



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

(11) PI 0908053-8 B1



(22) Data do Depósito: 06/02/2009

(45) Data de Concessão: 27/02/2020

(54) Título: PROCESSOS PARA FORMAÇÃO DE UM CATALISADOR E DE UM PRECURSOR DE CATALISADOR, E MÉTODO PARA FORMAÇÃO DE POLIETILENO

(51) Int.Cl.: C08F 10/02; B01J 37/00; C08F 4/654; C08F 4/655; C08F 110/02.

(52) CPC: C08F 10/02; B01J 37/00; C08F 4/6546; C08F 4/6548; C08F 4/6557; (...).

(30) Prioridade Unionista: 07/02/2008 US 12/069,190.

(73) Titular(es): FINA TECHNOLOGY, INC..

(72) Inventor(es): KAYO VIZZINI; DAVID KNOEPEL.

(86) Pedido PCT: PCT US2009033317 de 06/02/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/100287 de 13/08/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 06/08/2010

(57) Resumo: "PROCESSO DE FORMAÇÃO DE UM CATALISADOR, MÉTODO DE FORMAÇÃO DE POLIETILENO, PROCESSO PARA FORMAR UM PRECURSOR DE CATALISADOR, CATALISADOR FORMADO PELO PROCESSO DE FORMAÇÃO DO CATALISADOR; CATALISADOR COMPREENDENDO UM PRECURSOR, E CATALISADOR FORMADO A PARTIR DE UM PRECURSOR". A presente invenção refere-se de maneira geral aos catalisadores, aos métodos de fazer catalisadores, aos métodos de usar catalisadores, aos métodos de polimerização, e aos polímeros feitos com tais catalisadores. Mais particularmente, a presente invenção refere-se aos catalisadores de poliolefina e aos catalisadores Ziegler-Natta, aos métodos de fazer tais catalisadores, aos métodos de usar tais catalisadores, à polimerização de poliolefinas, e às poliolefinas.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"PROCESSOS PARA FORMAÇÃO DE UM CATALISADOR E DE UM
PRECURSOR DE CATALISADOR, E MÉTODO PARA FORMAÇÃO
DE POLIETILENO".**

CAMPO

[0001] A presente invenção se refere geralmente a catalisadores, aos métodos de fazer catalisadores, a métodos de uso dos catalisadores em polimerização, e os polímeros resultantes. Mais particularmente, a presente invenção se refere aos catalisadores Ziegler-Natta, e aos métodos aperfeiçoados de fazer tais catalisadores.

ANTECEDENTES

[0002] Um componente catalisador de polimerização do tipo Ziegler-Natta pode ser um complexo derivado de um haleto de um metal de transição, por exemplo, titânio, cromo ou vanádio, com um hidreto de metal e/ou uma alquila de metal que é tipicamente um composto de organo-alumínio. O componente catalisador é usualmente composto de um haleto de titânio suportado em um composto de magnésio complexado com um alquilalumínio. Métodos usuais para a síntese de sistemas catalisadores Ziegler-Natta exigem seis ou mais etapas, e o uso de produtos químicos especialmente caros, como misturas. Exemplos de sistemas catalíticos, os seus métodos de preparação e uso são fornecidos nas US 4,107,413; US 4,294,721; US 4,439,540; US 4,114,319; US 4,220,554; US 4,460,701; US 4,562,173; US 5,066,738; US 6,693,058; US 6,174,971; US 6,734,134; US 6,846,887; US 6,864,207; US 6,916,895; US 6,930,071; e US 6,486,274; bem como nos US 2005/0209094; US 2003/0018143; US 2004/0058803; e US 2004/0058802. Qualquer melhoria na produção destes catalisadores que diminua seus custos, mantendo ou melhorando o desempenho, será extremamente valioso.

SUMÁRIO

[0003] Em uma modalidade, a invenção se refere a um processo para formar um catalisador compreendendo: contatar um composto de magnésio de alquila com álcool para formar um composto de dialcoxido de magnésio; contatar o composto de dialcóxido de magnésio com uma pluralidade de primeiros agentes para, assim, formar um produto de reação sólido "A",

[0004] sendo que a pluralidade de primeiros agentes compreende um primeiro composto, um segundo composto, e um terceiro composto, sendo que o primeiro e o segundo compostos são independentemente representados pela fórmula: $A(O_xR^1X^1)_y(O_xR^2X^2)_z$, sendo que A é independentemente selecionado a partir de titânio, silício, alumínio, carbono, estanho e germânio, X^1 e X^2 são opcionais e, quando um e/ou o outro estão presentes, são heteroátomos iguais ou diferentes; R^1 e R^2 são independentemente selecionados a partir de alquilas C_1-C_{10} , que pode ser linear, ramificado, aromático ou cíclico; x é 0 ou 1; y + z é a valência de A, sendo que o primeiro e segundo compostos são contatados com o dialcóxido de magnésio na ausência substancial de haleto de metal, e sendo que o terceiro composto é contatado por último e consiste essencialmente em $TiCl_4$ puro. O produto de reação "A" pode ser contatado com um segundo agente para formar um produto da reação "B", sendo que o segundo agente compreende um haleto de metal, e depois o produto de reação "B" é contatado com um terceiro agente para formar um catalisador, sendo que o terceiro agente compreende um composto de organo-alumínio.

[0005] Outra modalidade envolve um método para a formação de uma poliolefina, por exemplo, polietileno, compreendendo: fornecendo um composto de dialcóxido de magnésio; contatando o composto de dialcóxido de magnésio com uma pluralidade de primeiros agentes não misturados para, desse modo, formar um produto de reação sólido, sendo que a pluralidade dos primeiros agentes compreende um primeiro

composto, um segundo composto, e um terceiro composto; sendo que o primeiro e segundo compostos são independentemente representados pela fórmula: $A(O_xR^1X^1)_y(O_xR^2X^2)_z$ sendo que A é independentemente selecionado dentre titânio, silício, alumínio, carbono, estanho e germânio, X^1 e X^2 são opcionais e, quando um e/ou o outro estão presentes, são heteroátomos iguais ou diferentes; R^1 e R^2 são independentemente selecionados a partir de C_1 - C_{10} alquilas, que podem ser lineares, ramificadas, aromáticas ou cíclicas; x é 0 ou 1, e $y + z$ é a valência de A, sendo que o primeiro e o segundo compostos são contatados com o dióxido de magnésio, na ausência substancial do haleto de metal; sendo que o terceiro composto é o último contatado e compreende $TiCl_4$, para dessa maneira formar um produto de reação sólido. O produto de reação sólido pode ser depois contatado com agentes selecionados a partir de agentes halogenantes/agentes titanantes, agentes ativadores e combinações dos mesmos para formar um catalisador e, em seguida, o catalisador é contatado com monômero(s) de olefina para formar poliolefina.

[0006] Em uma terceira modalidade um precursor de catalisador é formado por um processo que consiste essencialmente em: contatar, em um reagente único ou mistura de reagentes, um composto de dióxido de magnésio com uma pluralidade de compostos puros para, dessa maneira, precipitar um precursor de catalisador sólido, sendo que o primeiro e o segundo compostos são independentemente representados pela fórmula: $A(O_xR^1X^1)_y(O_xR^2X^2)$, sendo que A é independentemente selecionado dentre titânio, silício, alumínio, carbono, estanho e germânio, X^1 e X^2 são opcionais e, quando um e/ou o outro estão presentes, são os mesmos heteroátomos ou diferentes; R^1 e R^2 são independentemente selecionados de C_1 - C_{10} alquilas que podem ser lineares, ramificadas, aromáticas ou cíclicas; x é 0 ou 1; e $y + z$ é a valência de A, sendo que o primeiro e o segundo compostos são

contatados com o dióxido de magnésio, na ausência substancial de haleto de metal, como $TiCl_4$ (puro ou dissolvido), e sendo que o terceiro composto é contatado por último e é $TiCl_4$.

[0007] Outra modalidade provê um processo de formação de um catalisador que compreende: contatar um composto de magnésio de alquila com álcool para formar um composto de dióxido de magnésio; contatando o composto de dióxido de magnésio com uma pluralidade de primeiros agentes para, assim, formar um produto de reação sólido "A", sendo que a pluralidade de primeiros agentes consiste essencialmente de um primeiro composto, um segundo composto, e um terceiro composto no qual o primeiro e segundo compostos são independentemente representados pela fórmula: $A(O_xR^1X^1)_y(O_zR^2X^2)_z$ sendo que A é independentemente selecionado dentre titânio, silício, alumínio, carbono, estanho e germânio, X^1 e X^2 são opcionais e, quando um e/ou o outro estão presentes, são heteroátomos iguais ou diferentes; R^1 e R^2 são independentemente selecionados a partir de alquilas C_1-C_{10} , que podem ser lineares, ramificadas, aromáticas ou cíclicas; x é 0 ou 1; e $y + z$ é a valência de A, sendo que o terceiro composto é contatado por último e é $TiCl_4$; contatar o produto de reação "A" com um segundo agente para formar um produto de reação "B", sendo que o segundo agente compreende um haleto de metal, e contatar o produto de reação "B" com um terceiro agente para formar um catalisador, sendo que o terceiro agente compreende um composto de organo-alumínio.

