



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

(21) **PI0611462-8 A2**

(22) Data de Depósito: 15/03/2006
(43) Data da Publicação: 08/09/2010
(RPI 2070)



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

(54) Título: **PROCESSO PARA PREPARAR
(CO)POLÍMEROS CRISTALINOS DE ETILENO**

(30) Prioridade Unionista: 30/03/2005 EP 05102480.0,
01/04/2005 US 60/667,269, 01/04/2005 US 60/667,269, 30/03/2005 EP
05102480.0

(73) Titular(es): Basell Poliolefine Italia S.R.L

(72) Inventor(es): Dario Liguori, Giampiero Morini, Gianni Vitale,
Isabella Maria Vittoria Camurati, Tiziano Dall'Occo

(74) Procurador(es): Advocacia Pietro Ariboni S/C

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006060740 de 15/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/103172 de 05/10/2006

(57) **Resumo:** Processo para preparar (co) polímeros cristalinos de etileno. O presente invento descreve um processo para preparar (co) polímeros cristalinos de etileno compreendendo (co)polimerizar etileno na presença de um sistema catalítico compreendendo (a) um componente catalítico sólido compreendendo Ti, Mg, halogênio, grupos OR, em que R é um grupo hidrocarboneto C1-C12 opcionalmente contendo heteroátomos, tendo uma razão molar de OR ITi de pelo menos 0,5, uma quantidade de titânio, com relação ao peso total de dito componente catalítico sólido, maior que 4% em peso, e mostrando um padrão específico de SS-NMR; e (b) um composto alquilaluminio como cocatalisador. O processo permite obter polímeros de etileno em bons rendimentos com MWD estreita.

Processo para preparar (co)polímeros cristalinos de etileno.

Refere-se o presente invento a um processo para preparar (co)polímeros cristalinos de etileno compreendendo polimerizar etileno, opcionalmente em mistura com olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é um radical alquila, cicloalquila ou arila tendo de 2 a 12 átomos de carbono, na presença de um catalisador compreendendo Ti, Mg, halogênio, grupos OR^I numa razão específica. O processo de acordo com o presente invento é adequado para preparar, em altos rendimentos, (co)polímeros de etileno tendo uma distribuição de pesos moleculares (MWD) estreita e exibindo uma boa distribuição de comonômero nas e entre as cadeias poliméricas. A MWD é uma característica importante dos polímeros de etileno pelo fato dela afetar tanto o comportamento reológico, e portanto a processabilidade, como as propriedades mecânicas finais. Em particular, no caso de LLDPE, polímeros com MWD estreita são adequados para filmes e moldagem por injeção pelo fato dos problemas de deformação e encolhimento são minimizados no artigo manufaturado. A largura da distribuição de pesos moleculares para os polímeros de etileno é geralmente expressa como a razão de fluxo de fundido F/E, que é a razão entre o índice de fluxo de fundido medido por uma carga de 21,6 kg (índice de fluxo de fundido F) e aquele medido com uma carga de 2,16 kg (índice de fluxo de fundido E). As medidas de índice de fluxo de fundido são executadas de acordo com a norma ASTM D-1238 e a 190°C. Um componente catalítico para preparar (co)polímeros de etileno tendo uma MWD estreita é descrito no pedido de patente européia EP-A-553805. O catalisador, compreendendo Ti, Mg, halogênio, grupos OR^I é caracterizado por uma razão OR/Ti de pelo menos 0,5, por uma porosidade (determinada com porosímetro de mercúrio) de 0,35 a 0,7 que adicionalmente tem uma distribuição específica de poros. Dito catalisador é obtido por um processo particularmente longo que compreende a preparação de um aduto de MgCl_2 -álcool tendo cerca de 3 moles de álcool que é primeiramente desálcoolizado termicamente até um teor intermediário e álcool e então é quimicamente desálcoolizado quase totalmente. O precursor poroso criado é então reagido com um composto alcóxi titânio na presença de um agente halogenante e, opcionalmente, de um agente redutor. O catalisador assim obtido é capaz de produzir (co)polímeros de etileno com uma MWD estreita mas as atividades de polimerização são baixas. Um processo de polimerização para a preparação de homopolímero de etileno também é descrito na patente US 4 220 554. O catalisador usado é obtido pela reação de um grande excesso de TiCl_4 com precursores catalíticos de fórmula geral $\text{MgCl}_n(\text{OR})_{2-n}$ na presença de um composto doador de elétrons interno em altas temperaturas (120°C). A resposta a hidrogênio do componente catalítico final, entretanto, não é satisfatória e portanto com o processo descrito seria necessária uma quantidade alta demais de regulador de peso molecular para produzir, em rendimentos satisfatórios, polímeros de etileno com pesos moleculares relativamente baixos. Isto seria uma desvantagem quando

se deve produzir polímeros multimodais de etileno.

