

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96345

REQUERENTE: BP CHEMICALS LIMITED, inglesa, industrial
com sede em Belgrave House, 76 Buchingham Pa-
lace Road, London SW1W OSU. Inglaterra.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO OU COPOLIMERI-
ZAÇÃO DE ETILENO EM FASE GASOSA "

INVENTORES: JOHN GABRIEL SPEAKMAN.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Prioridade na França em 29 de Dezembro de 1989, sob o
Nº 8917561.

2
Wifama

RESUMO

A presente invenção refere-se a um processo para a polimerização ou a copolimerização de etileno num reactor em leito fluidizado e/ou mecanicamente agitado, com o auxílio dum catalisador que compreende óxido de crómio e um composto de titânio suportado num óxido refractário e activdo por um tratamento térmico. O catalisador é introduzido no reactor sob a forma dum pó seco que consiste em partículas isentas de pré-polímero e a polimerização ou copolimerização realiza-se na presença dum composto de organoalumínio. O polímero ou copolímero assim obtido tem resíduos de catalisador substancialmente pequenos e uma resistência à formação de fendas sob tensão mecânica aperfeiçoada.

A presente invenção refere-se a um processo, realizado em fase gasosa, para a polimerização ou copolimerização de etileno com pelo menos uma alfa-olefina com o auxílio de um catalisador que compreende um óxido de crómio e um composto de titânio, que são associados com um suporte granular baseado em óxido refractário e que foi previamente activado por tratamento térmico.

São conhecidos processos de polimerização de etileno, por si só ou em conjunto com outras alfa-olefinas, em presença de um catalisador que compreende um composto de óxido de crómio associado com um suporte granular baseado em óxido refractário e que foi activado por um tratamento térmico. Estes catalisadores usados na polimerização de alfa-olefinas, e em particu-

Wifans

lar de etileno têm sido descritos em várias patentes tais como, por exemplo, nas Patentes Britânicas N^os. 790195 e 804.641.

É também sabido que tais catalisadores incluem, de preferência pelo menos um composto de crómio com um grau de valência igual a 6, numa quantidade tal que os referidos catalisadores compreendem pelo menos 0,5 % em peso de crómio. Descobriu-se, no entanto, que a polimerização de alfa-olefinas podem também ser realizada em boas condições mediante o uso de compostos de crómio de vários graus de valência em grande parte inferior a 6 sendo estes compostos obtidos, por exemplo, pela redução de compostos de crómio hexavalentes antes do início da polimerização e/ou durante a própria polimerização.

Sabe-se que estes catalisadores podem ser preparados através da deformação de um composto de crómio, tal como um óxido de crómio, ou um composto de crómio capaz de ser convertido em óxido de crómio por calcinação, num suporte granular baseado num óxido refractário, seguido por activação por tratamento térmico, a uma temperatura de pelo menos 250°C e não excedendo a temperatura à qual o suporte inicia a precipitação, de forma a que no fim do tratamento térmico o composto de crómio se encontre, pelo menos, parcialmente num estado hexavalente. Além disso, existem vários processos para modificação destes catalisadores, especialmente mediante incorporação de compostos de titânio ou de flúor.

São conhecidos, além disso, processos realizados em fase gasosa para a polimerização ou copolimerização de etileno em presença de tais catalisadores, especialmente sob uma pressão inferior a 5 MPa e especialmente num reactor de leito fluidizado, no qual o polímero sólido que se forma é mantido num estado fluidificado por meio de um fluxo contra-corrente que compreende uma mistura gasosa constituída essencialmente por etile-