[0008] Outra modalidade provê um processo para formar um catalisador compreendendo: contatar um composto de magnésio de alquila com álcool para formar um composto de dióxido de magnésio; contatar o composto de dióxido de magnésio com uma pluralidade de primeiros agentes para, dessa maneira, formar um produto de reação sólido "A", sendo que a pluralidade dos primeiros agentes consiste essencialmente de um primeiro composto e um segundo composto,

sendo que o primeiro composto é representado pela fórmula: $A(O_xR^1X^1)_y(O_xR^2X^2)_z$ sendo que A é independentemente selecionado dentre titânio, silício, alumínio, carbono, estanho e germânio; X^1 e X^2 são opcionais e, quando um e/ou o outro estão presentes, estes são heteroátomos iguais ou diferentes; R^1 e R^2 são independentemente selecionados a partir de C_1 - C_{10} , alquilas que podem ser lineares, ramificadas, aromáticas ou cíclicas; x é 0 ou 1; e $y + z$ é a valência de A; sendo que o primeiro composto é contatado com o dióxido de magnésio, na ausência substancial de haleto de metal; e sendo que o segundo composto é contatado por último e compreende $TiCl_4$; contatar o produto de reação "A" com um segundo agente para formar o produto de reação "B", sendo que o segundo agente compreende um haleto de metal, e contatar o produto de reação "B" com um terceiro agente para formar um catalisador, onde o terceiro agente compreende um composto de organo-alumínio.

[0009] Em qualquer uma das modalidades descritas no presente, o composto de magnésio de alquila pode ser representado pela fórmula MgR^1R^2 , sendo que R^1 e R^2 são independentemente selecionados a partir de alquilas C_1 a C_{10} . Incluídas estão as modalidades sendo que o composto de magnésio de alquila é selecionado a partir de butil etil magnésio, dietil magnésio, dipropil magnésio, dibutil magnésio e combinações dos mesmos.

[00010] Em qualquer uma das modalidades descritas no presente, o álcool pode contatar o composto de magnésio de alquila em um equivalente de cerca de 0,5 a cerca de 6, e que o álcool pode ser representado pela fórmula R^3OH , sendo que R^3 é selecionado a partir de alquilas C_2 a C_{20} .

[00011] Em qualquer um desses processos, o produto de reação B pode ser ainda contatado com um haleto de metal ou, em uma modalidade adicional pode ser contatado com o composto de organo-

alumínio sem contato com haleto de metal adicional. Isso pode resultar em substancial redução dos custos.

[00012] Em qualquer uma das modalidades descritas no presente, R pode ser independentemente selecionado a partir de C₂-C₈, ou, especificamente, uma alquila C₃ ou C₄, para ambos, o primeiro e o segundo compostos, e A pode ser titânio para ambos o primeiro e segundo compostos. E o primeiro e segundo compostos podem ser misturados antes de ser contatados com a dialóxido de magnésio, mas vantajosamente eles podem ser contatados separadamente. O primeiro composto pode compreender tetra n-butil-titanato, e o segundo composto pode compreender isopropóxido de titânio, ou vice-versa.

[00013] Em qualquer uma das modalidades descritas no presente, uma pluralidade de primeiros agentes pode consistir, essencialmente, em primeiro, segundo e terceiro compostos. Estes podem geralmente ser adicionados ao composto de magnésio de dialcóxido em equivalentes individuais de cerca de 0,5 a cerca de 4.

DESCRIÇÃO

[00014] Modalidades das invenções serão agora descritas em maiores detalhes abaixo, inclusive modalidades específicas, versões e exemplos, mas as invenções não estão limitadas a essas modalidades, versões ou exemplos, que são incluídas para permitir a uma pessoa que tem habilidade comum na técnica fazer e usar as invenções quando a informação é combinada com as informações e a tecnologia disponíveis.

[00015] A menos que indicado de outra maneira, todos os números que expressam quantidades de ingredientes, as propriedades tais como peso molecular, condições de reação, e assim por diante usadas no relatório descritivo e nas reivindicações, devem ser entendidos como sendo modificados em todas as instâncias pelo termo "cerca de". Dessa maneira, a menos que de outra maneira indicado, os parâmetros numéricos estabelecidos na seguinte especificação e reivindicações em

anexo são aproximações que podem variar dependendo das propriedades desejadas que procura-se obter através da presente invenção. No mínimo, cada um dos parâmetros numéricos deve pelo menos ser interpretado à luz do número de dígitos significativos reportados e através da aplicação de técnicas de arredondamento comuns. Além disso, as faixas estabelecidas nesta descrição e as reivindicações são destinadas a incluir toda a gama especificamente e não apenas o(s) ponto(s) final(is). Por exemplo, uma faixa estabelecida para ser 0 a 10 é destinada a descrever todos os números inteiros entre 0 e 10, como, por exemplo, 1, 2, 3, 4, etc., todos os números fracionários entre 0 e 10, por exemplo, 1,5, 2,3, 4,57, 6,113, etc., e os terminais 0 e 10. Além disso, uma faixa associada com grupos de substituintes químicos, tais como, por exemplo, "hidrocarbonetos C₁ a C₅" destina-se especificamente a incluir e descrever hidrocarbonetos C₁ e C₅ bem como os hidrocarbonetos C₂, C₃, e C₄.

[00016] Sem prejuízo de que as faixas numéricas e os parâmetros, estabelecendo o amplo escopo da invenção são aproximações, os valores numéricos estabelecidos nos exemplos específicos são reportados com a maior precisão possível. Qualquer valor numérico, no entanto, intrinsecamente contém alguns erros que decorrem necessariamente do desvio padrão encontrado nas suas respectivas medições de testes.

[00017] Além disso, como usado na especificação e nas reivindicações em anexo, as formas no singular "um", "uma" e "o" incluem suas referências no plural a menos que o contexto claramente dite de outra maneira. Por exemplo, as referências a um "composto", um "agente" ou um "reagente" visam incluir um ou mais compostos, ou agentes e reagentes. As referências a uma composição ou processo que contenha ou inclua "um" ingrediente ou "uma" etapa são destinadas a incluir outros ingredientes ou outras etapas, respectivamente, em

adição àquela mencionada, a menos que seja de outra maneira especificado.

[00018] O termo "atividade" se refere ao peso do produto produzido em peso do catalisador usado em um processo por hora de reação a um conjunto de condições padrão (por exemplo, produto em gramas/catalisador em gramas/hora).

[00019] O termo "substituído" se refere a um átomo, radical ou grupo que substitui um hidrogênio em um composto químico.

[00020] O termo "mistura" se refere a uma mistura de compostos que são combinados e/ou misturados antes de contatar com outro composto.

[00021] Como usado no presente, "densidade do polímero" é medida através de ASTM-D-1238.

[00022] Como usado no presente, "índice de fluxo de liquefação" é medido através de ASTM-D-1238-E.

[00023] Como usado no presente, "quociente do índice de liquefação" é medido através de ASTM-D-1238-F.

[00024] O termo "equivalente" se refere a uma proporção molar de um componente para um material de partida. Por exemplo, o material de partida pode ser um composto de magnésio de alquila, ou um magnésio de metal, em algumas modalidades.

[00025] Como usado no presente, "distribuição de peso molecular" é a proporção em peso molecular médio do peso em relação ao número de peso molecular médio (M_w/M_n) de um polímero.

[00026] Como usado no presente, "temperatura ambiente" compreende uma temperatura de cerca de 20°C a cerca de 28°C (68° F a 82°F.) Entretanto, as medidas de temperatura ambiente geralmente não incluem o monitoramento exato da temperatura do ambiente e, dessa maneira, tal recitação não pretende ligar as modalidades descritas no presente à qualquer faixa de temperatura predeterminada.

Além do mais, uma diferença de temperatura de poucos graus não importa para o fenômeno sob investigação, tal como um método de preparação.

[00027] Como usado no presente, "substancialmente livre" ou "na substancial ausência de" significa que o referido para componentes estão presentes não como um resultado ou adição intencional, mas apenas, se de todo presente, como impurezas não intencionais tanto puras ou dissolvidas.

Sistemas Catalisadores

[00028] Os sistemas de catalisador Ziegler-Natta são geralmente formados a partir da combinação de um componente de metal (por exemplo, um precursor de catalisador) com um ou mais componentes adicionais, como um suporte de catalisador, um co-catalisador e/ou um ou mais doadores de elétrons, por exemplo.

[00029] Um exemplo específico de um componente catalisador Ziegler-Natta inclui um componente de metal em geral, representado pela fórmula:



sendo que M é um metal de transição, R^A é um halogênio, um alcoxi ou um grupo hidrocarboxila, e x é a valência do metal de transição. Por exemplo, x pode ser de 1 a 4.