Na patente EP 301 894, um catalisador compreendendo Ti, Mg, halogênio, grupos OR (R é um radical hidrocarboneto alifático, aromático ou cicloalifático) em que a razão molar Mg/Ti é de 0,5 a 50 e a razão OR/Ti é de 1,5 a 5, é usado para a preparação de copolímeros amorfos de etileno. Todos os exemplos são dirigidos para a produção de copolímeros e terpolímeros amorfos sem nenhuma indicação sobre a adequação para a produção de polímeros cristalinos de etileno com uma distribuição estreita de pesos moleculares.

Portanto, ainda é sentida a necessidade de um componente catalítico adequado para formar um sistema catalítico exibindo um bom balanço de atividade de polimerização, capacidade de formar polímeros de etileno com uma MWD estreita, boa resposta a hidrogênio e alta atividade.

O depositante descobriu surpreendentemente um processo que satisfaz as necessidades mencionadas acima compreendendo o uso de certos componentes catalíticos caracterizado por um padrão específico quando analisados através de RMN de estado sólido (SS-NMR). Em particular, dito processo para a preparação de (co)polímeros cristalinos de etileno compreende polimerizar etileno sozinho ou em mistura com olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é hidrogênio ou um radical hidrocarbila com de 1 a 12 átomos de carbono, na presença de um sistema catalítico compreendendo

- (a) um componente catalítico sólido compreendendo Ti, Mg, halogênio, grupos OR^I , em que R^I é um grupo hidrocarboneto $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ opcionalmente contendo heteroátomos, tendo uma razão molar de OR^I/Ti de pelo menos 0,5, uma quantidade de titânio, com relação ao peso total de dito componente catalítico sólido, maior que 4% em peso, e mostrando um padrão de SS-NMR registrado sob as condições estabelecidas abaixo um ou mais sinais (A) tendo um máximo na região de 60 a 75 (ppm) e um ou mais sinais (B) tendo um máximo na região de 78 a 108 tal que a razão I^A/I^B , em que I^A é a integral de sinais tendo o máximo na região entre 60 e 75 ppm e I^B é a integral de sinais tendo o máximo na região entre 78 e 108 ppm, é maior que 0,8; e
- (b) um composto alquilalumínio como cocatalisador.

Preferencialmente, a razão I^A/I^B é maior que 1 e mais preferencialmente está na faixa de 1 a 5. Geralmente, em correspondência com as razões molares de OR/Ti na faixa de 0,5 a 2, a atividade do componente catalítico é maior particularmente quando a razão I^A/I^B é maior que 1,2. Geralmente, para valores de razão molar OR/Ti maiores que 2, a resposta a hidrogênio é melhorada particularmente quando a razão molar I^A/I^B é de 1 a 2.

Num aspecto preferido, a quantidade de titânio, com relação ao peso total de dito componente catalítico sólido, é maior que 5% e preferencialmente

maior que 6% em peso.

O depositante também descobriu que os componentes catalíticos (a) a serem usados no processo de acordo com o presente invento, compreendendo Ti, Mg, halogênio, grupos OR^I , em que R^I é um grupo hidrocarboneto C_1 - C_{12} opcionalmente contendo heteroátomos, e pelo menos 4% em peso de átomos de Ti, também podem ser caracterizados pelo fato de serem obteníveis pela reação de um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação Ti-Cl com um precursor catalítico de fórmula $MgCl_n(OR^I)_{2-n}$, em que n é de 0,5 a 1,5 e R^I tem o significado dado acima, sob condições tais que dito produto tenha uma razão molar de OR^I/Ti de pelo menos 0,5.

Numa forma preferida de realização do presente invento, R^I é um grupo hidrocarboneto C_1 - C_8 escolhido dentre os grupos alquila. Dentre eles, são particularmente preferidos metila, etila, n-propila, n-butila, i-butila e t-butila.

Além disso, dita razão molar OR^I/Ti é preferencialmente maior que 1, muito preferivelmente maior que 1,5 e, especialmente maior que 2.

Dentre os compostos de titânio contendo pelo menos uma ligação Ti-halogênio, são preferidos aqueles tendo a fórmula $Ti(OR^I)_pCl_y$, em que R^I tem o significado dado acima, p é a valência do titânio e y é um número compreendido entre 1 e p . São particularmente preferidos os compostos de titânio em que y varia de 2 a 4.

Dentre os precursores catalíticos são particularmente preferidos aqueles em que R^I é escolhido dentre um grupo hidrocarboneto C_1 - C_8 , preferencialmente etila, e n varia de 0,6 a 1,4, em particular de 0,7 a 1,3, especialmente de 0,8 a 1,2. Os ditos precursores catalíticos podem ser gerados por reação de troca entre compostos organometálicos de fórmula Cl_mMgR_{2-m} em que m é de 0,5 a 1,5, R é um grupo hidrocarboneto, com uma fonte apropriada de grupo OR^I . As fontes de OR^I são, por exemplo, os álcoois $R^I OH$ ou, preferencialmente, um composto de silício de fórmula $(R^I O)_rSiR_{4-r}$, em que r é de 1 a 4 e R^I tem o significado dado acima. Por sua vez, como é geralmente sabido do estado da técnica, os compostos organometálicos de fórmula Cl_mMgR_{2-m} podem ser obtidos pela reação entre o metal Mg e um cloreto orgânico RCl , em que R é como definido acima, opcionalmente na presença dos promotores adequados. Preferencialmente, a formação de Cl_mMgR_{2-m} e a posterior troca com a fonte OR^I ocorre numa única etapa. A reação pode ser executada num meio líquido inerte tal como um hidrocarboneto que seja líquido à temperatura ambiente. Usualmente, ocorrida uma quantidade substancial de troca com a fonte OR , os precursores catalíticos são precipitados e podem ser facilmente isolados.