4
Wifarras

no e opcionalmente por alfa-olefina a ser polimerizada. A mistura gasosa ao sair do reactor é geralmente arrefecida antes de ser reciclada para dentro do reactor, com a adição de uma quantidade complementar de etileno e opcionalmente de alfa-olefina correspondente à quantidade que é consumida. A velocidade de fluidificação no reactor de leito fluidificado deve ser suficiente elevada para assegurar a homogeneização do leito fluidizado e para remover de forma eficaz o calor libertado pela reacção de polimerização. O catalisador deve ser introduzido no reactor leito fluidizado de forma contínua e intermitente. A remoção do polímero produzido pode também ser realizada contínua ou intermitentemente. Deste modo, têm sido descritos vários processos realizados em fase gasosa para preparação de poliolefinas em presença de catalisadores à base de óxido de crómio em várias Patentes tais como, por exemplo, nas Patentes Britânicas N.ºs. 810 948 e N.º. 1 014 205 e nas Patentes Americanas n.ºs. 2 936 303, N.º. 3 002 963, N.º. 3 023 203 e N.º. 3 300 457.

De acordo com o pedido de patente Europeia N.º. 175 532 é também conhecido um processo para a polimerização ou copolimerização de etileno em fase gasosa com a ajuda de um catalisador que compreende um óxido de crómio e um composto de titânio, que são associados com um suporte baseado num óxido refractário e são activados por tratamento térmico, sendo este catalisador convertido numa forma pré-polimérica em suspensão antes do manuseamento.

De acordo com a Patente Americana N.º. 4 517 345 é também conhecido um processo para a polimerização ou copolimerização de etileno em suspensão num hidrocarboneto alifático líquido saturado, com a ajuda de um catalisador que compreende um óxido de crómio e um composto de etileno, que são associados com um suporte baseado num óxido refractário e são activados por aque-

V. F. A. S.

- cimento térmico, e em presença de um composto de organoalumí-
nico. No entanto, os polímeros ou copolímeros assim obtido pos-
suem propriedades relativamente medíocres, especialmente no
que se refere à resistência ao rachamento provocado pela pres-
são.

Foi agora descoberto que é possível produzir através de um
processo realizado em fase gasosa de polimerização de políme-
ros ou copolímeros de etileno que possuem, ao mesmo tempo,
teores extremamente baixos de resíduos catalisadores e uma
elevada resistência ao rachamento provocados por pressão. Mais
particularmente, a presente invenção refere-se a um processo
melhorado para a co-polimerização de etileno em fase gasosa
com a ajuda de um catalisador que compreende um óxido de cró-
mio e um composto de titânio, usado sob a forma de um pó seco
constituído por partículas que são isentas de pré-polímero.
A (co)polimerização deve, além disso, ser realizada em presen-
ça de um composto organometálico, escolhido de entre os compos-
tos de organoalumínio. A combinação da natureza deste catali-
sador e deste composto organometálico com as condições do seu
uso no processo de polimerização em fase gasosa resulta surpre-
endentemente na produção de um (co)polímero de etileno com um
elevado rendimento e com uma resistência aumentada ao racha-
mento provocado por pressão. Descobriu-se também surpreenden-
temente que o copolímero de etileno preparado de acordo com o
processo presente pode possuir uma dilatação fraca, quando é usa-
do numa máquina de extrusão para transformar o pó de (co)polí-
mero a em grânulos conglomerados ou em artigos acabados. O
aperfeiçoamento desta propriedade particular proporciona um
melhor controlo da produção dos artigos acabados e uma redu-
ção vantajosa do peso de cada um dos artigos acabados produzi-
dos.

- O objectivo da presente invenção consiste consequentemente,

Viola

num processo para a polimerização de etileno ou a copolimerização de etileno com pelo menos uma alfa-olefina que compreende entre 3 e 12 átomos de carbono, realizada em fase gasosa, num reactor de leito fluidizado e/ou agitado mecanicamente, com a ajuda de um catalisador que compreende um óxido de crómio e um composto de titânio, que foram associados com um suporte granular baseado num óxido refractário e são activados por tratamento térmico, possuindo este catalisador um teor de crómio e de titânio em peso compreendido no intervalo entre 0,05 % a 10 % e entre 0,5 % a 20 %, respectivamente, caracterizado pelo facto de o catalisador ser usado no reactor sob a forma de um pó seco constituído por partículas que estão isentas de prê-polímero, e pelo facto de a polimerização ou copolimerização ser realizada em presença de um composto de organoalumínio correspondendo à fórmula geral AlR_nX_{3-n} na qual R é um radical alquilo que compreende 1 a 10 átomos de carbono, x é um átomo de hidrogénio ou um radical alcoxi por exemplo, de 1 a 6 átomos de carbono e n é um número inteiro ou fraccionário que varia entre 1 e 3.

