verificou-se que este resíduo prevalentemente consiste em carboxilato proveniente do

tratamento com ácido carboxílico RCOOH na etapa (ii) do processo de preparação do catalisador. Quantidades menores de grupos ou ânions derivados dos outros compostos utilizados como reagentes no processo de preparação, por exemplo, alcoolatos, grupos bromo, fosfato, flúor, etc, podem também estar presente, sem causar qualquer desvantagem particular. A presença, preferivelmente não superior a 0,5% em peso, de impurezas de outros metais presentes nos reagentes utilizados na preparação do catalisador, é também possível, sem modificar significativamente as propriedades vantajosas do mesmo.

[0069] A quantidade de titânio contido no catalisador da presente invenção preferivelmente não excede 10% em peso e mais preferivelmente varia de 1 a 5% em peso. Teores de titânio superiores a 10%, em peso, não oferecem qualquer vantagem adicional em termos de atividade catalítica, presumivelmente devido ao fato de que o titânio adicional está presente no sólido na forma inativa ou não disponível para interagir com a olefina a ser polimerizada.

[0070] Em uma modalidade preferida do processo de acordo com a presente invenção, o catalisador sólido obtido no final deste processo tem as seguintes relações de composição (atômica ou molar):

$$\text{M/Ti} = 0,5 - 4,0; \text{Mg/Ti} = 6,0-13,0; \text{Al/Ti} = 0,2 - 2,0; \text{Cl/Ti} = 18,0-50,0;$$

e é composto por pelo menos 90%, em peso, dos átomos ou íons acima.

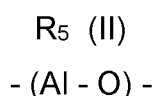
[0071] Pelo menos 60% do titânio contido no catalisador obtido com o presente processo está presente na forma reduzida (estado de oxidação +3). O titânio em forma reduzida é preferivelmente pelo menos 80% do titânio total, mais preferivelmente 90%. A quantidade de titânio +3 no catalisador é vantajosamente tão elevada quanto possível e geralmente aumenta com um aumento na quantidade de cloreto de alquila de alumínio tendo a fórmula (I) introduzida na etapa acima (iii), e subsequente a etapa (v).

[0072] Catalisadores sólidos podem ser preparados com o processo descrito acima, de acordo com a presente reivindicação 1. O requerente verificou que estes novos catalisadores são caracterizados por uma distribuição de superfície diferente dos metais ativos, tais como titânio e háfnio ou zircônio, com respeito aos

catalisadores análogos da técnica conhecida, e permite produções elevadas desde o início da polimerização em processos de (co)polimerização realizados a temperaturas que variam de 160-260°C, além de fornecer produtividades elevadas graças a sua duração mais longa (isto é, a desativação em tempos mais longos) em polimerizações de alta temperatura.

[0073] Co-catalisadores adequados que podem ser utilizados em uma combinação com o catalisador da presente invenção em processos de (co)polimerização de olefinas, são aqueles normalmente descritos na técnica para a preparação de catalisadores do tipo Ziegler-Natta e previamente mencionados. Co-catalisadores preferidos são trialquilas de alumínio e haletos (particularmente cloreto) de alquila de alumínio contendo de 1 a 10, preferivelmente de 2 a 6, átomos de carbono em cada radical alquila ligado a Al. Entre estes, trialquilas de alumínio, tais como trimetila de alumínio, tri-n-butila de alumínio, triisobutila de alumínio e trihexila de alumínio são particularmente preferidos.

[0074] O Requerente também descobriu (e isto constitui uma vantagem adicional da presente invenção no que diz respeito à técnica conhecida) que excelentes resultados em processos de (co) polimerização podem ser obtidos através da combinação de catalisador da presente invenção com um aluminoxano de alquila. Aluminoxanos adequados são compostos de alquila de alumínio contendo ligações Al-O-Al, com uma variação de relação O/Al, que pode ser obtida na técnica por reação, sob condições controladas, de uma alquila de alumínio com água ou outros compostos contendo quantidades predeterminadas de água disponível, tal como, por exemplo, no caso da reação de trimetilalumínio com hexaidrato de sulfato de alumínio, pentaidratado de sulfato de cobre ou pentaidrato de sulfato de ferro. Os aluminoxanos de alquila que são preferivelmente usados em combinação com o catalisador da presente invenção são compostos oligo ou poliméricos, cíclico, e/ou lineares, caracterizados pela presença de unidades repetitivas tendo a seguinte fórmula (II):



em que R_5 é um grupo C_1-C_6 alquila, preferivelmente metila.

[0075] Cada molécula de aluminoxano contém preferivelmente de 4 a 70 unidades repetitivas que podem também não ser iguais uma a outra, porém contém diferentes grupos R_5 .

[0076] Os referidos aluminoxanos, e particularmente aluminoxano de metila (MAO) são compostos que podem ser obtidos com os processos químicos organometálicos conhecidos, por exemplo, pela adição de trimetilalumínio a uma suspensão em hexano de hidrato de sulfato de alumínio.

[0077] Nos catalisadores da presente invenção, a relação atômica entre o alumínio (no co-catalisador) e titânio (no catalisador) varia geralmente de 5:1 a 1.000:1 e preferivelmente de 20:1 a 500:1, em relação com o tipo de co-catalisador e processo de polimerização particular adotado.

[0078] O referido sistema catalítico de (co)polimerização é formado de acordo com os métodos conhecidos, por contato entre o catalisador sólido e o co-catalisador, preferivelmente em um meio líquido adequado, geralmente um hidrocarboneto, que pode também consistir em, ou contém, uma ou mais das olefinas a serem polimerizadas. Dependendo das características do processo de polimerização no qual o catalisador obtido de acordo com a presente invenção deve ser usado, o sistema catalítico de catalisador/co-catalisador pode ser preparado separadamente e subsequentemente introduzido no reator de polimerização, ou pode ser preparado in situ, alimentando os constituintes separadamente no reator. A temperatura na qual os referidos constituintes são postos em contato para a formação do sistema catalítico não é particularmente crítica e pode variar dentro de uma ampla faixa, preferivelmente entre 0°C até à temperatura de utilização no processo de polimerização. A formação do sistema catalítico é normalmente quase imediata já em temperatura ambiente, embora, em certos casos, o contato entre os componentes possa ser mantido de 10 segundos a 30 minutos, dependendo da temperatura, antes de iniciar a polimerização.

[0079] Um ou mais aditivos ou componentes adicionais podem, possivelmente, ser adicionado ao catalisador acima de acordo com a presente invenção, para obter

um sistema catalítico adequado para satisfazer requisitos específicos, na prática, de forma análoga com o que é conhecido na técnica. Os sistemas catalíticos assim obtidos devem ser considerados como sendo incluídos no escopo da presente invenção. Aditivos ou componentes que podem ser incluídos na preparação e/ou formulação do catalisador da presente invenção são líquidos inertes, tais como, por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e/ou hidrocarbonetos aromáticos, adequados para manter o catalisador em suspensão, além de pequenas quantidades de aditivos fracamente coordenados (bases de Lewis) selecionados, por exemplo, de olefinas não-polimerizáveis, éteres, aminas terciárias e álcoois, outros agentes de halogenação tais como hidrocarbonetos halogenados, preferivelmente clorados, e, novamente, todos os outros possíveis componentes normalmente utilizados na técnica para a preparação de catalisadores tradicionais para a (co) polimerização de etileno e outras α -olefinas.

[0080] O catalisador descrito acima pode ser vantajosamente utilizado em todos os processos de (co)polimerização conhecidos de α -olefinas, tanto em contínuo quanto em batelada, em uma ou mais etapas, tais como, por exemplo, processos de baixa pressão (0,1 - 1,0 MPa), pressão média (1,0 - 10 MPa) ou pressão alta (10 - 150 MPa), a temperaturas variando de 20 a 300°C, opcionalmente na presença de um diluente inerte. O hidrogênio pode ser convenientemente usado como regulador de peso molecular.

[0081] Estes processos podem ser realizados na solução ou suspensão em um diluente líquido normalmente consistindo em hidrocarbonetos alifáticos ou cicloalifáticos saturados tendo de 3 a 12, preferivelmente de 6 a 10, átomos de carbono, porém que também pode consistir em um monômero, tal como, por exemplo, no processo de copolimerização conhecido de etileno e propileno em propileno líquido. A quantidade de catalisador introduzida na mistura de polimerização é preferivelmente selecionada de modo que a concentração de titânio esteja dentro da faixa de 10^{-4} a 10^{-8} moles/litro.

[0082] As α -olefinas que podem ser utilizadas nos processos acima são preferivelmente aquelas que contêm de 2 a 20, mais preferivelmente de 2 a 8

átomos de carbono, alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos, tais como etileno, propileno, 1-buteno, 4-metilpent-1-eno, 1-hexeno e 1-octeno, norborneno de etilideno, estireno. O etileno é particularmente preferido, com referência a ambos os processos de homo-polimerização e também co-polimerização, nos quais o etileno é, em qualquer caso, o monômero predominante quando representa mais de 50% em peso do polímero obtido.

[0083] Em particular, o catalisador da presente invenção pode ser utilizado na preparação de polímeros e copolímeros de etileno com uma distribuição de peso molecular surpreendentemente estreita com respeito àqueles habitualmente obtidos em processos de polimerização com catalisadores bimetálicos. Pode ser usado com excelentes resultados na polimerização de etileno para produzir polietileno linear e na copolimerização de etileno com propileno ou α -olefinas superiores, preferivelmente tendo de 4 a 10 átomos de carbono, para produzir copolímeros tendo características diferentes em relação às condições de polimerização específicas e a quantidade e estrutura da mesma α -olefina. Polietilenos lineares com densidades que variam de 0,880 a 0,950, podem ser obtidos, por exemplo, e com pesos moleculares médios variando entre 100.000 a 2.000.000. As α -olefinas, preferivelmente usadas como co-monômeros de etileno na produção de polietileno linear de baixa ou média densidade (conhecido com as abreviaturas ULDPE, VLDPE e LLDPE, dependendo da densidade), são 1-buteno, 1-hexeno e 1 octeno.

[0084] O catalisador da presente invenção pode também ser convenientemente utilizado em processos de copolimerização de etileno e propileno para produzir copolímeros elastoméricos saturados vulcanizáveis com a utilização de peróxidos, extremamente resistente ao envelhecimento e degradação, ou na terpolimerização de etileno, propileno e um dieno não-conjugado tendo de 5 a 20 átomos de carbono, para obter borrachas vulcanizáveis do tipo EPDM.

[0085] Exemplos de dienos não conjugados tipicamente utilizados para a preparação destes copolímeros são 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 1,4-hexadieno e 1, 6-octadieno.