Como mencionado acima, a reação entre o composto de titânio tendo pelo menos uma ligação Ti-Cl e o precursor catalítico deve ser executada sob condições tais que o produto da reação tenha uma razão molar OR^I/Ti final de pelo menos 0,5 e preferencialmente maior que 1. Isto está dentro do conhecimento ordinário

dos técnicos da área e há vários meios de se obter os mesmos resultados. Dado que o composto de titânio atua como agente halogenante com relação ao precursor, é possível em princípio obter a razão final desejada ou pelo uso de uma quantidade molar limitada de composto de titânio ou mantendo condições tais que a atividade de halogenação seja rebaixada.

De acordo com uma forma preferida de realização, o componente catalítico é obtido pela reação do precursor catalítico com um composto de titânio, preferencialmente TiCl_4 , usado numa quantidade tal que a razão molar entre o composto de titânio e os grupos OR^I do precursor catalítico é de 4 ou menos. Preferencialmente, dita razão é menor que 3 e mais preferencialmente ela varia de 0,1 a 2,5. Nesta forma de realização, a temperatura de reação não é particularmente crítica e pode variar da temperatura ambiente até 150°C , preferencialmente na faixa de 40 a 120°C . Em vista da quantidade limitada de composto de titânio, preferencialmente o TiCl_4 , é preferido executar a reação num meio inerte, que seja líquido pelo menos na temperatura de reação. O meio líquido inerte preferido é um hidrocarboneto alifático ou aromático líquido, opcionalmente clorado, e dentre estes tendo de 3 a 20 átomos de carbono. São especialmente preferidos o propano, n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, benzeno, tolueno e seus isômeros. Misturas de dois ou mais de ditos hidrocarbonetos podem ser usadas. Desde que a razão molar final OR^I/Ti seja mantida, o meio de reação também pode compreender compostos clorados tendo uma capacidade clorante inferior àquela do TiCl_4 , tal como SiCl_4 , SnCl_4 e similares.

De acordo com uma forma preferida de realização, o componente catalítico é obtido pela reação do precursor catalítico com um composto de titânio, preferencialmente TiCl_4 , usado em quantidades tais que a razão molar entre o composto de titânio e os grupos OR^I do precursor catalítico é maior que 4. A razão pode ser maior que 6 e mesmo maior que 10. Nesta forma de realização, a temperatura de reação é mantida em valores menores que 100°C e preferencialmente na faixa de 20 a 80°C . Quando usando excesso suficiente de composto de titânio líquido, preferencialmente de TiCl_4 , um meio inerte líquido pode ser omitido uma vez que o composto de titânio atua simultaneamente como agente halogenante e meio de reação. Entretanto, se desejado, um meio inerte líquido como aquele descrito acima também pode ser usado nesta forma de realização.

Em particular, é um objetivo do presente invento um catalisador para a polimerização de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é hidrogênio ou um radical hidrocarbila com de 1 a 12 átomos de carbono, compreendendo o produto da reação entre:

- (a) um componente catalítico sólido como descrito acima,
- (b) um composto alquilalumínio e, opcionalmente,

(c) um composto doador de elétrons externo.

O composto alquilalumínio pode ser preferencialmente escolhido dentre os compostos trialquilalumínio tais como por exemplo trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA), triisobutilalumínio (TIBA), tri-n-butilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio. Também podem ser usados os haletos de alquilalumínio, e em particular os cloretos de alquilalumínio, tais como cloreto de dietilalumínio (DEAC), cloreto de diisobutilalumínio, sesquicloreto de alumínio e cloreto de dimetilalumínio (DMAC). Também é possível usar, e em certos casos é preferido usar, misturas de trialquilaluminios com haletos de alquilalumínio. Dentre elas, as misturas entre TEA e DEAC são particularmente preferidas.

O componente doador de elétrons externo pode ser igual ou diferente do ED usado no componente catalítico sólido.

Os componentes de (a) a (c) mencionados acima podem ser alimentados separadamente ao reator em que, sob as condições de polimerização, pode-se explorar a sua atividade.