O catalisador usado, de acordo com a presente invenção, pode ser obtido de acordo com numerosos processos. Um dos processos preferidos consiste, numa primeira fase, na associação de um composto de crómio, tal como óxido de crómio, geralmente de fórmula C_rO_3 , ou um composto de crómio capaz de ser convertido em óxido de crómio por calcinação, tal como, por exemplo, um nitrato ou sulfato de crómio, um cromato de amónio, um carbonato de crómio, acetato ou acetilacetato ou um tert-butilcromato, como suporte granular baseado num óxido refractário tal como, por exemplo, sílica, alumina, óxido de zircónio, óxido de tório, óxido de titânio ou misturas ou coprecipitados de dois ou mais destes óxidos. Numa segunda fase, o catalisador é impregnado com um composto de titânio, tal como o tetraisopropóxido de titânio. São descritos compostos adequados e

7

processos de impregnação na Patente Francesa nº. 2 134 743. O catalisador assim impregnado é então submetido à denominada operação de activação, por tratamento térmico, a uma temperatura de, pelo menos, 250°C e não excedendo a temperatura à que o suporte granular inicia a precipitação; a temperatura do tratamento térmico está normalmente compreendida no intervalo entre cerca de 250°C e 1200°C, e de preferência, entre cerca de 350°C e 1000°C. O tratamento térmico é realizado sob uma atmosfera não redutora, de preferência sob uma atmosfera oxidante, que é normalmente constituída por uma mistura gasosa que compreende oxigénio tal como, por exemplo, ar. A duração do tratamento térmico pode variar entre 5 minutos a 24 horas, de preferência variará entre 30 minutos e 5 horas, de forma a que no fim deste tratamento os compostos de crómio se encontram pelo menos parcialmente no estado hexavalente.

Os cuportes granulares baseados no óxido refractário que são usados na preparação dos catalisadores, encontram-se normalmente sob a forma de partículas sólidas que podem possuir um diâmetro médio de massa compreendido no intervalo entre 20 a 300 microns, de preferência entre 40 a 200 microns. Os suportes granulares podem ser obtidos por meio de vários processos conhecidos, especialmente por precipitação de compostos de silício, tais como sílica, a partir de uma solução de um silicato de um metal alcalino ou por coprecipitação de um gel ou hidrogel de óxido refractário a partir de soluções que compreende, pelo menos, dois compostos escolhidos de entre os compostos de silício, titânio, zircónio, tório e alumínio. Tais processos são especificamente descritos nas Patentes Americanas Nºs. 4 053 436 e 4 101 722.

Um outro processo de preparação do catalisador consiste em primeiramente preparar um suporte de óxido de titânio e sílica por calcinação de um composto de titânio tal como o tetra-

Wifano

isopropóxido de titânio depositado em sílica, a uma temperatura compreendida no intervalo entre 500°C e 900°C, sob uma atmosfera de azoto ou de ar seco, e impregnar então o referido suporte, e submeter o produto obtido ao denominado processo de activação por tratamento térmico. É descrito um processo deste tipo, por exemplo, na Patente Americana nº. 3 879 362.

É também possível usar um catalisador obtido na primeira fase por coprecipitação dum gel ou hidrogel, tal como o acima definido, em presença dum composto de crómio e dum composto de titânio, de forma que se forma um cogel que compreende, por um lado, pelo menos, um óxido refractário, tal como sílica ou alumina e, por outro lado, um composto de crómio e um composto de titânio. Numa segunda fase o cogel é seco e é então submetido ao denominado processo de operação de activação por tratamento térmico.