[0086] O catalisador sólido da presente invenção pode ter uma utilização

particularmente vantajosa nos processos de (co)polimerização de α -olefinas, e especialmente etileno, em solução a uma temperatura elevada.

[0087] Estes processos são normalmente realizados a temperaturas que variam de 130-300°C, preferivelmente de 160-230°C, e a uma pressão de 1 a 25 MPa, preferivelmente de 5 a 20 MPa, na presença de um líquido inerte capaz de manter o polímero que é formado, na solução, à temperatura de processo. Deste modo, uma mistura de reação homogênea é formada (exceto para o catalisador), juntamente com um processo que é facilmente controlável e flexível, que permite curtos tempos de permanência e produtividades elevadas. Líquidos preferidos, tanto para as suas características de solvatação de poliolefinas, quanto também para a toxicidade relativamente baixa, são hidrocarbonetos alifáticos ou cicloalifáticos tendo de 6 a 10 átomos de carbono, tais como, heptano, decano, cicloexano e decalina. O polímero é então separado por precipitação ou por desvolatilização do solvente. Para informações gerais sobre processos conhecidos deste tipo, pode ser feita referência, entre as diversas publicações disponíveis, a "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2ª edição (1986), volume 6, páginas 471-472, John Wiley & Sons Ed ..

[0088] Como poliolefinas, especialmente se semi-cristalinas, tem uma baixa solubilidade em solventes, o uso de temperaturas relativamente elevadas, preferivelmente de 150-250°C, é crítico para realizar estes processos. Os processos são realizados em reatores adiabáticos, ou isotermas, dependendo da tecnologia adoptada. Sabe-se, no entanto, que em processos de polimerização a tais temperaturas elevadas, o peso molecular médio do polímero obtido é significativamente reduzido, levando a níveis de Índice de Fluxo por Fusão (MFI) que são tão elevados quanto para serem inaceitáveis para os processos de transformação normais. Os catalisadores geralmente utilizados em processos na solução são baseados em vanádio. Eles não são capazes, no entanto, de produzir poliolefinas com pesos moleculares adequados para uma ampla faixa de aplicações, limitando assim a difusão do próprio processo, apesar das vantagens acima. Além disso, existem margens para melhoria adicional também em relação à atividade destes catalisadores. Os catalisadores conhecidos do tipo Ziegler-Natta com base

em titânio, por outro lado, normalmente usados em processos de suspensão, também são menos adequados do que os catalisadores anteriores, quando utilizados a uma temperatura elevada, produzindo polietilenos com pesos moleculares particularmente baixos e inadequados para a maioria das aplicações normais.

[0089] O catalisador de acordo com a presente invenção inesperadamente permite que pesos moleculares médios elevados dos polímeros e copolímeros de etileno, sejam obtidos, operando também às temperaturas elevadas acima, obtendo-se valores mais baixos de MFI (também de uma ordem de magnitude) com respeito aos catalisadores tradicionais utilizados nas mesmas condições do processo. A este respeito, verificou-se que os processos de polimerização com uma elevada produtividade realizada com este catalisador a temperaturas superiores a 180°C, têm permitido que polímeros sejam obtidos com um Índice de Fluxo por Fusão, em 2,16 kg, menor do que 0,5 dg/min, considerando que polietilenos tendo uma composição similar obtida com um processo nas mesmas condições mostrou valores de MFI maiores do que 1,0 dg/min.

[0090] A presente invenção, nos seus vários aspectos, é mais especificamente ilustrada pelos seguintes exemplos, que são fornecidos para propósitos puramente ilustrativos, sem de qualquer modo formar ou ser considerado uma limitação do escopo total da invenção propriamente dita.

ILUSTRAÇÃO DAS FIGURAS

[0091] A Figura 1 representa o diagrama da taxa de sedimentação do sólido do licor mãe nos exemplos consecutivos de 1 a 4, de acordo com a presente invenção. Na ordenada do diagrama existe o "volume de sedimentação" do sólido e, na abcissa, o tempo em minutos.

[0092] A Figura 2 representa o espectro XPS registrado para os compostos modelos preparados de acordo com os seguintes Exemplos de Modelo, a fim de identificar a natureza dos sítios catalíticos do presente catalisador. Na ordenada, existe a variável $N(E)/E$, que representa, na forma normalizada referindo-se à medição do pico mais alto do espectro, arbitrariamente considerada como sendo

igual a 10, o número de elétrons de superfície tendo um certo BE (Energia de Ligação), ao mesmo tempo em que na abscissa, a escala de valores BE é indicada.

[0093] A Figura 3 representa o espectro XPS registrado para um catalisador da presente invenção obtido de acordo com o seguinte Exemplo 13, sobreposto com o espectro XPS registrado para o precursor catalisador P1 obtido de acordo com o seguinte Exemplo 1.

[0094] As variáveis na ordenada e abcissa têm o mesmo significado que a Figura 2 anterior.

EXEMPLOS

Reagentes e materiais

[0095] Os reagentes e os materiais utilizados nos seguintes exemplos da invenção, e seus possíveis pré-tratamentos, são indicados na lista a seguir, o produtor é indicado entre parênteses.

- Tricloreto de titânio (Aldrich, 99%): usado como tal
- Tetracloreto de titânio (Aldrich, 99,9%): destilado
- Tetraidrofurano (Cario Erba, RPE): anidrificada por destilação em LiAlH_4
- n-Pentano (Cario Erba, RPE): anidrificado por destilação em NaH
- n-Heptano (Cario Erba, RPE): anidrificado por destilação em NaH
- n-Hexano (Cario Erba, RPE): anidrificado por destilação em NaH
- Cloreto de metileno (Carlo Erba, RPE): anidrificado por destilação em

P_2O_5

- Areia de sódio em uma dispersão de 30% de tolueno (Aldrich): utilizada depois de ser filtrada, lavada com heptano (3 vezes) e secada sob vácuo.
- Triisobutilalumínio (TIBAL) (Crompton, puro): usado como tal
- Trietilalumínio (TEA) (Crompton, puro): usado como tal
- Cloreto de dietilalumínio (DEAC) (Crompton, puro): usado como tal
- Cloreto de diisobutilalumínio (DIBAC): 97%, Aldrich
- Cloreto Dimetilalumínio (MAC): 97%, Aldrich
- Sesquicloreto de etilalumínio (EASC): 97%, Aldrich
- Dicloreto de Isobutilalumínio (IBADIC): 99%, Akzo-Nobel

- n-Decano: puro, > 95%, (Synthesis - Parma), tratado em peneiras moleculares 4Å e 10Å, de Grace Davison
- Álcool etílico: Carlo Erba, RPE
- 1-hexeno: 97%, Aldrich, destilados em hidreto de cálcio
- Etileno: Rivoire Grau 3,5, Pureza $\geq$ 99,95%
- Acetona: Carlo Erba, RPH
- Cloreto de magnésio anidro (Cezus-Areva): > 99%, grau T.202, usado como tal
- Tetrabutylato de titânio (TNBT VERTEC): Johnson Matthey Catalysts, pureza > 98%
- Tetracloreto de háfnio (Cezus-Areva): > 95%, grau 101, utilizado como tal
- Ácido 2-etilexanóico: (Gamma Chimica): tratado em peneiras moleculares 4Å

Análise Elementar

[0096] a) Determinação de Mg, Al, Hf e Ti.

[0097] Para a determinação da quantidade em peso dos metais Mg, Al, Hf e Ti, nos precursores e catalisadores sólidos da presente invenção, uma alíquota exatamente pesada, operando em uma caixa seca sob um fluxo de nitrogênio, de cerca de 30 -50 mg de amostra, foi colocado em um cadinho de platina de cerca de 30 ml, juntamente com uma mistura de 1 ml de HF a 40%, 0,25 ml de H₂SO₄ a 96% e 1 ml de HNO₃ a 70%. O cadinho foi então aquecido em um prato aumentando a temperatura até o aparecimento de fumos sulfúricos brancos (cerca de 200°C). A mistura assim obtida foi resfriada até à temperatura ambiente, 1 ml de HNO₃ a 70% foi adicionado e a mistura foi então trazida de novo para o aparecimento de fumos. Após repetir a sequência mais duas vezes, uma solução, límpida, quase incolor foi obtida. 1 ml de HNO₃ e cerca de 15 ml de água foram então adicionados sem aquecimento, aquecendo a 80°C durante cerca de 30 minutos. A amostra assim preparada foi diluída com água tendo uma pureza MilliQ até um peso de cerca de 50 g, pesada exatamente, para obter uma solução na qual a determinação analítica instrumental foi realizada utilizando um ICP-OES (plasma de detecção óptica)

Thermo Optek IRIS Advantage Duo, para comparação com soluções a uma concentração conhecida. Para este propósito, para cada analisado, uma linha de calibração dentro da faixa de 0-10 ppm foi preparada medindo as soluções com um título conhecido obtido por diluição em peso de soluções certificadas.

[0098] A solução da amostra preparada como descrito acima foi diluída novamente, em peso, de modo a obter concentrações próximas daquelas utilizadas como referência, antes de realizar a análise espectrofotométrica. Todas as amostras foram preparadas em duplicado. Os resultados foram considerados aceitáveis, se os dados individuais dos ensaios em duplicado não diferem em mais de 2% relativo com respeito ao seu valor médio.

[0099] b) Determinação de Cloro

[00100] Aproximadamente 30-50 mg de amostra foram pesados exatamente em 100 ml de vidros em uma caixa seca sob uma corrente de nitrogênio. 2 g de Na_2CO_3 foram adicionados e 50 ml de água MillQ foram adicionados, fora da caixa seca. A mistura foi levada ao ponto de ebulição em uma placa sob agitação magnética durante cerca de 30 minutos. Foi deixada esfriar, H_2SO_4 1/5 diluído foi adicionado até que a reação se tornasse ácida e a mistura foi titulada com AgNO_3 a 0,1 N com um titímetro potenciômetro.

[00101] Análises Porosimétricas

[00102] A análise do volume dos poros, área de superfície e densidade dos sólidos catalíticos foi realizada por meio de um porosímetro de mercúrio, utilizando porosímetros da série Pascal 140 (macroporos) e 240 (meso-microporos), produzidos por Thermo Finnigan. Os parâmetros estabelecidos nos instrumentos foram os seguintes:

[00103] Porosímetro Pascal 140:

Ajuste da velocidade de bomba: 6;

Faixa de pressão: 0,1-200 kPa;

Tempo de intrusão: 25 minutos;

Tempo de descompressão: 20 minutos;

[00104] Porosímetro Pascal 240:

Ajuste da velocidade de bomba: 5;

Faixa de pressão: 0,1-200 MPa.