O sistema catalítico assim formado pode ser usado diretamente no processo de polimerização principal ou, alternativamente, pode ser prepolimerizado de antemão. Uma etapa de prepolimerização é usualmente preferida quando o processo de polimerização principal é executado em fase gasosa. A prepolimerização pode ser executada com qualquer uma das olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é H ou um grupo hidrocarboneto $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. Em particular, é especialmente preferido prepolimerizar etileno ou suas misturas com uma ou mais α -olefinas, ditas misturas contendo até 20% molar de α -olefina, formando quantidades de polímero de cerca de 0,1 g por grama de componente catalítico sólido a até 1000 g por grama de componente catalítico sólido. A etapa de prepolimerização pode ser executada em temperaturas de 0 a 80°C, preferencialmente de 5 a 70°C, na fase líquida ou gasosa. A etapa de prepolimerização pode ser realizada em linha como parte de um processo contínuo de polimerização, ou separadamente, num processo em lote. A prepolimerização em lote do catalisador do presente invento com etileno a fim de produzir uma quantidade de polímero variando de 0,5 a 20 g por grama de componente catalítico é particularmente preferida. Exemplos de processos em fase gasosa em que é possível usar os catalisadores de acordo com o presente invento são descritos nos pedidos de patente WO 92/21706 e WO/03078 e na patente US 5 733 987. Estes processos compreendem uma etapa de pré-contato dos componentes catalíticos, uma etapa de prepolimerização e uma etapa de polimerização em fase gasosa em um ou mais reatores numa série de reatores de leito fluidizado ou mecanicamente agitado. Numa forma particular de realização, o processo de polimerização em fase gasosa pode ser adequadamente executado de acordo com as seguintes etapas:

- (i) prepolimerizar com uma ou mais olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é H ou um grupo hidrocarboneto $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, até formar quantidades de polímero de cerca de 0,1 a cerca de 1000 g por grama de componente catalítico sólido (a); e
- (ii) polimerizar etileno em fase gasosa, ou suas misturas com olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é H ou um grupo hidrocarboneto $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, em um ou mais reatores de leito fluidizado ou mecanicamente agitado, na presença do produto proveniente de (i).

Entretanto, os catalisadores do presente invento são particularmente adequados para polimerização em lama em um meio inerte tal como propano, butano, pentano, hexano, heptano e suas misturas.

Como já mencionado, os catalisadores do presente invento são adequados para preparar polímeros cristalinos de etileno tendo o balanço desejado de atividade catalítica, resposta a hidrogênio e MWD adequada. Em particular, é possível obter uma distribuição de pesos moleculares muito estreita que é caracterizada por uma razão F/E de menos de 35 e em alguns casos de menos de 30. Quando o etileno é polimerizado juntamente com uma quantidade menor de α -olefina como comonômero, escolhida dentre propileno, buteno-1, hexeno-1 e octeno-1, é obtido um polietileno linear de baixa densidade tendo uma densidade mais baixa que $0,940 \text{ g/cm}^3$ com uma qualidade muito boa que é indicada pela baixa razão entre o peso da fração solúvel em xileno e o peso do comonômero na cadeia. Em adição, o catalisador do presente invento também exibe uma resposta muito boa a hidrogênio, i.e., a capacidade de produzir polímeros de baixo peso molecular dependendo de um dado teor de regulador de peso molecular (usualmente hidrogênio) no sistema de polimerização. Esta característica é particularmente útil quando devem ser preparados polímeros com distribuição bimodal de pesos moleculares em etapas seqüenciais de polimerização. Neste caso, é adequado ter um catalisador com uma boa resposta a hidrogênio porque polímeros de baixo peso molecular são produzidos com uma quantidade menor de regulador de peso molecular e, como consequência, com uma atividade maior.

Exemplos não limitativos de outros polímeros que podem ser preparados com o catalisador de acordo com o presente invento são polietilenos de densidade muito baixa e ultra baixa (VLDPE e ULDPE, tendo uma densidade mais baixa que $0,920 \text{ g/cm}^3$, até $0,880 \text{ g/cm}^3$) consistindo de copolímeros de etileno com uma ou mais α -olefinas tendo de 3 a 12 átomos de carbono, tendo um teor molar de unidades derivadas de etileno de mais de 80%; polímeros de etileno de alta densidade (HDPE, tendo uma densidade maior que $0,940 \text{ g/cm}^3$), compreendendo homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com α -olefinas tendo de 3 a 12 átomos de carbono. Os seguintes exemplos são dados a fim de descrever ainda mais o presente invento de forma não limitativa.

CARACTERIZAÇÃO

As propriedades foram determinadas de acordo com os seguintes métodos:

Índice de fluxo de fundido: medido a 190°C de acordo com a norma ASTM D-1238, condição "E" (carga de 2,16 kg), condição "P" (carga de 5,0 kg) e condição "F" (carga de 21,6 kg);

Fração solúvel em xileno: A solubilidade em xileno a 25°C foi determinada de acordo com o seguinte método: cerca de 2,5 g de polímero e 250 cm³ de o-xileno foram colocados num frasco de fundo redondo dotado de resfriador e de condensador de refluxo e mantidos sob nitrogênio. A mistura obtida foi aquecida até 135°C e foi mantida sob agitação por 60 minutos. A solução final foi deixada a esfriar até 25°C sob agitação contínua, e então foi filtrada. O filtrado foi então evaporado num fluxo de nitrogênio a 140°C até atingir peso constante. O teor de dita fração solúvel em xileno é expresso como uma percentagem dos 2,5 g originais.