[00030] O metal de transição pode ser selecionado a partir de Grupos IV até VI B (por exemplo, titânio, vanádio ou cromo). R^A podem ser selecionados a partir de cloro, bromo, carbonatos, ésteres, ou grupos alcóxi em uma modalidade. Exemplos de componentes de catalisadores incluem $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3C_1$, $Ti(OC_3H_7)_2C_1_2$, $Ti(OC_{6-11})_2O_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ e $Ti(OC_{12}H_{25})C_1_3$.

[00031] Aqueles versados na técnica reconhecerão que um catalisador pode ser "ativado" de alguma forma, antes de ser útil para promover a polimerização. Como discutido mais adiante abaixo, em

uma modalidade, a ativação pode ser realizada contatando o catalisador com um ativador Ziegler-Natta (ativador Z-N), que também é referido em alguns casos, como um "co-catalisador". Modalidades de tais ativadores Z-N incluem compostos de organo-alumínio, como o trimetil alumínio (TMA), trietil alumínio (TEAL) e tri-isobutil alumínio (TIBA1), por exemplo.

[00032] O catalisador Ziegler-Natta pode ainda incluir um ou mais doadores de elétrons, tal como doadores de elétrons internos e/ou doadores de elétrons externos. Doadores de elétrons internos podem ser usados para reduzir a forma atática do polímero resultante, diminuindo assim a quantidade de solúveis de xileno no polímero, por exemplo. Os doadores de elétrons internos podem incluir aminas, amidas, ésteres, cetonas, nitrilos, éteres, fosfinas, diéteres, succinatos, ftalatos, ou dialcoxibenzenos, por exemplo. (Vide, Patente E.U. n° 5945366 e Patente E.U. n° 6399837, que estão incorporadas aqui por referência).

[00033] Em uma modalidade, doadores de elétrons externos podem ser usados para controlar a quantidade de polímero atático produzido. Seja qual for o uso, os doadores de elétrons externos podem incluir ácidos carboxílicos monofuncionais ou ácidos carboxílicos polifuncionais, anidridos carboxílicos, ésteres carboxílicos, cetonas, éteres, alcoóis, lactonas, compostos organofosforados e/ou compostos organosilício, por exemplo. Em uma modalidade, os doadores externos podem incluir difenildimetoxissilano (DPMS), cicloheximetildimetoxissilano (CDMS), -di-isopropildimetoxissilano e / ou dicitlopentildimetoxissilano (CPDS), por exemplo. O doador externo pode ser o mesmo ou diferente do doador de elétrons interno utilizado.

[00034] Os componentes do catalisador Ziegler-Natta podem ou não podem ser associados com um suporte, ou em combinação uns com os outros ou separados um do outro. Os materiais de apoio Z-N podem

incluir um dialeto de magnésio, tais como dicloreto de magnésio ou dibrometo de magnésio, sílica, ou grânulos poliméricos, por exemplo.

[00035] Esforços anteriores para formar o catalisador Ziegler-Natta geralmente incluíram os métodos que envolvem várias etapas, tais como as descritas na Patente E.U. nº 6.734.134 e Patente E.U. nº 6.174.971, que são incorporados aqui por referência.

[00036] Uma ilustração representativa, não limitante, de um possível esquema de reação da técnica anterior pode ser ilustrada como segue:

- 1) $MgR^1R^2 + 2 R^3OH \rightarrow Mg(OR^3)_2$
- 2) $Mg(OR^3)_2 + ClA(O_xR^4)$, \rightarrow "solução A"
- 3) "A" + $TiCl_4/Ti(OR^5)_4 \rightarrow$ "precipitado B"
- 4) "B" + $TiCl_4 \rightarrow$ "C"
- 5) "C" + $TiCl_4 \rightarrow$ "D"
- 6) "D" + $A1R^6_3 \rightarrow$ catalisador ativo

[00037] Modalidades da presente invenção incluem a eliminação de pelo menos de uma destas etapas, reduzindo a necessidade de um ou mais reagentes, evitando compostos misturados dispendiosos, e/ou reduzindo substancialmente a exigência de solvente.

[00038] Modalidades começam tipicamente pela preparação de um composto de dióxido de magnésio. Métodos geralmente incluem contatar um composto de magnésio de alquila com um álcool. Em algumas modalidades, esta reação é conduzida a uma temperatura de reação variando entre a temperatura ambiente até cerca de 90°C por um período de até aproximadamente 10 horas, por exemplo.

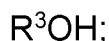
[00039] O álcool pode ser contatado com o composto de magnésio de alquila em um equivalente de cerca de 0,5 a cerca de 6 ou de cerca de 1 a cerca de 3, em algumas modalidades.

[00040] O composto de magnésio de alquila pode ser representado pela seguinte fórmula:



sendo que R¹ e R² são independentemente selecionados de grupos alquila C1 a C10. Exemplos não limitantes de compostos de magnésio de alquila incluem butil etil magnésio (BEM), dietil magnésio, dipropil magnésio e o dibutil magnésio.

[00041] O álcool pode ser representado pela fórmula:



sendo que R³ é selecionado a partir de grupos alquila C2 a C20. Exemplos não limitantes de alcoóis geralmente incluem butanol, isobutanol e 2-etilexanol.

[00042] Além disso, muitos dos compostos de magnésio de alquila utilizados para formar os catalisadores Ziegler-Natta, e em particular, butiletil magnésio, são materiais de alto custo. Dessa maneira, uma ou mais modalidades podem incluir a modificação e/ou substituição do composto de magnésio de alquila. Por exemplo, uma modalidade específica inclui a utilização de um metal de magnésio para o preparo do catalisador no lugar do composto de magnésio de alquila.

[00043] Em tal modalidade, o metal de magnésio pode contatar o álcool (por exemplo, para formar o dialcóxido de magnésio) a uma temperatura de cerca da temperatura ambiente até cerca de 200°C, por exemplo. Em uma modalidade, o metal de magnésio contata o álcool em uma pluralidade de temperaturas, tais como uma primeira temperatura de cerca da temperatura ambiente até cerca de 120°C, e uma segunda temperatura de aproximadamente 100°C a cerca de 200°C, por exemplo.

[00044] O metal de magnésio pode ser adicionado ao álcool em um equivalente de cerca de 0,05 a cerca de 10, ou cerca de 0,05 a cerca de 2, ou cerca de 0,10 a cerca de 0,90, ou cerca de 2 a cerca de 10, ou cerca de 2 a cerca de 5, por exemplo. Em uma modalidade, uma quantidade excessiva de álcool contata o metal de magnésio. Em uma modalidade, a mistura resultante (por exemplo, dialcóxido de magnésio)

é depois lavada na presença de um modificador. O modificador pode incluir um composto de organo-alumínio, como o trietil alumínio ou misturas de butil etil magnésio e trietil alumínio, por exemplo.

[00045] O composto dialcóxido de magnésio é, depois, contatado com uma pluralidade de primeiros agentes para formar o produto de reação, "A", que precipita (isto é, como um sólido). Em uma modalidade, a pluralidade de primeiros agentes inclui pelo menos três compostos. Em outra modalidade, os primeiros agentes consistem essencialmente em três compostos ou menos que reagem com o dialcóxido de magnésio. Em uma modalidade, dois ou mais destes compostos são misturados antes de contatar com o dialcóxido de magnésio. Entretanto, uma modalidade menos dispendiosa pode ser para contatar com os compostos separadamente, dois ou mais sequencialmente ou simultaneamente com o dialcóxido de magnésio.

[00046] Uma vantagem de algumas modalidades é a capacidade de usar significativamente menos solvente (como o hexano) do que seria de outro modo necessário se uma mistura de alcóxidos for usada e/ou se alcóxidos múltiplos ou misturas de $TiCl_4$ foram usados.

[00047] Em uma modalidade alternativa, os primeiros agentes consistem essencialmente em dois compostos que não estão misturados, mas são adicionados sequencialmente ao dialcóxido de magnésio.

[00048] O dialcóxido de magnésio e os primeiros agentes podem ser contatados na presença de um reagente inerte. Em algumas modalidades um reagente de hidrocarboneto é utilizado. Reagentes de hidrocarboneto apropriados incluem hidrocarbonetos alifáticos substituídos e não substituídos, e hidrocarbonetos aromáticos substituídos e não substituídos. Por exemplo, o reagente pode incluir hexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, diclorometano, clorofórmio, 1-clorobutano ou combinações dos mesmos.

[00049] Em algumas modalidades, os primeiros agentes e dióxido de magnésio são contatados em uma temperatura de cerca de 0°C a cerca de 100°C ou de cerca de 20°C a cerca de 90°C por um período de tempo de cerca de 0,2 horas a cerca de 24 horas ou de cerca de uma hora a cerca de cinco horas, em temperatura ambiente, por exemplo.