Tempo de intrusão: 25 minutos;

Tempo de descompressão: 20 minutos.

[00105] Análise Granulométrica

[00106] A determinação do tamanho médio de partícula e distribuição dos sólidos catalíticos foi realizada com o método óptico utilizando um dimensionador de partículas Malvern, Série 2600, tendo uma lente de focalização de 63 mm e uma via óptica de célula de 2 mm.

[00107] Espectroscopia XPS

[00108] A caracterização por espectroscopia XPS foi realizada com um espectrômetro de Física Eletrônica (Mod. PHI-5600), com uma fonte de alumínio monocromática para a geração de raios-X (energia dos raios-X incidindo sobre a amostra = 1486,6 eV). A técnica baseia-se no efeito fotoelétrico, a partir do qual os fotoelétrons emitidos a partir da superfície da amostra irradiada, são coletados e analisados. As análises são realizadas em um ambiente de vácuo ultra-elevado (UHV = $1,32 \cdot 10^{-7}$ Pa) à temperatura ambiente. A fim de compensar a carga positiva, que é produzida na superfície seguindo o processo de fotoemissão, a amostra é atingida com um feixe de elétrons de baixa energia (neutralizador). A área de análise é circular com um diâmetro de 0,8 mm e a profundidade de amostragem é de apenas 10 nm, aproximadamente. Esta é uma análise de superfície, capaz de revelar a presença de espécies químicas mais externas.

[00109] As amostras dos catalisadores analisados e os seus precursores são exclusivamente sólidas. Devido à sua reatividade, elas foram carregadas para dentro de uma caixa seca dentro de um transferidor selado, em um ambiente de nitrogênio seco, e foram então transferidos para a câmara de vácuo UHV sem exposição ao ar.

[00110] Uma resposta quantitativa é obtida do espectro XPS, referindo-se à percentagem atômica dos elementos mais abundantes, excluindo hidrogênio. Os componentes individuais de um elemento químico particular com uma vizinhança

eletrônica diferente podem também ser obtidos, dos espectros dos elementos individuais adquiridos em alta resolução. Neste caso, o pico de Cl 2p serviu como referência de energia interna, para definir uma posição absoluta na escala da abcissa, estabelecendo o seu máximo em 199,0 eV. Os outros picos podem, portanto, serem traduzidos em energia e podem ser separados nos seus componentes, atribuíveis a espécie com uma vizinhança diferente. O espectro XPS é expresso em termos de Energia de Ligação (BE), isto é, a energia necessária para a remoção de um elétron de superfície. Cada elemento é identificado por um ou mais picos em uma posição característica, dependendo da vizinhança eletrônica presente sobre a superfície. A largura de cada pico fornece informação adicional (FWHM) e a sua área de superfície é proporcional ao peso relativo do constituinte. Uma descrição mais detalhada da técnica de espectroscopia de XPS e seu uso em análise de superfície é fornecida, entre outros, na publicação: JF Moulder, F..Stickle, PE Sobol, KD Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectrons; Editore J. Chastain, Physical Electronics Div., Eden Prairie, MO EUA (1992).

[00111] Espectroscopia de IR e RMN

[00112] A composição do resíduo orgânico nos catalisadores sólidos e precursores de acordo com a presente invenção foi determinada por meio de espectroscopia de IR e RMN.

[00113] A análise de FT-IR foi realizada com um espectrômetro Nicolet Nexus dentro do intervalo de 4000-200 cm^{-1} , com 64 varreduras e resolução nominal igual a 2 cm^{-1} .

[00114] Os pós das amostras sólidas a serem examinados (cerca de 10 mg) foram tratados com cerca de 10 ml de HCl a 5% em água, durante cerca de 30 minutos à temperatura ambiente. A suspensão obtida foi extraída três vezes com um total de 20 ml de decano. A solução orgânica, levada a um volume de 30 ml, foi analisada em transmissão, subtraindo as bandas relativas ao decano. A determinação quantitativa IR do carboxilato foi realizada por calibração com soluções diluídas a uma concentração conhecida de ácido carboxílico, medindo a banda de 1650 a 1775 nm.

[00115] Os espectros de ^{13}C -RMN foram obtidos com um espectrômetro Bruker Mod. MSL de 200 MHz equipado com uma sonda de 7 mm. As condições experimentais foram as seguintes: sequência de impulso ANTIFOND.PC. ; duração do impulso 5 μs ; tempo de aquisição 50 ms; tempo de relaxamento 5s.

[00116] Caracterização dos Polímeros e Copolímeros

[00117] O teor de unidades monoméricas derivadas de 1-hexeno, em copolímeros de etileno-1-hexeno, foi determinado em amostras na forma de uma película usando o espectrômetro FT-IR Nicolet Nexus de acordo com o parágrafo anterior, medindo as absorções das bandas em 4390 e 4255 cm^{-1} , e sobre a partir das curvas de calibração preparadas com copolímeros com uma composição conhecida.

[00118] O Índice de Fluxo por Fusão, MFI dos polímeros foi medido de acordo com a norma ASTM D-1238E, com um peso de 2,16 kg.

[00119] A densidade dos produtos poliméricos obtidos foi medida por meio de uma coluna de gradiente, de acordo com o método ASTM D1505-68.

EXEMPLO 1: Precursor de catalisador com um P1 de tamanho de partícula elevado

[00120] Os seguintes produtos são carregados em ordem, em temperatura ambiente em um reator encamisado agitado com um volume de 500 litros: 180 litros de n-decano, 17,58 kg de cloreto de magnésio e 7,1 kg de tetracloreto de háfnio. Depois de deixar a mistura homogeneizar sob agitação durante 10 minutos, 5,7 kg de tetrabutylato de titânio e 89,5 kg (620 moles) de ácido 2-etilhexanóico são adicionados. O ar é removido do reator através da criação de um vácuo até 5 kPa, ainda à temperatura ambiente. Com o reator fechado e sob agitação, a mistura é aquecida através da camisa externa, até que seja levada a 90°C, mantendo a temperatura durante 1 hora. No final, a pressão no interior do reator atinge 121 kPa.

[00121] A mistura assim obtida, contendo ainda sólido não dissolvido, é filtrada a quente com uma prensa de filtro COMBER tendo uma superfície de 1 metro quadrado, com uma rede de malha de 25 microns, e depois transferida para um reator encamisado agitado com um volume de 1.600 litros. 3,51 kg de sólido são recuperados a partir da rede do filtro, o qual após análise prova ser exclusivamente composto de cloreto de magnésio.

[00122] 376 kg (2,45 kmoles) de IBADIC em uma solução a 42,5% em peso em n-decano são lentamente adicionados à solução filtrada, após resfriamento até à temperatura ambiente, sendo a mistura mantida substancialmente homogênea por agitação vigorosa e com precisão controlando a taxa de fluxo de alimentação e circulação termostática de modo que a temperatura da mistura de reação durante a adição está dentro do intervalo de 29 a 43°C. Após cerca de 3 horas, a adição de IBADIC sob as condições acima é completada, e a mistura de reação, ainda sob agitação, é trazida, com o reator fechado, a uma temperatura de 90°C durante duas horas. A pressão do reator sobe para 251 kPa. A formação é observada de um sólido roxo-marrom escuro na suspensão.

[00123] Respeitar as condições descritas acima determina a microporosidade e tamanho de partículas característicos do precursor sólido assim obtido e, conseqüentemente, os tempos e modos das fases de preparação subsequentes.

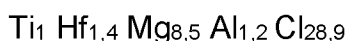
[00124] O precursor sólido é separado do licor mãe por decantação. A taxa de sedimentação é maior para os precursores sólidos com um maior tamanho de partículas, como pode ser observado a partir do diagrama mostrado na Figura 1, que representa a taxa de sedimentação do sólido a partir do licor mãe. Os dados são fornecidos para os exemplos 1 a 4. O volume de sedimentação percentual representa o volume da água opaca contendo o sólido em suspensão (na base da linha de separação da água clara sobrejacente, determinada visivelmente), com respeito ao volume total.

[00125] A suspensão do precursor sólido é deixada em repouso durante cerca de 30 minutos até que um volume de sedimentação de 390 litros seja obtido. A água sobrejacente clara é separada e um volume de 600 litros de n-decano fresco é então adicionado, agitando a mistura até que uma suspensão homogeneamente dispersa seja obtida novamente. Uma segunda decantação é então realizada durante um tempo de cerca de 60 minutos, até um volume de sedimentação de 150 litros.

[00126] Os cerca de 150 litros de suspensão preparados como descrito acima são transferidos e filtrou-se em uma prensa de filtro COMBER tendo uma superfície de filtragem de 1 metro quadrado, com um volume geométrico de 1.500 litros, em uma

atmosfera de nitrogênio. Três lavagens são realizadas no mesmo filtro, com três alíquotas de 500 litros de n-decano, que separa o líquido do sólido por filtração a cada lavagem. Com a terceira lavagem observa-se que a concentração molar de alumínio solúvel no solvente é de 0,6 mmoles/litro. Após a secagem, 30 kg de precursor P1 de catalisador sólido de cor púrpura são obtidos, os quais são mantidos sob nitrogênio, para as utilizações subsequentes.

[00127] Uma alíquota de cerca de 1 g do precursor P1 sólido acima é secada sob vácuo e usada para a caracterização relativa. A partir da análise elementar, por meio de ICP, o precursor sólido prova ter os seguintes teores de metais ativos (% peso): Mg = 12,16; Ti = 2,82; Hf = 14,56; Al = 1,90, ao mesmo tempo em que a quantidade de Cl, determinada por titulação potenciométrica é igual a 60,32% em peso. O precursor de catalisador P1, portanto, prova ter as seguintes relações atômicas elementares com respeito ao titânio:



[00128] Os 8% restantes do peso do precursor sólido substancialmente consiste em resíduo orgânico e uma parte mínima (<0,5% em peso) de impurezas, cuja natureza não foi ainda determinada, tanto no caso do presente exemplo quanto também nas preparações dos precursores como descrito nos exemplos subsequentes. O resíduo orgânico do precursor P1, analisado por meio de FTIR e $^{13}\text{CNMR}$, provou conter cerca de 5% em peso de resíduos de 2-etilexanoato em relação ao peso total do precursor, com traços de menos de 1%, em peso, com relação ao total, de alcoolatos.

[00129] O precursor P1 assim obtido foi ainda caracterizado por meio de análise porosimétrica, cujos resultados estão indicados na seguinte Tabela 1, e por meio de espectroscopia de XPS, obtendo-se o espectro mostrado na Figura 3, a curva D. de análise granulométrica revelou uma dimensão média do grânulos de 5,6 μm , e uma distribuição que é tal que 80% em peso dos grânulos tenham uma dimensão que varia de 2,3 e 15,8 μm .