Teor de comonômero: o buteno-1 ou α -olefinas foram determinados via espectroscopia de infravermelho.

Densidade efetiva: ASTM-D 1505

Análise Térmica: As medidas calorimétricas foram realizadas usando um calorímetro de análise diferencial DSP Perkin-Elmer. O instrumento foi calibrado com padrões de índio e de estanho. A amostra pesada (de 5 a 10 mg), obtida a partir da determinação do Índice de Fluxo de Fundido, foi vedada em placas de alumínio, termostatzada a 5°C por 3 minutos, aquecida até 200°C a 20°C/min. e mantida naquela temperatura por um tempo longo o bastante (5 minutos) para permitir a completa fusão de todos os cristalitos. Sucessivamente, após resfriar a 20°C/min. até -20°C, a temperatura de pico foi assumida como temperatura de cristalização (T_c). Após ficar 5 minutos a 0°C, a amostra foi aquecida até 200°C a uma taxa de 20°C/min. Nesta segunda etapa de aquecimento, a temperatura de pico foi assumida como a temperatura de fusão (T_m) e a área como a entalpia global de fusão (ΔH).

Determinação de Mg, Ti: foi executada via espectroscopia de emissão de plasma indutivamente acoplada (ICP).

Determinação de Cl: foi executada via titulação potenciométrica.

Determinação de alcóxidos (como ROH): via análise de cromatografia gasosa após a hidrólise do catalisador.

Análise RMN de estado sólido: Os espectros de RMN-¹³C de estado sólido foram registrados num espectrômetro Bruker DPX-200 operando a 50,32 MHz no modo Transformada de Fourier. As amostras foram medidas à temperatura ambiente num rotor de ZrO₂ de 7 mm usando uma velocidade de giro de 4 kHz. Os transientes foram acumulados usando a técnica de polarização cruzada-ângulo mágico de giro (CP-MAS)

com um intervalo entre ciclos de 5 s e um tempo de contato de 1 ms. Todos os experimentos RMN empregaram um campo de desacoplamento de próton de magnitude suficiente para garantir o desacoplamento total por toda a janela espectral. Os rotores foram preparados sob atmosfera de nitrogênio. O polietileno cristalino em fase ortorrômbica foi tomado como referência externa em 32,85 ppm a partir de tetrametilsilano (TMS).

I_A é definida como a integral dos sinais tendo o máximo na região entre 60 e 75 ppm.

I_B é definida como a integral dos sinais tendo o máximo na região entre 78 e 108 ppm.

EXEMPLOS

Todos os solventes foram desoxigenados, secados sobre LiAlH_4 , e destilados sob atmosfera de nitrogênio antes do uso.

TEA é trietilalumínio. TiBA é triisobutilalumínio.

Preparação geral do precursor

A síntese do precursor foi realizada como descrito no Exemplo 1 da patente US 4 220 554. O suporte assim obtido tinha a seguinte composição:

Mg, 20,2% p

Cl, 29,8% p

grupos EtO 41,5% p

Exemplo 1

Num frasco de fundo redondo de quatro gargalos e 500 cm^3 , purgado com nitrogênio, 280 cm^3 de heptano e 17,7 g (147 mg.at. de Mg) do suporte previamente preparado foram introduzidos a 25°C. Então, na mesma temperatura, 17 cm^3 (0,154 mol) de TiCl_4 foram adicionados sob agitação. A temperatura foi elevada até 50°C em 1 h e mantida por 2 horas. Então, a agitação foi interrompida, o produto sólido foi deixado a decantar por 30 minutos e o líquido sobrenadante foi sifonado.

O sólido foi lavado duas vezes com heptano anidro (2 x 100 cm^3) a 50°C e três vezes a 25°C. Finalmente, o sólido foi secado sob vácuo e analisado. Os resultados são relatados na tabela 1.

Exemplos de 2 a 9

O procedimento relatado no Exemplo 1 foi repetido mudando o solvente, quantidade de TiCl_4 e temperatura/tempo de tratamento como relatado na tabela 1.

Exemplo 10

15,5 g de suporte (129 mg.at. de Mg) foram carregados, sob agitação a 0°C, em um reator de 500 cm^3 contendo 220 cm^3 de SiCl_4 puro e 6,9 cm^3 de TiCl_4 puro (62,5 mmol). A temperatura foi lentamente elevada até 40°C e então a temperatura foi mantida constante por 4 horas. A agitação foi interrompida, a mistura foi

deixada a decantar e a fase líquida foi removida na temperatura de 40°C. O resíduo foi lavado com heptano anidro, 150 cm³ a 40°C (duas vezes) e então 3 vezes (150 cm³ cada vez) com heptano anidro à temperatura ambiente. O componente sólido residual foi secado em vácuo a 50°C e analisado. As características do catalisador são dadas na

5 tabela 1.