[00050] Em uma modalidade, os primeiros agentes, pelo menos, um primeiro, opcionalmente, um segundo e terceiro composto ativo ("ativo" significa reativo com o dióxido de magnésio). Em outra modalidade, os primeiros agentes são essencialmente limitados a um primeiro, segundo e terceiro composto ativo.

[00051] Modalidades do primeiro e, se presente, segundo composto geralmente podem ser representadas pela fórmula: $A(O_xR'X^1)_y(O_xR''X^2)_z$, sendo que A é independentemente selecionado dentre titânio, silício, alumínio, carbono, estanho e germânio, X^1 e X^2 são opcionais e, quando um e/ou o outro estão presentes, são heteroátomos iguais ou diferentes; R' e R'' são independentemente selecionados de alquilas C1-C10, que podem ser lineares, ramificadas, aromáticas ou cíclicas;

[00052] x é 0 ou 1; e y + z é a valência de A. Exemplos não limitantes de primeiro e segundo compostos incluem titanato de tetra-n-butila, titanato de tetra iso-propila, titanato de tetraetila, e titanato de tetra-t-butila, bi(acetoacetato de etila)di-isopropóxido de titânio, titanato de tetrafenil] trimetóxido de pentametilciclopentadieniltitanio, titânio (IV) di-isopropóxido bi[BREW], 2-etilexóxido de titânio (IV) tri(2,2,6,6-tetrametil-3-5-heptanedionato de titânio (III), metóxido de titânio, O-aliloxi(polietilenoxi)-tri-isopropoxititanato, alilacetoacetatotri-isopropóxido de titânio, bi(trietanolamina)-di-isopropóxido de titânio, di-n-butóxido(bi-2,4-pentanodionato) de titânio, di-isopropóxido bi(2,4-pentanodionato) de titânio, di-isopropóxido bi(tetrametileptanodionato) de titânio, titanato de tetra-i-butila, lactato de titânio, metacrilatotri-

isopropóxido de titânio, metacriloxietilacetoacetatetri-isopropóxido de titânio, titanato de 2-metacriloxietoxi tri-isopropoxido, metoxipropóxido de titânio, metilfenóxido de titânio, n-noniloxido de titânio, óxido bi(pentanodionato) de titânio, titanato de tetra-n-propila, estearilóxido de titânio, tertakis(bi 2,2-(aliloximetil) butóxido) de titânio, tri-isopropóxido de titânio tri-n butilestanóxido, tri-isoestearolisopropóxido de titânio, metoxietoxiehoxido trimetacrilato de titânio, trimetilsiloxido de titânio e difenóxido de titanoceno.

[00053] Em uma modalidade, o terceiro composto é um haleto de metal não misturado, por exemplo $TiCl_4$.

[00054] A quantidade equivalente de primeiros agentes pode variar amplamente. Em uma modalidade, o primeiro composto é contatado com o dialcóxido de magnésio em um equivalente de cerca de 0,25 a cerca de 2, ou cerca de 0,5 a cerca de 1. O segundo composto é contatado com o dialcóxido de magnésio em um equivalente de cerca de 0,25 a cerca de 3, ou cerca de 1 a cerca de 2, ou cerca de 0,75 a cerca de 1,5. O terceiro é composto contatado com o dialcóxido de magnésio em um equivalente de cerca de 0,5 a cerca de 5, ou cerca de 1 a cerca de 4 ou de cerca de 2,25 a cerca de 3.

[00055] O primeiro, segundo e terceiro compostos podem ser contatados com o dialcóxido de magnésio sequencialmente em ordem com o terceiro composto a ser contatado por último. Opcionalmente, o primeiro e o segundo compostos podem ser misturados ou contatados simultaneamente, no entanto, o haleto de metal é contatado por último em, pelo menos, uma quantidade suficiente para causar a precipitação do produto.

[00056] Em modalidades onde o primeiro agente consiste, essencialmente, de apenas dois compostos, eles não são misturados.

[00057] Contatar os primeiros agentes, especificamente o haleto de metal (por exemplo, $TiCl_4$) com o composto de dialcóxido de magnésio

causa a precipitação do produto de reação "A." Em uma modalidade, os sólidos do produto de reação "A" são lavados em um ou mais reagentes inertes, tais como hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos (hexano, heptano, tolueno, etc.)

[00058] O produto de reação "A" é, depois, contatado com um segundo agente para formar o produto de reação "B." Em uma modalidade, o segundo agente inclui um haleto de metal. Em uma modalidade o haleto de metal inclui $TiCl_4$. Em outra modalidade, o haleto de metal é $TiCl_4$ que não é misturado com qualquer outro composto antes de contatar com o produto de reação "A."

[00059] A quantidade do segundo agente pode variar amplamente. Em uma modalidade, o segundo agente é adicionado em um equivalente de cerca de 0,1 a cerca de 5 ou de cerca de 0,5 a cerca de 3, ou cerca de 1 a cerca de 2. A reação pode ser conduzida à temperatura ambiente e, a partir de 30 minutos até 3, 2, ou uma hora, por exemplo.

[00060] Em uma modalidade, o produto de reação "B" é lavado como descrito para o produto de reação "A".

[00061] Em uma modalidade, o produto de reação "B" é contatado com um haleto de metal, tal como o tetracloreto de titânio. A reação pode ser conduzida à temperatura ambiente, por exemplo, e a partir de 30 minutos a 3, 2, ou 1 hora. A quantidade de tetracloreto de titânio pode variar largamente. Em uma modalidade, o tetracloreto de titânio é adicionado em um equivalente de cerca de 0,1 a cerca de 5, ou de cerca de 0,5 a cerca de 3, ou cerca de 1 a cerca de 2. Em uma modalidade o produto é depois lavado como descrito anteriormente.

[00062] Em uma modalidade, o produto da reação "B" é contatado com um haleto de metal somente uma vez antes da formação do catalisador, ou seja, antes do contato com o terceiro agente como descrito abaixo. Em outra modalidade, o produto de reação "B" é

contatado com haleto de metal pelo menos duas vezes antes de ser contatado com o terceiro agente.

[00063] O produto de reação "B" é, depois, contatado com um terceiro agente para formar um componente catalisador. Em uma modalidade o terceiro agente compreende um composto de organo-alumínio.

[00064] Em uma modalidade o terceiro agente é adicionado ao produto de reação "B" em um equivalente de cerca de 0,1 a cerca de 2 ou de 0,5 a cerca de 1,2.

[00065] Os compostos de organo-alumínio podem incluir alquilas de alumínio tendo a fórmula a seguir:



sendo que R^6 é um composto de alquila C_1 a C_{10} . Exemplos não limitantes de compostos de alquila de alumínio geralmente incluem trimetil alumínio (TMA), tri-isobutil alumínio (TIBA1), trietil alumínio (TEAL), tr-n-octil alumínio e tri-n-hexil alumínio.

[00066] Observe que, embora os componentes de reação primária estejam ilustrados acima, componentes adicionais podem ser produtos de reação ou usados em reações e não ilustradas acima. Além disso, embora descritos no presente em termos de etapas de reação primária, é conhecido por aqueles versados na técnica que etapas adicionais podem ser incluídas nos esquemas de reação e processos descritos neste documento (por exemplo, etapas de lavagem, filtragem, secagem, aquecimento e/ou decantação), enquanto é ainda observado que outras etapas podem ser eliminadas ou combinadas em certas modalidades.

[00067] Em uma modalidade, o catalisador é submetido a tratamento por calor. Tal tratamento por calor geralmente inclui o aquecimento do catalisador a uma temperatura na faixa de cerca de 40°C a 150°C, ou cerca de 90°C a cerca de 125°C ou de cerca de 40°C a cerca de 60°C, por exemplo. Tal tratamento por calor pode ocorrer por um período de

tempo de cerca de 0,5 horas a cerca de 24 horas ou a partir de cerca de uma hora a cerca de 4 horas, por exemplo.

[00068] Em uma outra modalidade, o catalisador é pré-polimerizado. Geralmente, um processo de pré-polimerização inclui contatar uma pequena quantidade de monômero com o catalisador após o catalisador ter sido contatado com o co-catalisador. Processos de pré-polimerização exemplares estão descritos nas patentes E.U. nº 5.106.804; 5.153.158 e 5.594.071, incorporados no presente por referência.

[00069] Qualquer uma ou mais das modalidades descritas acima podem ser combinadas de forma independente com um ou mais de outras, em qualquer ordem, a menos que de outra maneira indicado.