EXEMPLO 2: Precursor de Catalisador com um Tamanho de Partícula P2 Elevado

[00130] O mesmo procedimento como aquele do Exemplo anterior 1 é

inicialmente adotado, com a diferença de que 8,79 kg de cloreto de magnésio e 5,42 kg de tetracloreto de háfnio são carregados no reator agitado encamisado. Depois de se agitar a mistura durante 10 minutos, 5,7 kg de titânio tetrabutylato e 52,7 kg de ácido 2-etilexanóico são adicionados. A mistura é então reagida com o reator fechado, tal como descrito no Exemplo 1 anterior. No final, a pressão no interior do reator a uma temperatura de 90°C, atinge um valor de 123 kPa.

[00131] A mistura assim obtida, apenas ligeiramente turva, é filtrada a quente e transferida para um reator de 160 litros agitado, como no exemplo anterior, mas sem recuperar quantidades significativas de sólido sobre o filtro. Após resfriamento à temperatura ambiente, 237 kg de IBADIC em 42,5% em peso em n-decano são adicionados à solução, precisamente controlando a taxa de fluxo de alimentação e circulação termostática de modo que a temperatura da mistura de reação durante a adição esteja dentro do intervalo de 29 a 40°C.

[00132] Depois de 2 horas e 30 minutos, a adição de IBADIC sob as condições acima é completada, e a mistura de reação, ainda sob agitação e com o reator fechado, é levada a uma temperatura de 90°C durante duas horas. A pressão do reator sobe para 251 kPa.

[00133] A formação é observada de um sólido de cor roxa-marrom escuro em suspensão.

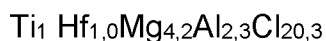
[00134] Respeitar as condições descritas acima determina a microporosidade e tamanho de partículas característicos do precursor sólido assim obtido e, conseqüentemente, os tempos e modos das fases de preparação subsequentes.

[00135] O precursor sólido é separado a partir do licor mãe por decantação. A taxa de sedimentação é representada pela curva indicada com a formulação do "Exemplo 2" no diagrama da Figura 1.

[00136] A suspensão do precursor sólido é deixada em repouso durante cerca de 30 minutos até que um volume de sedimentação de 400 litros seja obtido. Um volume de 600 litros de n-decano fresco é então adicionado, agitando a mistura até que uma suspensão homogênea dispersa seja obtida novamente. Uma segunda decantação é então realizada durante um tempo de cerca de 5 horas, até

um volume de sedimentação de 150 litros. A suspensão assim concentrada é submetida a lavagem e filtração analogamente ao que é realizada de acordo com o Exemplo 1 anterior. No final da terceira lavagem, observa-se que a concentração molar de alumínio solúvel no solvente é de 0,5 mmoles/litro. 20 kg de precursor P2 de catalisador sólido de cor púrpura são assim obtidos, os quais são mantidos sob nitrogênio para as utilizações subsequentes.

[00137] Uma alíquota de cerca de 1 g do precursor P2 sólido acima é secada sob vácuo durante 8 horas e usada para a caracterização relativa. A partir da análise elementar, por meio de ICP, a seguinte composição é obtida (% em peso): Mg = 8,95; Ti = 4,25; Hf = 15,27; Al = 5,45. A quantidade de Cl, determinada por titulação potenciométrica é igual a 64,0% em peso. O precursor P2 de catalisador, portanto, prova ter as seguintes relações atômicas elementares com respeito ao titânio:



[00138] O precursor assim obtido foi ainda caracterizado por meio de análise porosimétrica, cujos resultados estão indicados na seguinte Tabela 1.

EXEMPLO 3: Precursor de Catalisador com um Tamanho de Partícula P3 Elevado

[00139] O mesmo procedimento como aquele do Exemplo 1 anterior é inicialmente adotado, com a diferença de que 19,44 kg de cloreto de magnésio e 10,9 kg de tetracloreto de háfnio são carregados no reator agitado encamisado. Depois de se agitar a mistura durante 10 minutos, 5,7 kg de tetrabutylato de titânio e 103 kg de ácido 2-etilhexanóico são adicionados. A mistura é então reagida com o reator fechado, tal como descrito no Exemplo 1 anterior. No final, a pressão no interior do reator a uma temperatura de 90°C, atinge um valor de 123 kPa.

[00140] A mistura assim obtida, ainda contendo sólido não dissolvido, é filtrada a quente e transferida para um reator agitado, como no Exemplo 1. 1,5 kg de sólido é recuperado a partir da rede de filtro, que na análise prova ser exclusivamente composto de cloreto de magnésio. Após resfriamento até à temperatura ambiente, 428 kg de IBADIC em 42,5% em peso em n-decano são adicionados à solução, com precisão para controlar a taxa de fluxo de alimentação caudal e circulação termostática de modo que a temperatura da mistura de reação durante a adição está

dentro do intervalo de 29 a 40°C.

[00141] Depois de 3 horas e 30 minutos, a adição de IBADIC sob as condições acima é completada, e a mistura de reação, ainda sob agitação e com o reator fechado, é levada a uma temperatura de 90°C durante duas horas. A pressão do reator sobe para 250 kPa.

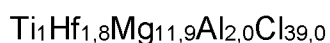
[00142] A formação é observada de um sólido de cor roxa-marrom escuro em suspensão.

[00143] O precursor sólido é separado a partir do licor mãe por decantação. A taxa de sedimentação do sólido é representada pela curva indicada com formulação do "Exemplo 3" no diagrama da Figura 1.

[00144] A suspensão do precursor sólido é deixada em repouso durante cerca de 2 horas até que um volume de sedimentação de 390 litros seja obtido. Um volume de 600 litros de n-decano fresco é então adicionado, agitando a mistura até que uma suspensão homogeneamente dispersa fosse obtida novamente. Uma segunda decantação é então realizada durante um tempo de cerca de 5 horas, até um volume de sedimentação de 150 litros. A suspensão assim concentrada é submetida a filtração e lavagem analogamente ao que é realizada de acordo com o Exemplo 1 anterior. No final da terceira lavagem, observa-se que a concentração molar de alumínio solúvel no solvente é de 0,7 mmols / litro.

[00145] 30 kg de precursor P3 de catalisador sólido de cor púrpura são assim obtidos, que são mantidos sob atmosfera de nitrogênio, para as utilizações subsequentes.

[00146] Uma alíquota de cerca de 1 g do precursor P2 sólido acima é secada sob vácuo durante 8 horas e usada para a caracterização relativa. A partir da análise elementar, por meio de ICP, a seguinte composição é obtida (% peso): g = 13,65; Ti = 2,25; Hf = 15,44; Al = 2,57. A quantidade de Cl, determinada por titulação potenciométrica é igual a 65,03% em peso. O precursor P3 de catalisador, portanto, prova ter as seguintes relações atômicas elementares com respeito ao titânio:



EXEMPLO COMPARATIVO 4: Precursor Catalisador com um Tamanho de Partícula

Disperso

[00147] Uma solução em decano de clorocarboxilato de Ti, Mg e Hf é preparada, exatamente repetindo a primeira etapa do Exemplo 1 anterior. A solução filtrada é transferida para um reator agitado encamisado com um volume geométrico de 1.350 litros, no qual a alquilação é realizada com 424 kg de IBADIC em 37,75% em peso em n-decano, a mistura sendo mantida substancialmente homogênea por agitação vigorosa e seguindo o procedimento e as operações descritas no Exemplo 1 anterior, com a única diferença de que a temperatura inicial da mistura de reação foi de 23°C e a temperatura máxima, atingida após a adição de cerca de 300 kg de IBADIC ao longo de um período de 150 minutos, foi de 40°C. A suspensão assim obtida é então aquecida a 80°C durante 2 horas em um reator fechado (P = kPa 260), resfriada até à temperatura ambiente e deixada repousar para favorecer a sedimentação do precursor sólido.

[00148] Neste caso, no entanto, verificou-se que o sólido obtido é finamente disperso e não dá origem à sedimentação rápida observada para o sólido do Exemplo 1. Após cerca de 10 horas, uma suspensão sedimentado de 350 litros é separada, por decantação do líquido sobrejacente, ainda contendo uma parte de partículas finas. 600 litros de decano são adicionados à suspensão, que é agitada e deixada em repouso novamente durante 10 horas. Um volume de 440 litros de suspensão é separado e a lavagem é repetida com 400 litros de decano. No final, cerca de 300 litros de suspensão são obtidos, o que é filtrado e lavado seguindo o mesmo procedimento descrito no Exemplo 1.

[00149] Cerca de 30 kg de precursor P4 de catalisador sólido de cor castanha escura (comparativo) são assim obtidos, que são mantidos sob nitrogênio, para as utilizações subsequentes.

[00150] A partir da análise elementar, por meio de ICP do precursor P4, a composição seguinte é obtida (% em peso): Mg = 11,5; Ti = 2,76; Hf = 13,35; Al = 2,04. A quantidade de Cl, determinada por titulação potenciométrica é igual a 59,55% em peso. O catalisador precursor P4 (comparativo), portanto, prova ter as seguintes relações atômicas elementares com respeito ao titânio:

$\text{Ti}_1\text{Hf}_{1,3}\text{Mg}_{8,2}\text{Al}_{1,3}\text{Cl}_{29,1}$.

[00151] Com os precursores P1, P2 e P3 do catalisador inovador, é, por conseguinte, possível obter aumentos significativos nas taxas de sedimentação e decantação. Isto permite um aumento considerável (mesmo até duas vezes) na produção diária por metro cúbico do reator utilizado para a síntese do precursor, além de uma redução nos volumes necessários para o transporte e armazenamento da suspensão do precursor e catalisador obtido da mesma.

Exemplo	Precursor	V.T. ⁽¹⁾	Área de Superfície (m ² /g)	Porosidade (% em volume)	Densidade (g/cm ³)
1	P1	0,15	20,3	20,5	2,45
2	P2	0,13	19,6	19,9	2,51
3	P3	0,15	21,2	18,9	2,34
4 (Comp.)	P4	0,22	35,8	33,0	1,49

(1) volume de intrusão total, expresso como cm³/g

[00152] Tabela 1: Análise porosimétrica dos precursores produzidos de acordo com os exemplos anteriores 1, 2, 3 e 4

EXEMPLO COMPARATIVO 5: Copolimerização de Etileno e 1-Hexeno com Precursor P1

[00153] Uma lavagem de nitrogênio a vácuo é exercida, pelo menos, três vezes e por uma duração total de cerca de 2 horas em uma autoclave de aço de 5 litros, do tipo Brignole, equipada com uma bureta para a adição do catalisador, um agitador de hélice e uma termorresistência térmica ligada a um termostato para o controle da temperatura. Uma solução contendo 1.900 ml de decano, 75 ml de 1-hexeno e 2,73 ml de uma solução a 0,1 M de TIBAL (0,273 mmoles) em n-decano como cocatalisador (razão molar Al/Ti = 49) é introduzida na autoclave.