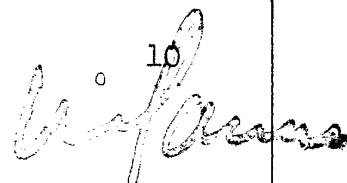
Um outro processo de preparação do catalisador é descrito na Patente Britânica nº. 1 391 771. Tal processo consiste em activar termicamente um catalisador suportado num óxido refractário tal como sílica, compreendendo um óxido de crómio, em presença de, por um lado, um tetraisopropóxido de titânio e, por outro lado, um composto de flúor tal como o hexafluortitanato de amónio, tetrafluorborato de amónio ou hexafluorsilicato de amónio.

O catalisador usado de acordo com a invenção inclui crómio num teor em peso que varia no intervalo entre cerca de 0,05 % e 20 %, de preferência entre 0,1 % a 3 %, titânio num teor em peso que varia no intervalo entre 0,5 % e 20 %, de preferência entre 1 % e 5 %, e opcionalmente fluor num teor em peso entre 0,05 % e 10 %, de preferência entre 0,5 % a 5 %. É importante que o catalisador seja introduzido no reactor de polimerização em fase gasosa sob a forma de pó consistindo em

W. J. ...

partículas isentas de pré-polímeros. O mesmo consiste em partículas que possuem um diâmetro médio em massa entre 20 e 300 microns, de preferência entre 40 e 200 microns. É preferível, além disso, que o catalisador não entre em contacto com qualquer hidrocarboneto líquido tal como alcanos ou aromáticos que são líquidos em condições normais de temperatura e pressão, por exemplo, n-hexano, n-heptano, benzeno ou tolueno, no intervalo de tempo entre o qual o catalisador foi termicamente activado e o tempo em que é introduzido no reactor de polimerização em fase gasosa. Recomenda-se também que se introduza o catalisador dentro do reactor de polimerização em fase gasosa, sob a forma de pó seco, transportado por uma corrente de gás, e não sob a forma de uma suspensão num hidrocarboneto líquido. A corrente gasosa que pode ser usada para introduzir o catalisador é, de preferência, um gás substancialmente inerte em relação ao catalisador, por exemplo, azoto, hidrogénio, alcano tendo de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metano, etano ou uma mistura destes gases.

De acordo com a presente invenção, a polimerização ou copolimerização de etileno em fase gasosa é realizada na presença de um composto organometálico escolhido de entre os compostos de organoalumínio correspondendo à fórmula geral AlR_nX_{3-n} , na qual o símbolo R é um radical alquilo com 1 a 10 átomos de carbono, de preferência com 1 a 8 átomos de carbono, especialmente 1 a 4 átomos de carbono, o símbolo X representa um átomo de hidrogénio ou um radical alcoxi que compreende entre 1 a 10 átomos de carbono e de preferência entre 1 a 6 átomos de carbono, e n é um número inteiro ou fraccionário compreendido entre 1 a 3, de preferência entre 2 e 3. O composto organometálico pode também ser uma mistura destes compostos de organoalumínio, em que cada grupo alquilo possua entre 1 a 10 átomos de carbono, de preferência entre 1 a 8, especialmente entre 1 a 4 átomos de carbono, por exemplo, trietilalumínio, tri-n-



-propilalumínio, tri-n-butilalumínio ou tri-isobutilalumínio.

O composto organometálico pode ser adicionado ao catalisador antes do último ser introduzido no reactor de polimerização em fase gasosa. Neste caso, a adição é, de preferência, realizada pondo o composto organometálico em contacto com o catalisador sob a forma dum pó seco. O composto organometálico é empregue sob a forma dum líquido puro ou duma solução num hidrocarboneto líquido, por exemplo, numa concentração superior a 5 %, de preferência 10 % ou mais em peso do composto organometálico, ou, de preferência, sob a forma gasosa. No último caso, o composto organometálico pode ser vantajosamente vaporizado antes de ser posto em contacto com o catalisador. Uma das melhores formas que é adequada para pôr o composto organometálico em contacto com o catalisador é o de realizar este contacto durante a introdução do catalisador no reactor de polimerização em fase gasosa, especialmente quando o catalisador é transportado na forma de pó seco numa corrente gasosa compreendendo o composto organometálico sob a forma dum vapor. A corrente gasosa pode compreender hidrogénio ou um gás inerte, tal como azoto ou um hidrocarboneto saturado conforme se descreveu acima.