Processos de Polimerização

[00070] Conforme já mencionado no presente, sistemas catalisadores são utilizados para formar composições de poliolefina. Uma vez que o catalisador é preparado, como descrito acima e/ou como conhecido por uma pessoa versada na técnica, uma variedade de processos pode ser realizada usando essa composição. O equipamento, as condições do processo, os reagentes, aditivos e outros materiais usados em processos de polimerização vão variar em um dado processo, dependendo da composição e as propriedades desejadas do polímero a ser formado. Tais processos podem incluir a fase de solução, fase de gás, fase de fluidificação, fase de massa, processos de alta pressão ou combinações dos mesmos, por exemplo. (Vide, Patente E.U. nº 5.525.678; Patente E.U. nº 6.420.580; Patente E.U. nº 6.380.328; Patente E.U. nº 6.359.072; Patente E.U. nº 6.346.586; Patente E.U. nº 6.340.730; Patente E.U. nº 6.339.134; Patente E.U. nº 6.300.436; Patente E.U. nº 6.274.684; Patente E.U. nº 6.271.323; Patente E.U. nº 6.248.845; Patente E.U. nº 6.245.868; Patente E.U. nº 6.245.705; Patente E.U. nº 6.242.545; Patente E.U. nº

6.211.105; Patente E.U. nº 6.207.606; Patente E.U. nº 6.180.735 e Patente E.U. nº 6.147.173, que estão aqui incorporadas por referência).

[00071] Em certas modalidades, os processos descritos acima, geralmente incluem polimerização de um ou mais monômeros de olefinas para formar polímeros. Os monômeros de olefinas podem incluir monômeros de olefinas C₂ a C₃₀, ou monômeros de olefinas C₂ a C₁₂ (por exemplo, etileno, propileno, buteno, penteno, metilpenteno, hexeno, octeno e deceno), por exemplo. Outros monômeros incluem monômeros etilenicamente insaturados, diolefinas C₄ a C₁₈, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, monômeros de vinila e olefinas cíclicas, por exemplo. Exemplos não limitantes de outros monômeros incluem norborneno, nobornadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estireno, alquil estireno substituído, etilideno norborneno, dicitopentadieno e ciclopenteno, por exemplo. O polímero formado pode incluir homopolímeros, copolímeros ou terpolímeros, por exemplo.

[00072] Exemplos de processos de solução são descritos nas Patentes E.U. nº 4.271.060, Patente E.U. nº 5.001.205, Patente E.U. nº 5.236.998 e Patente E.U. nº 5.589.555, que são incorporadas no presente por referência.

[00073] Um exemplo de um processo de polimerização de fase de gás inclui um sistema de ciclo contínuo, sendo que uma corrente de gás cíclica (de outra maneira conhecida como fluxo de reciclagem ou meio de fluidização) é aquecida em um reator calor de polimerização. O calor é removido da corrente de gás cíclico em outra parte do ciclo por um sistema de resfriamento externo ao reator. O fluxo de gás cíclico contendo um ou mais monômeros podem ser continuamente reciclado através de um leito fluidizado na presença de um catalisador sob condições reativas. O fluxo de gás cíclico é geralmente retirado do leito fluidizado e reciclado de volta para o reator. Simultaneamente, o produto

de polímero pode ser retirado do reator e monômero fresco pode ser adicionado para substituir o monômero polimerizado. A pressão do reator em um processo em fase de gás pode variar de cerca de 689,47 KPa manométricos (100 psig) a cerca de 3447,38 KPa manométricos (500 psig), ou cerca de 1378,95 KPa manométricos (200 psig) a cerca de 2757,90 KPa manométricos (400 psig), ou de cerca de 1723,689 KPa manométricos (250 psig) a cerca de 2413,16 KPa manométricos (350 psig), por exemplo. A temperatura do reator em um processo em fase de gás pode variar de cerca de 30°C a cerca de 120°C, ou cerca de 60°C a cerca de 115°C, ou cerca de 70°C a cerca de 110°C, ou cerca de 70°C a cerca de 95°C, por exemplo. (Vide, por exemplo, Patente E.U. nº 4.543.399; Patente E.U. nº 4.588.790; Patente nº 5.028.670; Patente E.U. nº 5.317.036; Patente E.U. nº 5.352.749; Patente E.U. nº 5.405.922; Patente E.U. nº 5.436.304; Patente E.U. nº 5.456.471; Patente E.U. No. 5.462.999; Patente E.U. nº 5.616.661; Patente E.U. nº 5.627.242; Patente E.U. nº 5.665.818; Patente E.U. nº 5.677.375 e Patente E.U. nº 5.668.228, que estão aqui incorporadas por referência).

[00074] Processos de fase de fluidização geralmente incluem a formação de uma suspensão de sólidos, com polímero particulado em um meio de polimerização líquida, para o qual monômeros e, opcionalmente hidrogênio, junto com catalisador, são adicionados. A suspensão (que pode incluir diluentes) pode ser intermitentemente ou continuamente removida do reator, sendo que os componentes voláteis podem ser separados do polímero e reciclados e, opcionalmente, após a destilação, para o reator. O diluente liquefeito empregado no meio de polimerização pode incluir um alcano C₃ a C₇ (por exemplo, hexano ou isobutano), por exemplo. O meio empregado é geralmente líquido sob condições de polimerização e relativamente inerte. Um processo de fase de massa é similar àquele do processo de fluidização. No entanto, um

processo pode ser um processo de massa, um processo de fluidização ou um processo de fluidização em massa, por exemplo.

[00075] Em uma modalidade específica, um processo de fluidização ou um processo de massa pode ser realizado de forma contínua (em série, em paralelo ou combinações dos mesmos) em um ou mais reatores. O catalisador, como fluidização ou como um pó seco de fluxo livre, pode ser injetado regularmente ao reator, que pode por si só ser preenchido com fluidização de partículas de polímero crescente em um diluente, por exemplo. Opcionalmente, hidrogênio pode ser adicionado ao processo, tal como para o controle do peso molecular do polímero resultante. O reator pode ser mantido a uma pressão de cerca de 2,7 MPa(27 bar) a 4,5 MPa (45 bar) e a uma temperatura de cerca de 38°C a cerca de 121°C, por exemplo. O calor da reação pode ser removido através da parede do reator por meio de qualquer método conhecido da pessoa versada na técnica, como através de um cano duplo envolvido.

[00076] Alternativamente, reatores agitados em série, paralelos ou combinações dos mesmos podem ser usados, por exemplo. Mediante a remoção do reator, o polímero pode ser passado para um sistema de recuperação de polímero para tratamento adicional, tal como adição de aditivos e/ou extrusão, por exemplo.

[00077] Os polímeros (e misturas dos mesmos) formados através dos processos descritos no presente podem incluir, mas não estão limitados a, o polietileno linear de baixa densidade, elastômeros, plastômeros, polietilenos de alta densidade, polietilenos de baixa densidade, polietilenos de média densidade, polipropileno (por exemplo, sindiotático, atático e isotático) e copolímeros de polipropileno, por exemplo.

[00078] Em uma modalidade, polímeros à base de etileno podem ter uma densidade de cerca de 0,86 g/cc a cerca de 0,978 g/cc, ou de cerca de 0,88 g/cc a cerca de 0,965 g/cc, ou de cerca de 0,90 g/cc a cerca de

0,96 g/cc ou de cerca de 0,91 g/cc a cerca de 0,94 g/cc, por exemplo.

[00079] Tais polímeros à base de etileno podem ter uma distribuição de peso molecular de pelo menos 4 ou, pelo menos, 5, por exemplo.

[00080] Os polímeros à base de etileno podem ter uma força de fusão de cerca de 6,5 cN a cerca de 11 cN, ou cerca de 7 cN a cerca de 11 cN ou de cerca de 7 cN a cerca de 10 cN, por exemplo.

[00081] Os polímeros de etileno podem ter um índice de fluxo de fusão (MFI) de cerca de 0,01 dg/min a cerca de 1000 dg/min., ou cerca de 0,01 dg/min. a cerca de 100 dg/min., ou cerca de 0,02 dg/min. a cerca de 50 dg/min. ou de cerca de 0,03 dg/min. a cerca de 0,1 dg/min, por exemplo.

[00082] Os polímeros à base de etileno podem ter uma relação de índice de fluxo de fusão de I_{21} , de pelo menos cerca de 20, ou pelo menos cerca de 30, pelo menos, cerca de 40, pelo menos, cerca de 50 ou, pelo menos, cerca de 55, por exemplo.

[00083] Os polímeros e misturas dos mesmos são úteis em aplicações conhecidas da pessoa versada na técnica, tais como operações de formação (por exemplo, a extrusão de filmes, chapas, canos e fibras e co-extrusão, como também moldagem por sopro, moldagem por injeção e moldagem rotativa). Películas incluem películas sopradas ou películas formadas por co-extrusão ou por laminação útil como película de compressão, película aderente, película de extensão, películas selantes, películas orientadas, embalagem de lanche, sacos resistentes, sacos de supermercado, embalagens de alimentos cozidos e congelados, embalagem médica, revestimentos industriais, e membranas, por exemplo, em contato com alimentos e aplicações de contato com não alimentos. Fibras incluem operações de fiação por fusão, fiação de solução e fibra soprada fundida para uso em tecido ou não tecido formados para fazer filtros, tecidos de fraldas, uniformes de médico e geotêxteis, por exemplo. Artigos extrusados incluem tubos

médicos, revestimentos de fios e cabos, geomembranas e forros de lagos de jardins, por exemplo. Artigos moldados incluem construções simples e de multi-camadas em forma de garrafas, reservatórios, grandes artigos ocos, recipientes rígidos para alimentos, e brinquedos, por exemplo.