[00154] A temperatura no interior do reator é levada a 190°C, e 9,5 mg do Precursor P1, obtido de acordo com o Exemplo 1 anterior (5,58 μmoles de Ti), são introduzidos, por meio de uma bureta sob uma ligeira sobrepressão de etileno, como uma suspensão em cerca de 10 ml de decano. A autoclave é pressurizada com

etileno, sob agitação constante, até uma pressão total ser atingida na autoclave igual a 1,5 Pa. O aquecimento da termorresistência é interrompido e um aumento de temperatura é observado devido à exotermia da reação de polimerização. A entidade da variação de entalpia (ΔH) pode ser diretamente correlacionada com a atividade do etileno convertido e proporcional à atividade catalítica obtida, o fluxo de etileno necessário para substituir o etileno convertido em polímero, também é registrado por meio de medidores de fluxo ASA calibrados com um medidor de volume análogo. A polimerização é continuada durante 3 minutos, mantendo o sistema a uma pressão constante de 1,5 MPa. No final, a reação é interrompida pela introdução de cerca de 10 ml de etanol na autoclave. A mistura é deixada resfriar e os teores do reator são subsequentemente descarregados em cerca de 3 litros de etanol. O polímero é separado por filtração, lavado com acetona e secado em um forno sob vácuo (cerca de 100 Pa) a 90°C durante cerca de 12 horas. No final, 37 g de copolímero de etileno-1-hexeno são obtidos, que é caracterizado medindo o teor de 1-hexeno, o Índice de Fluxo por Fusão e a densidade. Os resultados são indicados na Tabela 2 abaixo.

EXEMPLO COMPARATIVO 6: Copolimerização de Etileno e 1-Hexeno com Precursor P2

[00155] O mesmo procedimento é adotado como descrito no Exemplo 5 anterior, com a diferença de que 11,2 mg do precursor P2 (11,1 μ moles de Ti), são introduzidos na autoclave como uma suspensão em cerca de 15 ml de n-decano, e 5,44 ml de uma solução a 0,1 M de TIBAL (0,544 mmoles) em n-decano, como co-catalisador (relação molar Al/Ti = 49). No final, 28 g de copolímero de etileno-1-hexeno são obtidos, tendo as características indicadas na Tabela 2.

EXEMPLO COMPARATIVO 7: Copolimerização de Etileno e 1-Hexeno com Precursor P3

[00156] O mesmo procedimento é adotado como descrito no Exemplo 5 anterior, com a diferença de que 21,5 mg do precursor P3 (11,2 μ mole de Ti), são introduzidos na autoclave como uma suspensão em cerca de 10 ml de n-decano, e 5,49 ml de uma solução a 0,1 M de TIBAL, respectivamente. No final, 62 g de

copolímero de etileno-1-hexeno são obtidos, tendo as características indicadas na Tabela 2.

EXEMPLO COMPARATIVO 8 (Comparativo): Copolimerização de Etileno e 1-Hexeno com Precursor P4

[00157] O mesmo procedimento é adotado como descrito no Exemplo 5 anterior, com a diferença de que 9,53 mg do precursor P4 (5,49 μ mole de Ti), são introduzidos na autoclave como uma suspensão em cerca de 10 ml de n-decano, e 2,69 ml de uma solução a 0,1 M de TIBAL, respectivamente. No final, 23 g de copolímero de etileno-1-hexeno são obtidos, tendo as características indicadas na Tabela 2.

Exemplo	Precursor	Ti (mg)	1- hexeno (ml)	Produção (g)	Atividade (Kg/g _{Ti})	M.F.I. 2,16 g/10'	Densidade g/cc
5	P1	0,26	75	37	137	0,11	0,925
6	P2	0,53	75	28	53	0,09	0,923
7	P3	0,53	75	62	116	0,19	0,924
8	P4	0,26	75	23	88	0,12	0,924

[00158] TABELA 2: Copolimerização de etileno-1-hexeno com catalisadores baseados nos precursores P1-P4; T inicial de 190°C; cocatalisador TIBAL; relação molar TIBAL/Ti = 49; P_{etileno} = 1,5 MPa

[00159] A partir do exame dos dados da Tabela 2, pode-se notar que a atividade catalítica dos Exemplos 5 e 7, expressa em kg/g_{Ti}, é muito maior em relação àquela do Exemplo Comparativo 8. A atividade catalítica obtida no Exemplo 6, com um precursor de acordo com a presente invenção, é menor do que a do Exemplo 5, porém também o Exemplo 8, como pode ser esperado para um catalisador com uma baixa relação atômica Mg/Ti = 4 com respeito a outros exemplos da tabela, na qual a relação é 8 ou 12. Contra uma produtividade relativamente baixa, o precursor P2, por outro lado, permite que pesos moleculares médios muito elevados sejam obtidos no Exemplo 6.

EXEMPLO 9: Catalisador "PI + IBADIC" com $Al_{(IBADIC)}/Ti = 20$.

[00160] 1,54 kg do Precursor P1 sólido, preparado de acordo com o referido Exemplo 1, 12 litros de n-decano e 2,81 kg (18,1 moles) de IBADIC (relação molar $Al/Ti = 20$, $Cl/Ti = 40$) são introduzidos em um reator de aço inoxidável equipado com agitação mecânica tendo um volume de 48 litros. A mistura é deixada sob agitação durante cerca de 60 minutos à temperatura ambiente.

[00161] O solvente é removido por filtração sob uma pressão de nitrogênio através de um filtro com uma rede de aço inoxidável com malha de 5 μm , tendo um volume de cerca de 80 litros e um diâmetro de 40 cm, fornecido pela empresa Faucitano Srl e o resíduo é lavado por mais duas vezes com alíquotas de 25 litros de n-decano. O catalisador assim obtido (1,52 kg) é ressuspenso em 7 litros de n-decano (concentração final de 23% sólido em peso) e mantido em suspensão para utilizações subsequentes.

[00162] Uma alíquota de cerca de 10 ml do referido catalisador em suspensão é coletado para propósitos analíticos por sifão em um tubo de ensaio com cauda equipado com um septo poroso, novamente operando sob nitrogênio. É filtrado, lavado duas vezes com alíquotas de 50 ml de n-hexano cada e o catalisador sólido foi seco sob vácuo durante cerca de 8 horas. Análise elementar da amostra, realizada com os métodos descritos acima, forneceram os seguintes resultados (% em peso): Mg = 12,20; Ti = 2,80; Hf = 14,49; Al = 1,96, Cl, 60,41%. As seguintes relações atômicas podem, portanto, ser calculadas em relação ao titânio: $Ti_1, Hf_{1,4} Mg_{8,6} Al_{1,2} Cl_{29,1}$

[00163] Como pode ser observado, o tratamento com cloreto de alquila de alumínio (IBADIC), de acordo com a etapa (v) do processo de preparação do catalisador de acordo com a presente invenção, não modifica significativamente a composição do precursor sólido obtido no final da etapa (iv) do processo de acordo com a invenção, mesmo se consideravelmente aumenta a sua atividade. Este comportamento foi sistematicamente revelado durante vários testes laboratoriais, e, conseqüentemente, nos seguintes exemplos, a composição dos catalisadores assim preparados foi considerada a mesma como o precursor, sem prosseguir cada hora

com análise elementar.

[00164] O espectro foi registrado na mesma amostra de catalisador por meio de ^{13}C -RMN no estado sólido, sob condições de desacoplamento próton completas, a fim de determinar a permanência dos carboxilatos no resíduo orgânico após o tratamento adicional com IBADIC. No espectro, o seguinte pode ser claramente observado: o sinal de 191 ppm de CO carboxílico, o sinal em cerca de 50 ppm atribuído ao CH de etilhexanoato e, entre 30 e 10 ppm, os sinais característicos dos carbonos alifáticos (atribuições indicadas na publicação "Carbon-13 NMR Spectroscopy", E. Breitmaier, W. Voelter, VCH, 3ª edição, 1987, páginas 226 - 228). Os mesmos sinais, com as mesmas intensidades relativas são claramente visíveis, por comparação, com um espectro de ^{13}C -MR registrado, sob condições análogas, em uma amostra sólida do Precursor P1. Em conclusão, pode-se afirmar que o tratamento com IBADIC, mesmo até relações molares de Al/Ti muito elevadas, não modifica significativamente a quantidade de carboxilato presente no precursor de catalisador.

EXEMPLO 10: Catalisador "P1 + IBADIC" com $\text{Al}_{(\text{IBADIC})}/\text{Ti} = 50$.

[00165] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo anterior 9, porém utilizando 1,48 kg de Precursor P1, preparado de acordo com o Exemplo 1, e 6,71 kg de IBADIC (43,3 moles), de modo que $\text{Al}_{(\text{IBADIC})}/\text{Ti} = 50$ e $\text{Cl}/\text{Ti} = 100$.

EXEMPLO 11: Catalisador "P1 + IBADIC" com $\text{Al}_{(\text{IBADIC})}/\text{Ti} = 100$.

[00166] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 9 anterior, porém utilizando 1,45 kg de Precursor P1, preparado de acordo com o Exemplo 1 e 13,24 kg de IBADIC (85,4 moles), de modo que $\text{Al}_{(\text{IBADIC})}/\text{Ti} = 100$ e $\text{Cl}/\text{Ti} = 200$.

EXEMPLO 12: Catalisador "P1 + IBADIC" com $\text{Al}_{(\text{IBADIC})}/\text{Ti} = 200$.

[00167] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 9 anterior, porém utilizando 1,51 kg de Precursor P1, preparado de acordo com o Exemplo 1, e 27,6 kg de IBADIC (177,9 moles), de modo que $\text{Al}_{(\text{IBADIC})}/\text{Ti} = 200$ e $\text{Cl}/\text{Ti} = 400$.

EXEMPLO 13: Catalisador "PI + DEAC" com $Al_{(DEAC)}/Ti = 50$.

[00168] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 9 anterior, porém utilizando 1,48 kg de Precursor P1, preparado de acordo com o Exemplo 1, e 5,23 kg de DEAC (43,4 moles) em vez de IBADIC, de modo que $Al_{(DEAC)}/Ti = 50$ e $Cl/Ti = 50$.