Exemplo 11

Num frasco de fundo redondo de quatro gargalos e 500 cm³, equipado com agitador mecânico e purgado com nitrogênio, foram carregados 220 cm³ de TiCl₄. A temperatura foi estabelecida em 0°C e 15,3 g (127 mg.at. de Mg) do suporte sólido foram lentamente adicionados. A temperatura foi elevada até 40°C e a mistura foi

10 agitada por 4 horas. Então, a agitação foi interrompida, o produto sólido foi deixado a decantar e o líquido sobrenadante foi sifonado.

O sólido foi lavado duas vezes com heptano anidro (2 x 100 cm³) a 40°C e duas vezes a 25°C, recuperado, secado sob vácuo e analisado. As

15 características estão coletadas na tabela 1.

Exemplo comparativo 1

Um componente catalítico foi preparado de acordo com a descrição do Exemplo 2(a) da patente US 4 220 554. O catalisador foi usado na polimerização de etileno de acordo com o procedimento geral de polimerização sob as

20 condições específicas relatadas na tabela 1.

Exemplos de 12 a 14

O procedimento do Exemplo 11 foi repetido com alterações na temperatura e tempo de tratamento como relatado na tabela 1.

Exemplos de 15 a 26 e Exemplo comparativo 2

Polimerização de etileno: procedimento geral.

25

Uma autoclave de aço inoxidável de 4,5 L equipada com agitador, indicador de temperatura e pressão, linha de alimentação para hexano, etileno e hidrogênio, foi usada e purificada pelo fluxo de nitrogênio puro a 70°C por 60 minutos. Então, 1550 cm³ de hexano contendo 4,9 cm³ de solução 10% p/v de TEA/hexano foram

30 introduzidos a uma temperatura de 30°C sob fluxo de nitrogênio. Em uma garrafa de vidro separada de fundo redondo de 200 cm³ foram sucessivamente introduzidos, 50 cm³ de hexano anidro, 1 cm³ de solução 10% p/v de TEA/hexano e cerca de 0,010 a 0,025 g do componente catalítico da tabela 1. Eles foram misturados, esperaram 10 min. à temperatura ambiente e foram introduzidos sob fluxo de nitrogênio ao reator. A autoclave

35 foi fechada, e então a temperatura foi elevada até 85°C, e foram adicionados hidrogênio (pressão parcial como indicado na tabela 2) e etileno (7,0 bar de pressão parcial).

Sob agitação contínua, a pressão total foi mantida a 85°C por 120 min. pela alimentação de etileno. No final, o reator foi despressurizado e a

temperatura caiu até 30°C. O polímero recuperado foi secado em 70°C sob fluxo de nitrogênio.

A quantidade de polietileno recuperada e as características do polímero são relatadas na tabela 2.

5

Exemplos de 27 a 31

Copolimerização de etileno/ α -olefina: procedimento geral.

10

Uma autoclave de aço inoxidável de 4,5 L equipada com agitador, indicador de temperatura e pressão, linha de alimentação para etileno, propano, buteno-1, e hidrogênio, e um frasco de aço para a injeção do catalisador, foi purificada pelo fluxo de nitrogênio puro a 70°C por 60 minutos. Ela foi então lavada com propano, aquecido até 75°C e finalmente foi carregada com 800 g de propano, buteno-1 (quantidade relatada na tabela 3), etileno (7,0 bar, pressão parcial) e hidrogênio (como na tabela 3).

15

Em um frasco de vidro de três gargalos de 100 cm³ foram introduzidos na seguinte ordem, 50 cm³ de hexano anidro, solução de alquil-Al/hexano (como relatado na tabela 3), opcionalmente o composto doador de elétrons externo (tabela 3) e de 0,005 a 0,015 g do componente catalítico sólido (relatado na tabela 3). Eles foram misturados e agitados à temperatura ambiente e foram introduzidos no reator através do frasco de aço usando sobrepressão de nitrogênio.

20

Sob agitação contínua, a pressão total foi mantida a 75°C por 60 min. pela alimentação de etileno. No final, o reator foi despressurizado e a temperatura caiu até 30°C. O polímero recuperado foi secado em 70°C sob fluxo de nitrogênio e pesado. O polímero era caracterizado como relatado na tabela 3.

Exemplo 32

25

Seguindo o procedimento do exemplo 1 e sob as condições do exemplo 3, foi obtido um componente catalítico sólido:

Mg, 15,5% p;

Ti, 7,8% p;

EtOH, 22,9% p (razão molar EtO/Ti = 3,1);

30

I_A/I_B (SS-NMR) = 1,34.

O catalisador sólido foi usado na copolimerização de etileno/buteno-1 num reator fluidizado de fase gasosa como descrito a seguir.

35

Um reator de aço inoxidável de 15,0 L equipado com sistema de circulação de gás, separador ciclônico, trocador de calor, indicador de pressão e temperatura, linha de alimentação para etileno, propano, buteno-1, hidrogênio e um reator de aço de 1 L para a pré-ativação do catalisador (prepolimerização se necessário) e injeção. O aparelho de fase gasosa foi purificado pelo fluxo de nitrogênio puro a 40°C por 12 horas e então foi circulado uma mistura de propano (10 bar de pressão parcial)

contendo 1,5 g do mesmo alquilalumínio usado na polimerização, a 80°C por 30 minutos. Ele foi então despressurizado e o reator foi lavado com propano puro, aquecido até 75°C e finalmente carregado com propano (14,3 bar de pressão parcial), buteno-1 (1,4 bar de pressão parcial), etileno (3,8 bar de pressão parcial) e hidrogênio (0,5 bar de pressão parcial).