[00084] A invenção tem sido geralmente descrita, os exemplos a seguir são fornecidos apenas para ilustrar certas modalidades da invenção, e para demonstrar a prática e as vantagens da mesma. Entende-se que os exemplos são dados a título de ilustração e não destinam-se a limitar o escopo da especificação ou as reivindicações de qualquer maneira.

EXEMPLOS

[00085] Como usado aqui, "BEM" se refere a uma solução 20,2 % em peso de butiletilmagnésio (0,12 % em peso de Al).

[00086] Como usado aqui, "EHOH" se refere a 2-etilexanol.

[00087] Como usado aqui, "TNBT" se refere a titanato de tetra n-butila.

[00088] Como usado aqui, "Ti(OiPr)₄" se refere a titanato de tetra isopropila.

[00089] Como usado aqui, "Ti(OEt)₄" se refere a titanato tetra etílico.

[00090] Como usado aqui, "TTBT" se refere a titanato de tetra t-butila.

[00091] Como usado aqui, "Ti(OiPr)₂(EtAcac)₂" se refere ao titânio bi(etil acetoacetato) di-isopropóxido.

[00092] Como usado aqui, "TEAL" se refere a alumínio de trietila.

[00093] Como usado aqui "TIBAl" se refere a alumínio de tri-isobutil alumínio.

[00094] Catalisador Comparativo 1: A preparação do catalisador Comparativo 1 foi alcançada por fluidização de 100 mols (54,7 g) de BEEM em hexano (volume total 100 mL) e agitando (250 rpm) a mistura

em temperatura ambiente. Além disso, 216 mols (28,18 g) de EHOH foram diluídos em 50 mL de hexano e a solução resultante foi adicionada em gotas à solução BEM a temperatura ambiente durante 30 minutos. A mistura foi depois agitada a temperatura ambiente por mais uma hora.

[00095] A preparação incluiu depois a adição de 100 mols (77,5 g) de $C1Ti(OiPr)_3$ (1M, em hexano) à mistura a temperatura ambiente durante 30 minutos. Foi obtida uma solução clara, livre de sólidos. O produto da reação foi depois agitado a temperatura ambiente por mais uma hora.

[00096] Além disso, 100 mols (34,4 g) de TNBT e 150 mL de hexano foram adicionados ao cilindro graduado de 500 mL. 200 mols (37,04 g) de $TiCl_4$ foram depois adicionados em gotas à mistura de TNBT a temperatura ambiente durante 10 minutos para formar $2TiCl_4/Ti(OBU)_4$. Hexano foi depois adicionado à mistura para fornecer um volume de mistura de 300 mL. A mistura resultante depois foi deixada para se preparar por mais 2 horas.

[00097] A preparação incluiu depois adicionar o $2TiCl_4/Ti(OBU)_4$ em gotas para obter o sólido do produto da reação "A", a temperatura ambiente durante 3 horas. Este produto da reação foi depois decantado e os sólidos resultantes foram lavados três vezes com 200 mL de hexano e os sólidos foram depois suspensos em 200 mL de hexano.

[00098] A preparação incluiu depois adicionar 100 mols (19,0 g) de $TiCl_4$ (diluído a 50 mL em hexano), em gotas para o produto da reação "A" a temperatura ambiente durante 20 minutos, para formar o produto da reação "B". O produto da reação "B" foi depois agitado a temperatura ambiente por mais uma hora. A reação "C" foi depois decantada e os sólidos foram lavados com 200 mL de hexano. Os sólidos foram depois suspensos em 200 mL de hexano.

[00099] A preparação depois incluiu adicionar 100 mols (19,0 g) de

TiCl₄ (diluído a 50 mL em hexano), em gotas à mistura da reação "C" a temperatura ambiente durante 20 minutos, para formar uma mistura de reação "D." A mistura de reação "D" foi depois agitada a temperatura ambiente por mais uma hora. A mistura de reação "D" foi depois decantada e os sólidos foram lavados três vezes com 200 mL de hexano. Os sólidos foram depois suspensos em 150 mL de hexano.

[000100] A preparação incluiu acrescentar depois 16 mols (7,39 g), de TEAL (25 % em peso) à mistura de reação "D" a temperatura ambiente durante 25 minutos para formar o catalisador Comparativo 1 ativo. O Catalisador Comparativo 1 ativo foi depois agitado a temperatura ambiente por mais uma hora. O Catalisador Comparativo 1 ativo foi depois decantado e seco, resultando em um rendimento de cerca de 14 g.

[000101] Catalisador 2: A preparação do catalisador 2 foi realizada através de uma suspensão de 100 mols (54,7 g), de BEM, em hexano (volume total de 100 mL) e agitação à temperatura ambiente a 250 rpm. Além disso, 216 mols (28,18 g) de EHOH foram suspensos em 50 mL de hexano e a solução resultante foi adicionada em gotas para a solução BEM à temperatura ambiente durante 30 minutos. A mistura de reação clara foi depois agitada a temperatura ambiente por uma hora.

[000102] A preparação incluiu depois adicionar 50 mols (17,02 g) de TNBT (diluído a 100 mL em hexano) para a mistura à temperatura ambiente durante 1 minuto. Uma solução clara, livre de sólidos foi obtida. A preparação incluiu depois acrescentar 75 mols (20,68 g), de Ti(OiPr)₄ (diluída em 50 mL de hexano) em temperatura ambiente durante 1 minuto. A taxa de agitação foi aumentada para 350 rpm.

[000103] O produto de reação foi depois agitado por 1 hora. 225 mols (42,7 g) de TiCl₄ (diluído a 250 mL com hexano) foram depois adicionados à mistura de reação a temperatura ambiente por 2 horas e 50 minutos para formar o produto de reação "A" e misturado em 350

rpm. O produto de reação "A" foi depois agitado a temperatura ambiente a 350 rpm por outra hora. A mistura de reação "A" foi depois decantada e os sólidos brancos resultantes foram lavados três vezes com 200 mL de hexano. O catalisador sólido foi depois suspenso em 200 mL de hexano.

[000104] A preparação incluiu depois adicionar 100 mols (19,0 g) de $TiCl_4$ (diluídos a 50 mL em hexano), em gotas ao produto da reação "A" a temperatura ambiente durante 20 minutos, para formar o produto de reação "B". O produto de reação "B" foi depois agitado à temperatura ambiente por mais uma hora. O produto de reação "B" foi depois decantado e o produto sólido "B" foi lavado com 200 mL de hexano por três vezes. O catalisador 2 foi depois suspenso em 200 mL de hexano.

[000105] Catalisador 3: A preparação do catalisador 3 foi realizada adicionando 50 mols (9.5g) de $TiCl_4$ (diluído a 25 mL em hexano), em gotas para metade da pasta do catalisador 2 em temperatura ambiente durante 20 minutos, para formar o produto de reação "C". A mistura de reação "C" foi depois agitada a temperatura ambiente por mais uma hora. A mistura de reação "C" foi depois decantada e os sólidos foram lavados três vezes com 100 mL de hexano. O catalisador 3 foi depois suspenso em 100 mL de hexano.

[000106] Catalisador 4: A preparação do catalisador 4 foi obtida pela adição de 16 mols (3.7 g) de TEAL (25 % em peso) (diluído a 25 mL) a pasta do catalisador 3 à temperatura ambiente durante 25 minutos para formar o catalisador 4 . A composição do catalisador 4 foi depois agitada a temperatura ambiente por mais uma hora. Os sólidos foram depois suspensos em 100 mL de hexano.

[000107] Catalisador 5: A preparação do catalisador 5 foi obtida por suspensão de 100 mols (54,7 g), de BEM em hexano (volume total 100 mL) e agitação à temperatura ambiente a 250 rpm. Além disso, 216 mols (28,18 g) de EHOH foi diluído em 50 mL de hexano e a solução

resultante foi adicionada em gotas para a solução BEM à temperatura ambiente durante 30 minutos. A mistura de reação foi depois agitada a temperatura ambiente por mais uma hora. A preparação incluiu depois a adição de 125 mols (42,55 g) de TNBT (diluído a 130 mL em hexano) para a mistura a temperatura ambiente durante 1 minuto. Um produto de reação claro, livre de sólidos foi obtido. A taxa de agitação foi aumentada para 400 rpm.

[000108] O produto da reação foi depois agitado por uma hora. 225 mols (42,7 g) de $TiCl_4$ puro foram depois adicionados à mistura de reação à temperatura ambiente por 3 horas e 10 minutos para formar o produto de reação "A". O produto de reação "A" foi depois agitado a temperatura ambiente 400 rpm para outra hora. O produto de reação "A" foi depois decantado e os sólidos brancos resultantes foram lavados três vezes com 200 mL de hexano. Os sólidos foram depois suspensos em 200 mL de hexano.