EXEMPLO 14: Catalisador "PI + DEAC" com $Al_{(DEAC)}/Ti = 100$.

[00169] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 13 anterior, porém utilizando 1,52 kg de Precursor P1, preparado de acordo com o Exemplo 1 e 10,7 kg de DEAC (88,7 moles), de modo que a $Al_{(DEAC)}/Ti = 100$ e $Cl / Ti = 100$.

EXEMPLO 15: Catalisador "PI + DEAC" com $Al_{(IBADIC)}/Ti = 200$.

[00170] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 13 anterior, porém utilizando 1,53 kg de Precursor P1, preparado de acordo com o Exemplo 1, e 21,6 kg de DEAC (179 moles), de modo que $Al_{(DEAC)}/Ti = 200$ e $Cl/Ti = 200$.

EXEMPLO 16: Catalisador "P2 + IBADIC" com $Al_{(IBADIC)}/Ti = 50$.

[00171] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 9 anterior, porém utilizando 1,45 kg de Precursor P2, preparado de acordo com o Exemplo 2 em vez do Precursor P1, e 9,98 kg de IBADIC (64,4 moles), de modo que $Al_{(IBADIC)}/Ti = 50$ e $Cl/Ti = 100$.

EXEMPLO 17: Catalisador "P2 + IBADIC" com $Al_{(IBADIC)}/Ti = 100$.

[00172] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 16 anterior, porém utilizando 1,49 kg de Precursor P2, preparados de acordo com o Exemplo 2 e 20,5 kg de IBADIC (132 moles), de modo que $Al_{(IBADIC)}/Ti = 100$ e $Cl/Ti = 200$.

EXEMPLO 18: Catalisador "P2 + IBADIC" com $Al_{(IBADIC)}/Ti = 200$.

[00173] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo anterior 16, porém utilizando 1,52 kg de Precursor P2, preparados de acordo com o Exemplo 2, e 41,8 kg de IBADIC (270 moles), de modo que $Al_{(IBADIC)}/Ti = 200$ e $Cl/Ti = 400$.

EXEMPLO 19: Catalisador "P2 + DEAC" com $Al_{(DEAC)}/Ti = 50$.

[00174] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 16 anterior, porém utilizando 1,50 kg de Precursor P2, preparados de acordo com o Exemplo 2, e 8,03 kg de DEAC (66,6 moles) em vez de IBADIC, de modo que $Al_{(DEAC)}/Ti = 50$ e $Cl/Ti = 50$.

EXEMPLO 20: Catalisador "P2 + DEAC" com $Al_{(DEAC)}/Ti = 100$.

[00175] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 19 anterior, porém utilizando 1,44 kg de Precursor P2, preparados de acordo com o Exemplo 2, e 15,4 kg de DEAC (128 moles) em vez de IBADIC, de modo que $Al_{(DEAC)}/Ti = 100$ e $Cl/Ti = 100$.

EXEMPLO 21: Catalisador "P2 + DEAC" com $Al_{(DEAC)}/Ti = 200$.

[00176] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 16 anterior, porém utilizando 1,48 kg de Precursor P2, preparados de acordo com o Exemplo 2, e 31,7 kg de DEAC (263 moles), de modo que a $Al_{(DEAC)}/Ti = 200$ e $Cl/Ti = 200$.

EXEMPLO 22: Catalisador "P3 + IBADIC" com $Al_{(IBADIC)}/Ti = 20$.

[00177] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 9 anterior, porém utilizando em vez do precursor P1, 1,52 kg de Precursor P3, preparado de acordo com o Exemplo 3 anterior, e 2,21 kg de IBADIC (14,3 moles), de modo que $Al_{(IBADIC)}/Ti = 20$ e $Cl/Ti = 40$.

EXEMPLO 23: Catalisador "P3 + IBADIC" com $Al_{(IBADIC)}/Ti = 50$.

[00178] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 22 anterior, porém utilizando 1,45 kg de Precursor P3, preparado de acordo com o Exemplo 3, e 5,28 kg de IBADIC (34,1 moles), de modo que $Al_{(IBADIC)}/Ti = 50$ e $Cl/Ti = 100$.

EXEMPLO 24: Catalisador "P3 + IBADIC" com $Al_{(IBADIC)}/Ti = 100$.

[00179] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 22 anterior, porém utilizando 1,50 kg de Precursor P3, preparado de acordo com o Exemplo 3, e 10,93 kg de IBADIC (70,5 moles), de modo que $Al_{(IBADIC)}/Ti = 100$ e $Cl/Ti = 200$.

EXEMPLO 25: Catalisador "P3 + IBADIC" com $Al_{(IBADIC)}/Ti = 200$.

[00180] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 22 anterior, porém utilizando 1,46 kg de Precursor P3, preparado de acordo com o Exemplo 3 e 21,3 kg de IBADIC (137,3 moles), de modo que $Al_{(IBADIC)}/Ti = 200$ e $Cl/Ti = 400$.

EXEMPLO 26: Catalisador "P3 + DEAC" com $Al_{(DEAC)}/Ti = 50$.

[00181] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 22 anterior, porém utilizando 1,56 kg de Precursor P3, preparado de acordo com o Exemplo 3, e 4,42 kg de DEAC (36,7 moles) em vez de IBADIC, de modo que $Al_{(DEAC)}/Ti = 50$ e $Cl/Ti = 50$.

EXEMPLO 27: Catalisador "P3 + DEAC" com $Al_{(DEAC)}/Ti = 100$.

[00182] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 26 anterior, porém utilizando 1,54 kg de Precursor P3, preparado de acordo com o Exemplo 3, e 8,73 kg de DEAC (72,4 moles), de modo que $Al_{(DEAC)}/Ti = 100$ e $Cl/Ti = 100$.

EXEMPLO 28: Catalisador "P3 + DEAC" com $Al_{(DEAC)}/Ti = 200$.

[00183] Um catalisador foi preparado repetindo o procedimento do Exemplo 26 anterior, porém utilizando 1,47 kg de Precursor P3, preparado de acordo com o Exemplo 3 e 16,7 kg de DEAC (138 moles), de modo que $Al_{(DEAC)}/Ti = 200$ e $Cl/Ti = 200$.

EXEMPLO 29: Copolimerização de Etileno e 1-Hexeno para LLDPE

[00184] Uma lavagem de nitrogênio a vácuo é exercida, pelo menos, três vezes e por uma duração total de cerca de 2 horas em uma autoclave de aço de 5 litros, do tipo Brignole, equipado com uma bureta pressurizado para a adição do catalisador, um agitador de hélice e uma termorresistência térmica ligada a um termostato para o controle da temperatura. Uma solução contendo 1.900 ml de decano, 75 ml de 1-hexeno e 1,0 ml de uma solução a 1 M de TIBAL (1,0 mmoles) em n-decano como cocatalisador (relação molar $Al_{TIBAL}/Ti = 49$) é introduzida na autoclave.

[00185] A temperatura no interior do reator é levada a 190°C, e 19,0 mg do catalisador "PI + IBADIC" ($Al_{(IBADIC)}/Ti = 20$), correspondente a 0,534 mg de Ti,

preparado de acordo com o Exemplo 9 anterior (0,0112 mmoles de Ti), é introduzido, por meio de uma bureta sob uma ligeira sobrepressão de etileno, como uma suspensão em cerca de 10 ml de decano. A autoclave é pressurizada com etileno, sob agitação constante, até que uma pressão total seja atingida na autoclave igual a 1,5 MPa.

[00186] O aquecimento da termorresistência é interrompido e um aumento de temperatura é observado devido à exotermia da reação de polimerização sob condições pseudoadiabáticas, isto é, sem necessidade de remover o calor produzido pela polimerização com meios de resfriamento.

[00187] A entidade da variação de entalpia (ΔH) pode ser diretamente correlacionada com a quantidade de etileno polimerizado e proporcional à atividade catalítica obtida. O fluxo de etileno necessário para substituir o etileno convertido em polímero, também é registrado por meio de medidores de fluxo ASA calibrados com um medidor de volume analógico. A polimerização é continuada durante 3 minutos, mantendo o sistema a uma pressão constante de 1,5 MPa. No final, a reação é interrompida pela introdução de cerca de 10 ml de etanol na autoclave. A mistura é deixada resfriar e os teores do reator são subsequentemente descarregados para cerca de 3 litros de etanol. O polímero é separado por filtração, lavado com acetona e secado em uma estufa sob vácuo (cerca de 100 Pa) a 90°C durante cerca de 12 horas. O polímero secado é pesado para permitir o cálculo da atividade catalítica expressa em kg de polímero por grama de titânio, e o Índice de Fluxo por Fusão e densidade são subsequentemente determinados, de acordo com os métodos indicados acima. Os resultados estão esquematicamente resumidos na Tabela 3 abaixo.

EXEMPLOS 30 a 48

[00188] Numerosos testes de copolimerização foram realizados sob as mesmas condições previamente indicadas no Exemplo 29, porém utilizando de cada vez os catalisadores preparados de acordo com os Exemplos 10 a 28 anteriores.

[00189] Os resultados estão esquematicamente resumidos na Tabela 3 abaixo.

[00190] A Tabela 3 mostra os resultados dos testes de polimerização de acordo

com os Exemplos 29 a 48. Para cada exemplo, cujo número é indicado na primeira coluna à esquerda, os seguintes são respectivamente listados em ordem: sob o título "Catalisador", a coluna "Ex. N." referindo-se ao número do exemplo correspondendo ao catalisador utilizado no teste, a coluna "etapa (v)" referindo-se à combinação "Precursor/cloreto de alquila Al", utilizada na etapa (v) do processo de preparação, a relação atômica de Al/Ti na referida etapa (v), a quantidade de catalisador sólido introduzido no reator, na coluna "Sólido" e a quantidade correspondente de Ti, na coluna "Ti injetado"; na coluna "1-hexeno", a quantidade de 1-hexeno introduzido no reator; na coluna ΔT , o aumento da temperatura observado durante a polimerização; na coluna "Produção" a quantidade de polímero obtido; na coluna "Atividade", a atividade do catalisador expressa em quilograma de polímero por grama de Ti; na coluna M.F.I. 2.16, o Índice de Fluxo por Fusão com um peso de 2,16 kg e, finalmente, a densidade do polímero obtido.

[00191] Na comparação dos resultados da Tabela 3 com aqueles indicados na Tabela 2, referindo-se às polimerizações realizadas com o precursor, o aumento da atividade do catalisador após o tratamento adicional do precursor sólido com cloreto de alquila de alumínio de acordo com a etapa (v) dos processos de preparação de acordo com a presente invenção, é evidente.