O composto organometálico pode também ser introduzido directamente dentro do reactor de polimerização em fase gasosa. Neste caso pode ser usado sob a forma dum líquido puro ou duma solução num hidrocarboneto alifático saturado ou, de preferência, sob a forma de vapor.

O composto organometálico pode também ser vantajosamente usado combinando os dois processos acima descritos. Em particular pode ser parcialmente adicionado ao catalisador antes de ser introduzido no reactor e parcialmente introduzido no reactor separado do catalisador.

Wifama

- Seja qual fôr o processo usado para uso do composto organometálico, o último é, de preferência, usado numa quantidade tal que a proporção atômica de Al em relação ao crómio presente no reactor de polimerização em fase gasosa, não exceda 100 e sendo, de preferência entre 0,05 e 20, e mais particularmente, entre 0,2 e 4.

O contacto do catalisador com o etileno ou com a mistura de etileno e de, pelo menos, uma outra alfa-olefina, em condições de polimerização ou copolimerização em fase gasosa, especialmente num reactor compreendendo um leito fluidizado e/ou agitado mecanicamente, é conduzido usando técnicas conhecidas per se. Especificamente, num reactor de leito fluidizado, a mistura gasosa que compreende etileno e opcionalmente, pelo menos, uma outra alfa-olefina e ser polimerizada passa numa corrente a montante, através do leito, que compreende partículas do catalisador e polímero ou copolímero a ser formado. O etileno e opcionalmente a alfa-olefina são introduzidos no reactor de leito fluidizado a uma temperatura tal que a mistura reaccional fica a uma temperatura inferior à temperatura a que as partículas do polímero ou copolímero começam a precipitar e a formar aglomerados, de preferência abaixo de 115°C e, pelo menos, 50°C, particularmente entre 70°C ou 80°C e 95°C, para produzir copolímeros de etileno com uma densidade compreendida entre 0,91 e 0,94, especialmente entre 90°C ou 95°C e 110°C ou 115°C, para produzir homopolietileno ou copolímeros de etileno com densidade superior a 0,94 e inferior a 0,97. A velocidade de fluidização da mistura gasosa é, de preferência, relativamente elevada, a fim de assegurar uma boa homogeneização do leito fluidizado, sem se recorrer a meios mecânicos de homogeneização, a fim de remover de forma eficaz o calor libertado pela polimerização e aumentar o rendimento da polimerização. A velocidade de fluidização está normalmente compreendida entre aproximadamente 30cm/s e 120 cm/s de preferência,

12
Wifama

entre 40 e 100 cm/s e, mais especificamente, entre 50 cm/s e 80 cm/s. Ao passar através do leito fluidizado, apenas uma parte do etileno e da outra alfa-olefina opcional é polimerizada em contacto com as partículas de polímero e copolímero em crescimento. A fracção de etileno e da outra alfa-olefina opcional que não reagiu, deixa o leito fluidizado e passa através de um sistema de arrefecimento, destinado a remover o calor produzido durante a reacção, antes de ser reciclado para dentro do reactor de leito fluidizado por meio dum compressor.

A pressão total no reactor de polimerização em fase gasosa pode estar próxima da pressão atmosférica mas é, preferencialmente superior a fim de aumentar a taxa de polimerização. Pode variar no intervalo compreendido entre 0,5 e 5 MPa, especialmente entre 0,8 e 4 Mpa e, de preferência, entre 1,2 e 2,5 Mpa.