Em um frasco de vidro de três gargalos de 100 cm³ foram introduzidos na seguinte ordem, 20 cm³ de hexano anidro, 8,4 mmol de TiBA como solução em hexano 0,072 g do componente catalítico sólido descrito acima. Eles foram misturados e agitados à temperatura ambiente por 5 minutos e foram introduzidos no reator de preativação mantido em fluxo de propano.

A autoclave foi fechada e 100 g de propano foram introduzidos a 40°C. A mistura foi deixada a agitar a 50°C por 30 minutos. O catalisador ativado foi então injetado no reator de fase gasosa por sobrepressão de propano (1 bar de aumento no reator de fase gasosa) A pressão final, no reator fluidizado, foi mantida constante em 80°C por 120 min. pela alimentação de uma mistura 7% p de buteno-1/etileno.

No final, o reator foi despressurizado e a temperatura caiu a 30°C. O polímero recuperado foi secado a 70°C sob fluxo de nitrogênio e pesado. 1170 g foram obtidos provendo uma milhagem de 16,2 kg/g de catalisador com as seguintes características:

MI E, 0,7 dg/min.

MFR (MI F/MI E), 32,3

teor de buteno-1, 7,2 % p

teor de solúveis em xileno, 3,7% p

Tm, 120,5°C

TABELA 1

EX.	Preparação do catalisador				Composição do catalisador				SS-NMR
	Solvente	Ti/Mg m.r.	Temp. °C	Tempo h	Mg % p	Ti % p	EtOH % p	EtO/Ti % p	I _A /I _B
1	heptano	1,0	50	2	14,7	8,2	22,3	2,8	--
2	heptano	0,45	70	2	15,0	7,4	33,1	4,7	1,32
3	heptano	0,7	70	2	15,0	8,0	21,6	2,8	1,25
4	heptano	2	70	2	15,1	8,4	15,9	2	1,21
5	heptano	1	90	2	14,8	8,7	17,5	2,1	1,28
6	decano	0,7	120	2	13,8	11,1	10,9	1,0	1,11
7	tolueno	0,7	40	4	16,0	7,2	22,2	3,2	1,62
8	tolueno	1,0	70	4	16,9	6,8	18,2	2,8	1,53

9	tolueno	7,8	40	4	15,9	8,8	18,9	2,2	2,19
10	SiCl ₄	0,5	40	4	16,8	4,6	25,9	5,9	2,60
11	TiCl ₄	15,7	40	4	16,2	7,6	17,8	2,4	1,60
12	TiCl ₄	17,7	120	1/0,5/0,5	19,1	5,5	5,2	1,0	--
13	TiCl ₄	20,7	135	2	18,1	7,2	4,0	0,6	> 55
14	TiCl ₄	31,3	90	4	17,2	7,4	12,4	1,7	1,35
Comp.	TiCl ₄ /EB	10,2	120/120	2/2	21,6	3,2	3,0	1,0	--

-- = não determinado

TABELA 2

EX.	Condições de polimerização			Caracterização do polímero			
	Componente catalítico sólido	H ₂ bar	Polímero g	Rendimento kg/g _{CAT}	MI E g/10'	MIF/MIP	MIF/MIE
15	1	4,00	630	36,8	17,8	--	--
16	2	3,00	480	25,7	3,60	9,9	28,9
17	4	3,00	605	27,5	14,6	--	28,8
18	5	4,00	580	48,3	16,5	11,4	35,2
19	6	3,00	400	20,7	2,5	10,3	30,9
20	8	3,00	540	27,4	11,60	10,2	30,0
21	9	3,00	510	26,0	11,10	10,2	31,8
22	10	3,00	610	29,8	4,40	9,8	27,3
23	11	3,00	537	51,6	19,20	9,9	29,2
24	12	4,00	550	26,4	10,40	10,9	32,5
25	13	3,00	484	32,0	1,8	10,6	32,5
26	14	3,00	410	38,6	18,80	9,9	29,3
Comp.		4,00	168	8,5	1,6	9,8	30,7

TABELA 3

EX.	Condições de polimerização						Caracterização do polímero				
	Comp. cat. sólido	Cocat. tipo	α-olefina C ₄ (g)	H ₂ bar	tempo min	polímero g	Rend. kg/g _{CAT}	MIE g/10'	C ₄ % p	X.S. % p	Tm °C
27	3	TEA (1)	180	1,00	61	180	33,4	4,3	8,1	6,7	123,5
28	5	TEA/DEAC/THF (2)	150,0	1,00	21	202	38,5	2,8	7,8	5,6	121,6
29	7	TEA/DEAC/THF (2)	180,0	1,50	88	190	14,7	2,4	6,8	4,7	--
30	10	TEA (1)	180,0	0,50	120	168	16,8	0,5	4,8	3,0	124,8
31	11	TEA/DEAC/	180,0	1,5	57	176	21	3,4	7,8	6,0	122,5