EXEMPLO 49 (Comparativo)

[00192] Para propósitos comparativos, o precursor P1 foi tratado com um composto de triálquila de alumínio em vez de um cloreto de alquila de alumínio, como a etapa (v) do processo para a preparação de um catalisador de polimerização.

[00193] Por conseguinte, o procedimento do Exemplo 9 anterior foi repetido com uma escala de laboratório. 1,45 g de Precursor P1, preparado de acordo com o Exemplo 1, e 9,73 g de trietilalumínio (TEA, 43,6 mmoli) foram introduzidos em um reator de vidro de 1 litro agitado contendo 0,3 l de n-decano, sob argônio. A relação de $Al_{(TEA)}/Ti$ é de 100. A mistura foi deixada sob agitação durante cerca de 60 minutos à temperatura ambiente. O solvente foi removido por sifão, após decantação e o resíduo foi lavado mais duas vezes com alíquotas de 0,25 l de n-

decano. O catalisador sólido (PI + TEA; comparativo) assim obtido foi ressuspenso em n-decano até um volume de 50 ml e mantido em suspensão para as utilizações subsequentes. A concentração final de sólidos na suspensão foi de 26,4 g/l (em peso de sólidos/em volume de suspensão), como determinado em uma alíquota de 10 ml que foi secada e pesada. A quantidade de titânio foi 2,89% em peso do sólido seco.

EXEMPLO 50 (Comparativo)

[00194] Etileno e 1-hexeno foram co-polimerizados, para propósitos comparativos, na presença do catalisador (P1 + TEA) tal como obtido no exemplo 49. Uma autoclave de aço de 5 litros do tipo Brignole, equipada e preparada como descrito no Exemplo 5 anterior, foi utilizada como reator de polimerização. Uma solução contendo 1.900 ml de decano, 75 ml de 1-hexeno e 2,73 ml de uma solução a 0,1 M de TIBAL (0,273 mmoles) em n-decano como cocatalisador (relação molar Al/Ti = 49) é introduzida na autoclave.

[00195] A temperatura no interior do reator é trazida para 190°C, e 19 mg do catalisador (P1 + TEA) (0,72 ml da suspensão como obtido no exemplo 49, correspondendo a 0,549 mg, 11,5 µmole de Ti) são introduzidos, por meio de uma bureta sob uma ligeira sobrepressão de etileno, após diluição até cerca de 10 ml com decano.

[00196] A autoclave é pressurizada com etileno, sob agitação constante, até que uma pressão total seja atingida na autoclave igual a 1,5 MPa. O aquecimento da termorresistência é interrompido e um aumento de temperatura é observado devido à exotermia da reação de polimerização. A polimerização é continuada durante 3 minutos, mantendo o sistema a uma pressão constante de 1,5 MPa. No final, a reação é interrompida pela introdução de cerca de 10 ml de etanol na autoclave. A mistura é deixada resfriar e os teores do reator são subsequentemente descarregados em cerca de 3 litros de etanol. O polímero é separado por filtração, lavado com acetona e seco em um forno sob vácuo (cerca de 100 Pa) a 90°C durante cerca de 12 horas. No final, 28,5 g de copolímero de etileno-1-hexeno são obtidos, que é caracterizado medindo o teor de 1-hexeno, o Índice de Fluxo por

Fusão e a densidade. Os resultados estão indicados na Tabela 3 abaixo.

[00197] Ao comparar os resultados deste exemplo comparativo 50 com exemplos 31 ou 34, que foram realizados com catalisadores obtidos a partir do mesmo precursor, porém tratados com a mesma quantidade molar de um cloreto alquilalumínio, fica claro que uma triálquila de alumínio não tem efeito de estabilização e ativação sobre o precursor, porém, de preferência o desativa. Além disso, as propriedades do polímero obtido são também insatisfatórias pelo fato de que densidade e MFI mais elevados são alcançados, devido à menor incorporação de 1-hexeno e maior transferência de cadeia durante a reação de polimerização.

No. do Exemplo	Catalisador					1-hexeno (ml)	ΔT (°C)	Produção (g)	Atividade (kg/g π)	M.F.I. 2,16 (g/10')	Densidade (g/cm ³)
	No. do Ex. Precursor	Etapa (v)	Al/Ti Saturado (v)	Sólido (mg)	Ti injetado (mg)						
29	9	P1 + IBADIC	20	19,07	0,534	75	25	93,6	175	0,09	0,9241
30	10	P1 + IBADIC	50	19,07	0,534	75	33	118,6	222	0,08	0,9249
31	11	P1 + IBADIC	100	9,54	0,267	75	23	70,2	263	0,07	0,9237
32	12	P1 + IBADIC	200	19,03	0,533	75	34	136,7	256	0,06	0,9247
33	13	P1 + DEAC	50	6,36	0,178	75	14	31,3	176	0,09	0,9232
34	14	P1 + DEAC	100	6,43	0,180	75	15	34,3	191	0,12	0,9238
35	15	P1 + DEAC	200	19,07	0,534	75	22	95,9	180	0,11	0,9233
36	16	P1 + IBADIC	50	12,56	0,534	75	9	36,2	68	0,10	0,9238
37	17	P1 + IBADIC	100	6,28	0,267	75	7	20,1	75	0,08	0,9254
38	18	P1 + IBADIC	200	4,19	0,178	75	6	11,3	63	0,07	0,9232
39	19	P1 + DEAC	50	12,56	0,534	75	13	32,3	60	0,08	0,9254
40	20	P1 + DEAC	100	12,54	0,533	75	16	34,9	65	0,07	0,9246
41	21	P1 + DEAC	200	11,65	0,495	75	11	29,7	60	0,07	0,9244
42	22	P1 + IBADIC	20	7,91	0,178	75	17	39,5	222	0,21	0,9243
43	23	P1 + IBADIC	50	7,91	0,178	75	18	45,8	256	0,22	0,9254
44	24	P1 + IBADIC	100	8,00	0,180	75	18	50	278	0,20	0,9233
45	25	P1 + IBADIC	200	7,91	0,178	75	17	46,8	263	0,21	0,9231

No. do Exemplo	Catalisador					1-hexeno (ml)	ΔT (°C)	Produção (g)	Atividade (kg/g _{Ti})	M.F.I. 2,16 (g/10')	Densidade (g/cm ³)
	No. do Ex. Precursor	Etapa (v)	Al/Ti Saturado (v)	Sólido (mg)	Ti injetado (mg)						
46	26	P1 + DEAC	50	7,91	0,178	75	14	30	169	0,21	0,9254
47	27	P1 + DEAC	100	7,91	0,178	75	15	32	182	0,20	0,9238
48	28	P1 + DEAC	200	7,91	0,178	75	14	31,2	175	0,18	0,9247
50	49	P1 + TEA	100	19,0	0,723	75	8	28,5	36,5	0,55	0,9337

TABELA 3: Copolimerização de etileno/1-hexeno; cocatalisador TIBAL; inicial $T = 190^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{etileno}} = 1,5 \text{ Mpa}$, tempo = 3 minutos; $\text{Al}_{\text{TIBAL}}/\text{Ti} = 49$

[00198] Caracterização XPS

[00199] A fim de preparar as amostras de referência para a caracterização do catalisador de acordo com a presente invenção por meio de espectroscopia de XPS, complexos de vários modelos de Ti e Al foram sintetizados de acordo com os seguintes procedimentos.

EXEMPLO MODELO 1

[00200] 25 ml de Heptano, 1 g (2,7 mmoles) de $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ e 2,7 ml (2,6 g; 21,6 mmoles) de DEAC puro, (relação molar Al/Ti = 8), foram introduzidos em um frasco de multi-gargalos de 50 ml, colocado sob atmosfera de nitrogênio. O composto $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ foi sintetizado de acordo com o processo descrito na literatura por E. Manzer (Inorganic Synthesis, vol. 21 (1982), páginas 135-140).

[00201] Depois de ter sido deixado durante uma hora sob agitação à temperatura ambiente, o sólido foi separado (complexo M1) da solução por filtração em um septo poroso, em uma atmosfera de nitrogênio, o sólido foi lavado três vezes com 5 ml de heptano cada um, e secado sob vácuo a 0,1 Pa.

[00202] Uma amostra do complexo M1 assim obtido foi analisada por XPS de alta resolução, obtendo-se a curva B da Figura 2.

EXEMPLO MODELO 2

[00203] 50 ml de dodecano anidro são carregados, sob argônio, em um frasco de multi-gargalos de 100 ml. Uma solução de 2,6 g de DEAC (21,6 mmoles) em 3 ml de dodecano e, subsequentemente, 1 g de $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (2,7 mmoles) suspenso em 20 ml de dodecano, são adicionados em sucessão rápida, por meio de um gotejador, ao solvente aquecido a 180°C. Depois deixar a mistura durante 3 minutos sob agitação a 180°C, toda a mistura é resfriada com um banho de água e gelo. Estas condições de temperatura e duração da reação são similares àquelas adotadas no tratamento do precursor dos exemplos anteriores. Um sólido negro é obtido (complexo M2), o qual é separado da solução por filtração sobre um septo poroso G4, lavado três vezes com heptano e secado sob vácuo a 0,1 Pa.

[00204] Uma amostra do complexo M2 assim obtido foi analisada por XPS de alta resolução, obtendo a curva C da Figura 2.

[00205] Análise XPS

[00206] A Figura 2 indica os sinais de XPS correspondentes aos elétrons 2p Ti do complexo sólido de $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (curva A), do complexo M1 (curva B) e do complexo M2 (curva C), respectivamente. Sob análise, o sinal de $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$, como tal, posicionado em 459,2 eV pode ser observado; o tratamento com DEAC ($\text{Al/Ti} = 8$), à temperatura ambiente (complexo M1) mostra tanto um deslocamento para a direita do pico principal (458,3 eV), quanto também a formação de um grande componente com um baixo B.E. (456 eV) que também é confirmado no complexo M2 obtido a uma temperatura elevada. A banda lateral em 456 eV revela a formação de uma espécie de superfície de Ti que é afetada pela interação com um aduzido devido ao cloreto de alquila de alumínio e que é, por conseguinte, caracterizado por uma maior carga eletrônica no centro metálico.

[00207] Duas amostras sólidas correspondentes, respectivamente, ao Precursor P1 obtido de acordo com o exemplo anterior 1, e ao catalisador (Cat 13) obtido após tratamento de P1 com DEAC ($\text{Al/Ti} = 50/1$) de acordo com o Exemplo 13 anterior, foram então analisadas por XPS. As amostras analisadas foram obtidas por separação do sólido a partir da suspensão, lavando com heptano e secando como descrito anteriormente. As análises são realizadas à temperatura ambiente. A Tabela 4 resume os dados relativos à composição da superfície atômica, expressa em percentagem do número de átomos de cada espécie em relação ao número total de átomos de (% at.).