Com o objectivo de controlar e, especificamente, reduzir o peso molecular médio dos polímeros ou copolímeros que são produzidos, não só é possível aumentar a temperatura de polimerização, mas também aumentar a quantidade do composto organometálico introduzido na mistura reaccional.

A mistura gasosa pode também incluir um componente inerte numa quantidade tal que a proporção molar do componente inerte para o etileno e as outras alfa-olefinas opcionais varia entre 0 e 5, em especial entre 0,1 e 2 e, de preferência entre 1 e 2. O componente inerte pode ser escolhido de entre os gases, inertes, tais como azoto ou hidrocarbonetos inertes, particularmente hidrocarbonetos alifáticos saturados que contêm de 1 a 7 átomos de carbono, tais como metano, etano, propano, butano, pentano, isopentano e hexano, ou uma mistura destes hidrocarbonetos. Em particular, tal facto torna possível melhorar substancialmente a remoção do calor da reacção e modificar

Wifans

favoravelmente a cinética da polimerização.

Em adição ao etileno, a mistura gasosa pode compreender uma ou mais alfa-olefinas compreendendo, de preferência, entre 3 a 12 átomos de carbono, de preferência escolhido de entre propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno.

Descobriu-se surpreendentemente que quando durante o processo da polimerização da presente invenção a mistura gasosa compreende hidrogénio, o co-polímero assim obtido possui substancialmente um peso molecular médio substancialmente inalterado, mas possui uma dilatação fraca que é apreciavelmente reduzida. Parece que nas condições específicas da presente invenção, o hidrogénio actua como um agente de limitação ou transferência de cadeia apenas com cadeias do co-polímero que possuem um peso molecular especificamente elevado ou ultraelevado, por exemplo possuindo um peso molecular superior a $0,5 \times 10^6$ ou, de preferência, superior a 10^6 . Tal resultado parece ser independente da proporção molar de hidrogénio para etileno e a alfa-olefina opcional. O efeito benéfico sobre a dilatação é particularmente obtido quando a pressão parcial de hidrogénio na mistura gasosa está compreendida entre 0,15 e 1,5, de preferência entre 0,2 e 0,8 e especialmente entre 0,3 a 0,6 MPa, e de preferência, quando a temperatura de polimerização é relativamente elevada, por exemplo entre 70°C a 115°C, particularmente entre 80°C a 110°C. Este efeito deriva também do facto de catalisador ser usado sob a forma dum pó seco isento de pré-polímero, em combinação com um composto de organoalumínio.

De acordo com a invenção, a polimerização ou copolimerização é vantajosamente terminada quando o polímero ou copolímero contém de preferência menos do que 2×10^{-4} , por exemplo, 10^{-5} milimoles de crómio por grama. Em particular, é surpreendente descobrir que quando o catalisador é usado sob a forma não-pré-

14
Handwritten signature

-polimerizada, torna possível apresentar níveis de actividade extremamente elevados numa co-polimerização em fase gasosa.

É assim possível produzir, em condições industriais altamente satisfatórias e simplificadas, numerosos polímeros de etileno e copolímeros de etileno e de uma outra alfa-olefina, tais como polietilenos de elevada densidade com densidade superior a 0,940, por exemplo homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com outra alfa-olefina de preferência compreendendo entre 3 a 12 átomos de carbono, que possui um teor em peso de unidades derivadas de etileno superior ou igual a aproximadamente 97 %, ou polietilenos lineares de baixas densidade com uma densidade compreendida no intervalo entre 0,910 e 0,940, compreendendo um copolímero de etileno e uma ou mais outras alfa-olefinas de preferência, contendo de 3 a 12 átomos de carbono, com um teor em peso de unidade derivadas de etileno entre aproximadamente 80 e 97 %.