[000109] A preparação incluiu depois a adição de 100 mols (19,0 g) de $TiCl_4$ (diluído a 50 mL em hexano), em gotas para formar o produto da reação "B", à temperatura ambiente durante 20 minutos. O produto de reação "B" foi depois agitado a temperatura ambiente por mais uma hora. A mistura da reação "B" foi depois decantada e os sólidos foram lavados com 200 mL de hexano. Os sólidos foram depois suspensos em 200 mL de hexano.

[000110] A preparação incluiu depois a adição de 100 mols (19,0g) de $TiCl_4$ (diluído a 50 mL em hexano), em gotas em temperatura ambiente durante 20 minutos, para formar o produto de reação "C". O produto de reação "C" foi depois agitado a temperatura ambiente por mais uma hora. O produto de reação "C" foi depois decantado e os sólidos foram lavados três vezes com 200 mL de hexano. Os sólidos foram depois suspensos em 200 mL de hexano.

[000111] A preparação incluiu depois acrescentar 16 mols (7,39 g) de

TEAL (25 % em peso) ao produto de reação "C" à temperatura ambiente durante 25 minutos para formar o catalisador 5. A composição do catalisador, em seguida, foi agitada em temperatura ambiente por mais uma hora. O Catalisador 5 foi depois decantado e seco, resultando em um rendimento de cerca de 18,5 g.

[000112] Catalisador 6: A preparação do catalisador 6 foi obtida por suspensão de 100 mols (54,7 g), de BEM, em hexano (volume total 100 mL) e agitação à temperatura ambiente a 250 rpm. Além disso, 216 mols (28,18 g) de EHOH foram suspensos em 50 mL de hexano e a solução resultante foi adicionada em gotas para uma solução BEM à temperatura ambiente durante 30 minutos. A mistura de reação foi depois agitada a temperatura ambiente por outra hora. A preparação incluiu depois acrescentar 73 mols (20.68g) de $Ti(OiPr)_4$ (diluída em 50 mL de hexano) para a mistura a temperatura ambiente durante minutos. Um produto sólido claro semelhante ao gel foi obtido sendo que 150 mL de hexano foram adicionados junto com a agitação para dissolver o material tipo gel. Um produto de reação "A" foi obtido mediante a adição de 225 mols (42,7 g) de $TiCl_4$ (diluído a 130 mL de hexano.) Esta mistura foi agitada por uma hora, e foi depois decantada e os sólidos foram lavados com 200 mL de hexano. Os sólidos foram depois suspensos em 200 mL de hexano.

[000113] A preparação incluiu depois a adição de 100 mols (19.0g) de $TiCl_4$ (diluído a 50 mL em hexano), em gotas ao produto da reação "B", à temperatura ambiente durante 20 minutos. O produto de reação "B" foi depois agitado a temperatura ambiente por mais uma hora. O produto de reação "B" foi depois decantado e os sólidos foram lavados três vezes com 200 mL de hexano. O sólido foi depois suspenso em 200 mL de hexano.

[000114] A preparação incluiu depois acrescentar 16 mols (7,39 g) de TEAL (25 % em peso) ao produto de reação "B", à temperatura

ambiente durante 25 minutos para formar o catalisador ativo 6. A composição do catalisador 6 foi depois agitada a temperatura ambiente por mais uma hora. A composição do catalisador 6 foi depois decantado e ressuspensos em 200 mL de hexano

[000115] Catalisador 7: A elaboração do catalisador 7 foi obtida por suspensão de 50 mols (27,4 g), de BEM em hexano (volume total 50 mL) e agitação à temperatura ambiente a 250 rpm. Além disso, 108,5 mols (14,2 g) de EHOH foram suspensos em 25 mL de hexano e a solução resultante foi adicionada em gotas para a solução BEM em temperatura ambiente durante 30 minutos. A mistura de reação foi depois agitada a temperatura ambiente por mais uma hora.

[000116] A preparação incluiu a adição, em seguida, de 37,5 mols (8,6 g) de $Ti(OET)_4$ (diluído a 65 mL em hexano) para a mistura à temperatura ambiente durante 1 minuto. Uma mistura de reação clara, livre de sólidos foi obtida. A taxa de agitação foi aumentada para 400 rpm.

[000117] A mistura de reação foi depois agitada por uma hora. 112,5 mols (21,2 g) de $TiCl_4$ (diluído a 75 mL com hexano) foram depois adicionados à mistura de reação à temperatura ambiente por 2 horas e 30 minutos para formar o produto de reação sólido "A". Esse produto de reação sólido "A" foi depois agitado a temperatura ambiente a 400 rpm por outra hora. O produto de reação "A" foi depois decantado e os sólidos brancos resultantes foram lavados três vezes com 200 mL de hexano. Os sólidos foram suspensos em 200 mL de hexano.

[000118] A preparação incluiu depois a adição de 50 mols (9,5 g) de $TiCl_4$ (diluído a 25 mL em hexano), em gotas para formar o produto "B", à temperatura ambiente durante 20 minutos. O produto de reação "B" foi depois decantado e os sólidos foram lavados com 200 mL de hexano. Os sólidos foram depois suspensos em 200 mL de hexano.

[000119] A preparação incluiu depois a adição de 50 mols (9.5g) de

TiCl₄ (diluído a 25 mL em hexano), em gotas ao produto "B", à temperatura ambiente durante 20 minutos, para formar o produto de reação "C". O produto de reação "C" foi depois agitado a temperatura ambiente por mais uma hora. O produto de reação "C" foi depois decantado e os sólidos foram lavados três vezes com 200 mL de hexano. Os sólidos foram depois suspensos em 100 mL de hexano.

[000120] A preparação incluiu depois adicionar 8 mols (3,7 g) de TEAL (25 % em peso) ao produto de reação "C" à temperatura ambiente durante 25 minutos para formar o catalisador 7. O catalisador 7 foi depois agitado a temperatura ambiente por mais uma hora. A composição do catalisador, em seguida, foi decantado e seca, resultando em um rendimento de cerca de 8,5 g.

[000121] Catalisador 8: A preparação do catalisador foi atingida por fluidificação de 100 mols (54,7 g), de BEM, em hexano (volume total 100 mL) e agitando (250 rpm) a mistura em temperatura ambiente. Além disso, 216 mols (28,18 g) de EHOH foram suspensos em 50 mL de hexano e a solução resultante foi adicionada em gotas para a solução BEM a temperatura ambiente durante 30 minutos. A mistura foi depois agitada a temperatura ambiente por mais uma hora.

[000122] A preparação incluiu depois adicionar 75 mols (31,8 g) de Ti(OiPr)₂(EtAcac)₂ (diluído a 200 mL em hexano) à mistura, a temperatura ambiente, durante 1 minuto. Uma mistura laranja-claro, livre de sólidos foi obtida. A taxa de agitação foi aumentada para 400 rpm.

[000123] A mistura de reação foi depois agitada por uma hora. 225 mols (42,7 g) de TiCl₄ (diluído a 130 mL) foram depois adicionados à mistura de reação a temperatura ambiente durante 3 horas para formar o produto de reação sólido "A". A mistura de reação "A" foi depois agitada a temperatura ambiente a 400 rpm por outra hora. A mistura de reação "A" foi depois decantada e os sólidos brancos resultantes foram

lavados três vezes com 200 mL de hexano. Os sólidos foram depois suspensos em 200 mL de hexano.

[000124] A preparação depois incluiu a adição de 100 mols (19,0 g) de TiCl_4 (diluído a 50 mL em hexano), em gotas em temperatura ambiente durante 20 minutos, para formar o produto de reação "B." Este foi depois agitado a temperatura ambiente por mais uma hora. O produto de reação "B" foi depois decantado e os sólidos foram lavados com 200 mL de hexano. Os sólidos foram depois suspensos em 200 mL de hexano.

[000125] A preparação incluiu depois a adição de 100 mols (19,0g) de TiCl_4 (diluída a 50 mL em hexano), em gotas à mistura de reação "B" à temperatura ambiente durante 20 minutos, para formar a mistura de reação "C". A mistura de reação "C" foi depois agitada a temperatura ambiente por mais uma hora. A mistura de reação "C" foi depois decantada e os sólidos foram lavados três vezes com 200 mL de hexano. Os sólidos foram depois suspensos em 200 mL de hexano.

[000126] A preparação do catalisador 8 depois incluiu acrescentar 16 mols (7,39 g) de TEAL (25 % em peso) ao produto de reação "C" a temperatura ambiente durante 25 minutos para formar a composição do catalisador 8.

[000127] Esta composição foi depois agitada a temperatura ambiente por mais uma hora, e depois decantada e ressuspensa em 200 mL de hexano.

[000128] Catalisador 9: A preparação do catalisador 9 foi realizada por suspensão de 10 mols (5,5 g) de BEM em hexano (volume total de 15 mL) e agitando (250 rpm) a mistura a temperatura ambiente. Além disso, 22 mols (2,9 g) de EHOH foram diluídos em 10 mL de hexano e a solução resultante foi adicionada em gotas a solução BEM a temperatura ambiente durante 5 minutos. A mistura foi depois agitada a temperatura ambiente por mais uma hora.