Amostra	C	O	Ti	Al	Hf	Mg	Cl
P1 (at. %)	34	21	5,4	1,3	0,5	11	27
Cat 13 (at. %)	29	16	2,1	2,0	0,5	17	34

[00208] Tabela 4 - Análise Elementar por XPS dos Sólidos Catalíticos.

[00209] Para a amostra Cat 13 pode ser observado que a adição de DEAC tem o efeito de um mascaramento parcial do Ti que estava na superfície (5,4-2,1 at.%). Isto, portanto, confirma a formação de um aduzido de superfície após o aduzido de DEAC.

[00210] A fim de avaliar as alterações da vizinhança eletrônica diretamente sobre

as espécies de titânio, os espectros de XPS de alta resolução foram adquiridos dos níveis eletrônicos de Ti 2p. A sobreposição dos picos de Ti 2p do catalisador Cat 13 (curva D) e do precursor PI (curva E) antes do tratamento com DEAC (Figura 3), mostra uma mudança definitiva total do pico relativo à amostra Cat 13, no sentido de uma menor Energia de Ligação, a formação de um novo componente de Ti é também observada em cerca de 456 eV. Este componente é o mesmo que já claramente apareceu em sistemas modelo do tipo $\text{TiCl}_3 (\text{THF})_3$ tratado com DEAC, em temperatura tanto ambiente quanto elevada indicada na Figura 2. Isto, por conseguinte, confirma a atribuição do pico em B. E. em cerca de 456 eV à formação de um complexo entre $\text{Ti}(+3)$ e uma molécula de cloreto de alquila de alumínio. Esta dedução é confirmada por análises espectroscópicas de UV adicionais realizadas pelo Requerente sobre os mesmos compostos modelo, além das amostras de precursor e catalisador da presente invenção, o que permitiu que a formação de espécies Ti (+2) devido à ação de cloretos de alquila de alumínio, fosse excluída.

.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador sólido para a (co)polimerização de α -olefinas, caracterizado pelo fato de que compreende titânio, magnésio, alumínio, cloro e pelo menos um metal selecionado de háfnio e zircônio, nas seguintes relações molares:

$$M/Ti = 0,2 - 5,0 ; Mg/Ti = 3,0 - 15,0 ; Al/Ti = 0,1-4,0; Cl/Ti = 15,0 -60,0$$

sendo que M é um metal selecionado dentre háfnio e zircônio ou uma mistura dos mesmos, preferivelmente háfnio, e em que titânio, magnésio, o referido metal M, alumínio e cloro representam pelo menos 80% em peso, preferivelmente de 85 a 100% em peso, do catalisador,

caracterizado pelo fato de que pelo menos 60% do titânio está em estado de oxidação +3 e, quando examinado através de espectroscopia XPS, o sólido tem uma característica de banda de absorção de uma energia de ligação variando de 454 a 458 eV.

2. Catalisador sólido de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos 80%, preferivelmente pelo menos 90% do titânio está no estado de oxidação +3, e o sólido tem uma característica de banda de absorção de uma energia de ligação centralizada próxima do valor de 456 ± 1 eV.

3. Catalisador sólido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato de ter um tamanho de partícula com uma distribuição Gaussiana tendo um ponto máximo entre 2 e 15 μm e dimensões dos grânulos que são tal que 80% em peso das mesmas variam de 1 a 30 μm , preferivelmente de 2 a 20 μm .

4. Catalisador sólido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o titânio é incluído em uma quantidade de até 10% em peso, preferivelmente de 1 a 5% em peso, em relação ao peso total do sólido.

5. Catalisador sólido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que pelo menos 10%, preferivelmente de 15 a 40% dos átomos de Ti de superfície tenham uma densidade de carga eletrônica maior.

6. Processo para a preparação de um catalisador sólido para a

(co)polimerização de α -olefinas como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas de:

(i) preparar uma mistura de pelo menos um cloreto de magnésio, um composto de titânio, um composto de um metal M como definido acima, e um ácido carboxílico $R\text{-COOH}$, sendo que R é um grupo orgânico tendo de 2 a 30, preferivelmente de 5 a 15 átomos de carbono, em tais quantidades como com respeito às seguintes relações molares ou atômicas:

$$M/Ti = 0,2 - 5,0; Mg/Ti = 3,0 - 20,0; R - COOH/(Mg + M) = 1,5 - 8$$

em um meio líquido de hidrocarboneto, sendo que pelo menos um dos referidos compostos de metal, preferivelmente pelo menos cloreto de magnésio, é substancialmente insolúvel como tal;

(ii) manter a mistura preparada na etapa (i) a uma temperatura variando de 50 a 200°C, preferivelmente de 60 a 130°C durante pelo menos um minuto, preferivelmente durante um tempo de 0,5 a 4 horas, em um recipiente fechado, e filtrar o possível resíduo não dissolvido para obter uma solução;

(iii) adicionar à solução obtida na etapa (ii), resfriada a uma temperatura variando de 20 a 40°C, um cloreto de alquila de alumínio tendo a seguinte fórmula geral (I)



sendo que R' é um radical de alquila linear ou ramificada, contendo de 1 a 20 átomos de carbono e "n" é um número decimal tendo valores variando de 0,5 a 2,5, preferivelmente de 0,9 a 2,1;

pelo menos em uma quantidade que é suficiente para precipitar, na forma de composto sólido, 70%, preferivelmente 80%, dos metais Mg, M e Ti presentes na solução da referida etapa (ii) para obter uma suspensão;

(iv) aquecer a suspensão obtida na etapa (iii) a uma temperatura variando de 50 a 130°C, preferivelmente de 70 a 110°C, durante um tempo de 5 a 180 minutos, preferivelmente de 40 a 150 minutos, para realizar a precipitação de sólido, e separar o composto sólido precipitado do líquido de reação, para obter um precursor sólido do referido catalisador;

(v) tratar o referido precursor sólido com outra quantidade de cloreto de alquila de alumínio tendo a fórmula (I), igual ou diferente daquela adicionada na referida etapa (iii), com uma relação Al/Ti entre 5 e 150, a uma temperatura variando de -10 a 50°C, e separar o catalisador desse modo obtido do líquido de reação.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que, na referida etapa (iii) a temperatura da mistura de reação não é maior do que 45°C e a diferença entre a temperatura máxima e a temperatura mínima da mistura durante a reação é igual a ou menor do que 15°C.

8. Processo de acordo com uma das reivindicações 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que, na etapa (iii) o cloreto de alquila de alumínio tendo a fórmula (I) é adicionado em quantidades molares iguais a ou maiores do que duas vezes, preferivelmente de 3 a 5 vezes, a quantidade em moles de ácido carboxílico RCOOH introduzido na etapa (i).

9. Processo de acordo com uma das reivindicações 6 a 8, caracterizado pelo fato de que, na etapa (i) os reagentes são introduzidos nas seguintes relações atômicas entre os elementos:

$$M/Ti = 0,5 - 4,0; \quad Mg/Ti = 5,0 - 16,0; \quad R - COOH/(Mg + M) = 2,0 - 4,5.$$

10. Processo de acordo com uma das reivindicações 6 a 9, caracterizado pelo fato de que, a referida etapa (ii) é realizada com nenhuma perda significativa de material em direção à parte externa.

11. Processo de acordo com uma das reivindicações 6 a 10, caracterizado pelo fato de que, na etapa (iv), a suspensão é aquecida a uma temperatura variando de 70 a 110°C durante um tempo de 40 a 150 minutos.

12. Processo de acordo com uma das reivindicações 6 a 11, caracterizado pelo fato de que, no final da etapa (iv), o precursor sólido é submetido a lavagens com um solvente de hidrocarboneto até que um nível de alumínio menor do que 1,5 mM/L seja alcançado no licor mãe.

13. Precursor de catalisador sólido como definido em qualquer das reivindicações 1 a 5, consistindo em pelo menos 80% em peso, preferivelmente em 90 a 100% em peso de titânio, magnésio, alumínio, cloro e pelo menos um metal M

selecionado dentre háfnio e zircônio, preferivelmente háfnio, nas seguintes relações molares:

$M/Ti = 0,2 - 5,0$; $Mg/Ti = 3,0 - 15,0$; $Al/Ti = 0,1-3,0$; $Cl/Ti = 18,0 - 60,0$,

caracterizado pelo fato de que pelo menos 60%, preferivelmente pelo menos 80%, do titânio está no estado de oxidação +3 e tem um tamanho de partícula com uma distribuição Gaussiana tendo um ponto máximo de 2 e 15 μm , e dimensões dos grânulos que são tal que 80% em peso dos mesmos variem de 1 a 30 μm .

14.Sistema catalítico para a (co)polimerização de α -olefinas, caracterizado pelo fato de que compreende, em contato um com outro, um co-catalisador consistindo em um hidreto ou um composto organometálico de um metal dos grupos 1, 2 ou 13 da tabela periódica dos elementos, e um catalisador sólido como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

15.Sistema catalítico de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o referido co-catalisador é selecionado dentre triálquila de alumínio contendo de 1 a 10, preferivelmente de 2 a 6 átomos de carbono em cada radical de alquila.

16.Sistema catalítico de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o referido co-catalisador consiste em um oxano de alumínio, particularmente um oxano de alumínio de metila polimérico.

17.Sistema catalítico de acordo com uma das reivindicações 15 e 16, caracterizado pelo fato de que a relação atômica entre o alumínio (no co-catalisador) e titânio (nos catalisadores sólidos) varia de 5:1 a 1000:1, preferivelmente de 20:1 a 500:1.

18.Processo para a (co)polimerização de α -olefinas, caracterizado pelo fato de que compreende a polimerização de pelo menos uma α -olefina, tanto contínua quanto em batelada, em uma ou mais etapas, em pressão baixa (0,1-1,0 MPa), média (1,0-10 MPa) ou elevada (10-150 MPa) e temperaturas variando de 20 a 300°C, possivelmente na presença de um diluente inerte, na presença de um

sistema catalítico adequado, caracterizado pelo fato de que o último é um sistema catalítico como definido em qualquer uma das reivindicações 14 a 17.

19. Processo de (co)polimerização, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma α -olefina é etileno.

20. Processo de (co)polimerização de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que é realizado em uma solução de um solvente inerte, em temperaturas variando de 130 a 300°C e pressões variando de 1 a 25 MPa.