Os polímeros de etileno e os copolímeros de etileno com outra alfa-olefina, obtidos de acordo com a presente invenção, apresentam a vantagem de exhibir uma distribuição do peso molecular relativamente alargada. A última pode ser caracterizada usando a proporção peso - peso molecular médio, Mw, para o número - peso molecular médio, Mn, dos polímeros ou copolímeros, sendo estes medidas por cromatografia de permição a gel (GPC), sendo esta proporção normalmente superior a 6, por exemplo 6 a 20. Esta distribuição do peso molecular pode também ser caracterizada usando o parâmetro de fluxo, n, que é superior a 1,8 e normalmente superior a 2,0, por exemplo 2 a 3, sendo este parâmetro de fluxo calculado de acordo com a seguinte equação:

$$n = \log (MI_{21.6}/MI_{8.5}) / \log (21.6/8.5)$$

na qual MI21.6 e MI8.5 são os índices de fusão dos polímeros ou copolímeros, medidos a 190°C, sob uma carga de 21.6 kg (padrão ASTM D-1238-57 T, condição F) e 8.5 kg respectivamente.

Surpreendentemente, descobriu-se também que em virtude da combinação das naturezas particulares do catalisador e do composto organometálico usados, e das condições particulares do seu uso no reactor de polimerização em fase gasosa, os polímeros ou copolímeros de etileno assim obtidos exibem uma resistência a formação de fendas por tensão mecânica relativamente elevada. Quando medida de acordo com o padrão ASTM D-1693, esta é igual ou superior a 50 horas, por exemplo 50 a 100 horas, de preferência 60 horas no caso do homopolietileno com uma densidade igual a $0,950 \pm 0,001$ e um índice de fusão de 30 ± 5 g/10 minutos, medidos a 190°C sob uma carga 21.6 kg.

Medição da distribuição do peso molecular

A distribuição do peso molecular de um polímero ou copolímero é calculada de acordo com a proporção peso - peso molecular médio, M_w , para o número - peso molecular médio, M_n , do polímero ou copolímero, a partir de uma curva de distribuição de peso molecular obtida por meio de cromatografia de permeação de gel de "Waters 150°C" (R) Marca registrada (High Temperature Size Exclusion Chromatography), sendo as condições de operação as seguintes:

- Dissolvente: 1,2,4-triclorobenzeno
- velocidade do caudal do dissolvente: 1 ml/minuto
- três colunas de "Shodex" modelo (R) marca registrada "AT 80 MS"
- temperatura: 150°C

Wifama⁶

- concentração da amostra: 0,1 % em peso
- volume de injeção: 500 microlitros
- detecção por um número inteiro refractário com o cromatógrafo
- padronização com a ajuda de um polietileno de densidade elevada vendido pela BP Chemicals sob a marca registada "Rigidex 6070 EA" (R): $M_w = 65.000$ e $M_w/M_n = 4$. e um polietileno de elevada densidade que possui um M_w : 210.000 e $M_w/M_n = 17,5$

Os exemplos que se seguem não são limitativos e ilustram a invenção:

Exemplo 1

a) Preparação dum catalisador

120 kg de um catalisador não activado vendido sob a marca registada "EP30" (R) pela companhia Joseph Crosfield and Sons (Warrington, Reino Unido) compreendendo 1 % em peso de crómio sob a forma de um acetato de sódio trivalente, foram introduzidos num reactor de leito fluidizado aquecido a 93°C , através do qual se fez circular uma corrente de azoto seco em contracorrente. O reactor foi então aquecido a 232°C , a uma média de 66°C/h e foi mantido a esta temperatura durante 4 horas. No fim deste período foi introduzida no reactor uma mistura de titanato de isopropilo e de titanato de isobutilo vendida sob a marca registada "Tilcom BIP" (R) pela companhia "Titanium Intermediates Limited (Billingham, Grã Bretanha), numa quantidade total de 95 moles de titânio. O catalisador assim impregnado, foi mantido a 232°C durante 4 horas. A corrente de azo-

17
W. J. ...

- to no reactor foi depois substituída por uma corrente de ar seco e o catalisador foi aquecido sucessivamente até 550°C a uma média de 66°C, mantido a 550°C durante 5 horas, e foi então arrefecido para 232°C a uma média de 66°C/h. A corrente de ar seco foi então substituída por uma corrente de azoto seco e o catalisador foi arrefecido lentamente até atingir a temperatura ambiente 20°C.