		THF (2)								
--	--	---------	--	--	--	--	--	--	--	--

Cond. de Polimeriz. (1): Propano 800 g; TEA 6,1 mmol; C₂H₄ 7 bar; Temperatura 75°C;

Cond. de Polimeriz. (2): Propano 800 g; TEA 5,7 mmol; DEAC 2,7 mmol; THF 1,7 mmol;
C₂H₄ 7 bar; Temperatura 75°C;

Reivindicações

1. "Processo para a preparação de (co)polímeros cristalinos de etileno", **caracterizado** pelo fato de compreender polimerizar etileno sozinho ou em mistura com olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é hidrogênio ou um radical hidrocarbila com de 1 a 12 átomos de carbono, na presença de um sistema catalítico compreendendo

(a) um componente catalítico sólido compreendendo Ti, Mg, halogênio, grupos OR^I , em que R^I é um grupo hidrocarboneto $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ opcionalmente contendo heteroátomos, tendo uma razão molar de OR^I/Ti de pelo menos 0,5, uma quantidade de titânio, com relação ao peso total de dito componente catalítico sólido, maior que 4% em peso, e mostrando um padrão de SS-NMR registrado sob as condições estabelecidas abaixo um ou mais sinais (A) tendo um máximo na região de 60 a 75 (ppm) e um ou mais sinais (B) tendo um máximo na região de 78 a 108 tal que a razão I^A/I^B , em que I^A é a integral de sinais tendo o máximo na região entre 60 e 75 ppm e I^B é a integral de sinais tendo o máximo na região entre 78 e 108 ppm, é maior que 0,8; e

(b) um composto alquilalumínio como cocatalisador.

2. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que a razão I_A/I_B é maior que 1.

3. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que a razão molar OR^I/Ti é maior que 1.

4. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que R^I é um grupo hidrocarboneto $\text{C}_1\text{-C}_8$ escolhido dentre os grupos alquila.

5. "Processo", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato que a quantidade de titânio, com relação ao peso total do componente catalítico sólido, é maior que 5%.

6. "Processo para a preparação de (co)polímeros cristalinos de etileno", **caracterizado** pelo fato de compreender polimerizar etileno sozinho ou em mistura com olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é hidrogênio ou um radical hidrocarbila com de 1 a 12 átomos de carbono, na presença de um sistema catalítico compreendendo

(a) um componente catalítico sólido compreendendo Ti, Mg, halogênio, grupos OR^I , em que R^I é um grupo hidrocarboneto $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ opcionalmente contendo heteroátomos, tendo uma razão molar OR^I/Ti de pelo menos 0,5, uma quantidade de titânio, com relação ao peso total de dito componente catalítico sólido, maior que 4% em peso, obtido pela reação de um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação Ti-Cl com um precursor catalítico de fórmula $\text{MgCl}_n(\text{OR}^I)_{2-n}$, em que n é de 0,5 a 1,5 e R^I tem o significado dado acima, e

(b) um composto alquilalumínio como cocatalisador.

7. "Processo", de acordo com a reivindicação 6,

caracterizado pelo fato que os compostos de titânio são aqueles compostos tendo a fórmula $Ti(OR^I)_{p-y}Cl_y$, em que R^I tem o significado dado acima, p é a valência do titânio e y é um número compreendido entre 1 e p .

5 8. "Processo", de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de reagir o precursor catalítico com um composto de titânio, usado numa quantidade tal que a razão molar entre o composto de titânio e os grupos OR^I do precursor catalítico seja de 4 ou menos.

10 9. "Processo", de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de reagir o precursor catalítico com um composto de titânio, usado numa quantidade tal que a razão molar entre o composto de titânio e os grupos OR^I do precursor catalítico seja maior que 4 e a temperatura de reação seja menor que $100^{\circ}C$.

15 10. "Processo", de acordo com as reivindicações 1 ou 6, **caracterizado** pelo fato de compreender executar a polimerização em lama de etileno sozinho ou em misturas com olefinas $CH_2=CHR$, em que R é hidrogênio ou um radical hidrocarbila com de 1 a 12 átomos de carbono, em um meio inerte.

Resumo

Processo para preparar (co)polímeros cristalinos de etileno. O presente invento descreve um processo para preparar (co)polímeros cristalinos de etileno compreendendo (co)polimerizar etileno na presença de um sistema catalítico compreendendo

- (a) um componente catalítico sólido compreendendo Ti, Mg, halogênio, grupos OR^I , em que R^I é um grupo hidrocarboneto C_1 - C_{12} opcionalmente contendo heteroátomos, tendo uma razão molar de OR^I/Ti de pelo menos 0,5, uma quantidade de titânio, com relação ao peso total de dito componente catalítico sólido, maior que 4% em peso, e mostrando um padrão específico de SS-NMR; e
- (b) um composto alquilalumínio como cocatalisador.

O processo permite obter polímeros de etileno em bons rendimentos com MWD estreita.