[000129] A preparação depois incluiu adicionar 7,5 mols (2,6 g) de TTBT (diluído a 50 mL em hexano) à mistura a temperatura ambiente durante 1 minuto. A taxa de agitação foi aumentada para 400 rpm.

[000130] A mistura de reação foi depois agitada por uma hora. 22,8 mols (4,3 g) de $TiCl_4$ (diluído a 15 mL) foram depois adicionados a temperatura ambiente durante 1 hora e 20 minutos para formar o produto de reação sólido "A." O produto de reação "A" foi depois agitado a temperatura ambiente a 400 rpm por outra hora. O produto de reação "A" foi depois decantado e os sólidos brancos resultantes foram lavados três vezes com 100 mL de hexano. Os sólidos foram depois suspensos em 20 mL de hexano.

[000131] A preparação incluiu depois a adição de 10 mols (1,9 g) de $TiCl_4$ (diluída a 5 mL em hexano), em gotas durante um minuto à temperatura ambiente para formar o produto de reação "B". O produto de reação "B" foi depois agitado a temperatura ambiente por mais outra hora. O produto de reação "B" foi depois decantado e os sólidos foram lavados com 100 mL de hexano. Os sólidos foram depois suspensos em 20 mL de hexano.

[000132] A preparação incluiu depois a adição de 10 mols (1,9 g) de $TiCl_4$ (diluída a 5 mL em hexano), em gotas ao produto de reação "B", a temperatura ambiente durante um minuto para formar o produto de reação "C". O produto de reação "C" foi depois agitado a temperatura ambiente por outra hora. O produto de reação "C" foi depois decantado e os sólidos foram lavados três vezes com 100 mL de hexano. Os sólidos foram depois suspensos em 20 mL de hexano.

[000133] A preparação incluiu adicionar depois 1,6 mols (0,74 g) de TEAL (25 % em peso) ao produto de reação "C" a temperatura ambiente durante um minuto para formar a composição do catalisador 9. A composição do catalisador 9 foi depois agitada a temperatura ambiente por mais uma hora. A composição do catalisador foi depois decantada

e ressuspensa em 20 mL de hexano.

[000134] Os catalisadores resultantes, exceto o catalisador 3, foram expostos à polimerização a 80°C, 861.845 KPa manométricos (125 psig), 0,25 mols/L do co-catalisador TIBA1, por uma hora com monômero de etileno para formar polietileno. O catalisador 3 foi depois exposto a polimerização a 80°C, 861.845 KPa manométricos (125 psig), 0,75 mols/L de co-catalisador TIBA1 por uma hora com monômero de etileno para formar o polietileno. Os resultados de tais polimerizações estão a seguir na tabela 1.

Tabela 1

Catalisador	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Catalisador									
D50 (u)	7.3	-	-	6.4	5.1	6.2	4.5	5.0	6.5
Polímero D50 (u)	236.1	194	206	216	165.2	90.3	60.9	178.6	97.8
Fines (%)	0.0	0	0	0	0.0	21.3	53.5	6.7	33.96
Atividade M g (g/g/h)	20,000	59,700	63,600	62,500	31,100	36,100	65,200	15,900	38,600
Densidade de massa (g/mL)	0.38	0.26	0.24	0.28	0.37	0.42	0.29	0.29	0.33
MI2 (dg/min)	0.62	0.49	0.64	0.61	0.44	0.33	0.43	0.38	0.36
MI5 (dg/min)	1.84	1.55	2.18	1.89	1.68	0.95	1.31	1.27	1.16
SR2	31.3	31.4	36.1	33.6	35.5	30	30.7	27.4	38.3
SR5	10.5	9.9	10.6	10.8	9.3	10.4	10.1	8.2	11.9
Densidade da resina (g/mL)	0.9591	0.9583	0.9614	0.9606	0.9578	0.9572	0.9571	0.9564	0.9577
Mn	21068	24581	20948	22002	22994	30056	26669	29582	25182
Mw	163147	167207	138820	146055	163317	181174	161294	165528	179507
Mz	930370	1150907	926145	887138	909730	869601	811358	847120	1118729
Mn/Mw	7.7	6.8	6.6	6.6	7.1	6	6	5.6	7.1

[000135] Enquanto o anterior é direcionado para modalidades da presente invenção, outras e adicionais modalidades da invenção podem ser delineadas, sem se afastar do escopo básico da mesma e o escopo da mesma é determinado pelas reivindicações a seguir.

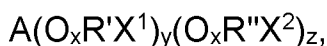
REIVINDICAÇÕES

1. Processo para formação de um catalisador, caracterizado pelo fato de que compreende:

contatar um composto de magnésio de alquila com álcool para formar um composto de dialcóxido de magnésio,

em que o álcool é representado pela fórmula R^3OH , na qual R^3 é selecionado a partir de alquilas C_2 a C_{20} ;

contatar o composto dialcóxido de magnésio com uma pluralidade de primeiros agentes para formar um produto de reação sólido "A", em que a pluralidade de primeiros agentes compreende um primeiro composto, um segundo composto, e um terceiro composto; em que o primeiro e o segundo compostos são independentemente representados pela fórmula:



na qual

A é titânio,

X^1 e X^2 são opcionais e, quando um e outro estão presentes, são heteroátomos iguais ou diferentes;

R^1 e R^2 são independentemente selecionados a partir de alquilas C_1 - C_{10} , que podem ser lineares, ramificadas, aromáticas ou cíclicas;

x é 0 ou 1; e

y + z é a valência de A;

sendo que o primeiro e o segundo compostos são contatados com o dialcóxido de magnésio na ausência de haleto de metal; e

sendo que o terceiro composto é contatado por último e é $TiCl_4$ puro;

contatar o produto de reação "A" com um segundo agente para formar o produto de reação "B", em que o segundo agente

compreende um haleto de metal; e

contatar o produto de reação "B" com um terceiro agente para formar um catalisador, em que o terceiro agente compreende um composto de organo-alumínio.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto de magnésio de alquila é representado pela fórmula



na qual

R^1 e R^2 são independentemente selecionados de alquilas C_1 a C_{10} , e

sendo que o composto de magnésio de alquila é, de preferência, selecionado a partir de etil butil magnésio, dietil magnésio, dipropil magnésio, dibutil magnésio, e combinações dos mesmos.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o álcool contata o composto de magnésio de alquila em um equivalente de 0,5 a 6.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto de reação "B" não é contatado depois com haleto de metal antes de ser contatado com o composto organo-alumínio.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro e o segundo compostos são misturados antes de ser contatados com o dióxido de magnésio.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pluralidade de primeiros agentes consiste no primeiro, segundo e terceiro compostos, em que, de preferência, a pluralidade de primeiros agentes é adicionada ao composto de magnésio de alquila em um equivalente de 0,5 a 4.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado

pelo fato de que o primeiro composto compreende titanato de tetra-n-butila, e o segundo composto compreende isopropóxido de titânio, ou o segundo composto compreende titanato de tetra n-butila, e o primeiro composto compreende isopropóxido de titânio.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro e/ou o segundo composto R' e R'' são uma alquila C₃.

9. Método para formação de polietileno, caracterizado pelo fato de que compreende:

prover um composto de dióxido de magnésio;

contatar o composto de dióxido de magnésio com uma pluralidade de primeiros agentes não misturados para, assim, formar um produto de reação sólido, em que a pluralidade dos primeiros agentes compreende um primeiro composto, um segundo composto, e um terceiro composto;

em que o primeiro e o segundo compostos são como definidos na reivindicação 1;

em que o primeiro e segundo compostos são contatados com o dióxido de magnésio, na ausência de haleto de metal; e

em que o terceiro composto é contatado por último e é TiCl₄ puro para formar um produto de reação sólido;

contatar o produto de reação com agentes selecionados de agentes halogenantes/agentes titanantes, agentes de ativação e combinações dos mesmos para formar um catalisador, e

contatar o catalisador com monômero de etileno para formar polietileno.

10. Processo para formar um precursor de catalisador, caracterizado pelo fato de que consiste em:

contatar, em um reagente único ou mistura de reagentes, de preferência, selecionado dentre hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos,

substituídos e não substituídos, e combinações dos mesmos, um composto de dialcóxido de magnésio com uma pluralidade de primeiros agentes para precipitar um precursor de catalisador sólido, em que a pluralidade dos primeiros agentes compreende um primeiro composto, um segundo composto, e um terceiro composto; em que o primeiro e segundo compostos são como definidos na reivindicação 1;

em que o primeiro e segundo compostos são contatados com o dialcóxido de magnésio, na ausência de haleto de metal; e

em que o terceiro composto é contatado por último e é $TiCl_4$.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que ambos R' e R" são uma C_3 alquila.