Foram recuperados 90 kg de um catalisador activado, sob a forma dum pó contendo 3,8 % em peso de titânio e 1 % em peso de crómio, com um diâmetro médio em massa de 157 micra.

b) Polimerização de etileno em fase gasosa

Foram introduzidos 200 g de pó de polietileno anidro e inerte que possuía um diâmetro médio em massa de 500 micra, sob a forma duma carga de pó, sob atmosfera de azoto, dentro dum reactor de aço inoxidável de 2,6 litros equipado com um agitador rotativo helicoidal a 250 rpm e aquecido a 100°C, seguido por 0,194 milimoles de trietilalumínio (TEA). Após o tempo necessário para dispersar o (TEA) na carga de pó (aproximadamente 15 mn), foram introduzidos no reactor 0,2 g do catalisador previamente preparado sob a forma dum pó seco, seguindo-se a introdução de etileno até uma pressão de 1,5 MPa a ser obtida, seguindo-se a introdução duma taxa de caudal estável de etileno de 200 g/h, durante 2 horas. No fim deste período tinham sido produzidos 400 g de polietileno e foram separados por escolha a partir de 200 g da carga de pó inicialmente introduzida.

- Durante a polimerização descobriu-se que a actividade do catalisador tinha sido de 11,820 kg de polietileno por mmole de crómio, por hora e por MPa de etileno.

18
W. A. ...

- Além disso, o polietileno produzido durante a polimerização exibiu as seguintes características:

- índice de fusão, medido a 190°C sob uma carga de 8,5 kg (MI8,5): 3,8 g/10 mn.
- índice de fusão medido a 190°C, sob uma carga de 21,6 kg (MI21,6): 30 g / 10 mn.
- densidade: 0,950 g / cm³
- densidade em volume: 0,32 g / cm³
- diâmetro médio da partícula - massa: 900 micra
- resistência à formação de fendas por tensão mecânica (ASTM método D-1693): 60 horas.

Exemplo 2 (comparativo)

a) Pré-polimerização em suspensão

Foram introduzidos 7.000 litros de n-hexano, sob atmosfera de azoto, num reactor de ácido inoxidável de 30 m³, equipato com um agitador rotativo, funcionando a 140 rpm, e foram aquecidos a 75°C. Seguidamente introduziram-se 9,5 moles de TEA e 234 kg do catalisador preparado no Exemplo 1. O etileno foi então introduzido a uma velocidade de caudal de 300 kg por hora durante 8 horas. No final deste período a suspensão de pré-polímero assim obtida foi mantida a uma temperatura de 75°C, durante 30 mn, a fim de consumir tanto quanto possível o etileno que não reagiu. O reactor foi então desgaseificado e arrefecido para 60°C.

- Foram adicionados à suspensão de prépolímero, 12 m³ de n-he-

Wifama

xano, pré-aquecido a 60°C, foi mantido em agitação nestas condições durante 15 minutos, antes de se terem extraído desta solução 12 m³ da fase líquida. Esta operação foi repetida três vezes, e a suspensão de pré-polímero foi então arrefecida para a temperatura ambiente (20°C) e foram adicionadas 17 moles de TEA.

Após secagem sob azoto a 60°C, foram obtidas 2,3 toneladas de prépolímero, sob a forma de um pó consistindo em partículas com um diâmetro médio em massa de 255 micra e que compreendiam $1,94 \times 10^{-2}$ milimoles de crómio por grama e menos do que 0,5 % em peso do polímero solúvel em hexano a 60°C.

b) Polimerização de etileno em fase gasosa

A técnica aplicada foi exactamente a do Exemplo 1, excepto que se introduziram 2 g do pré-polímero previamente preparada sob a forma de pó seco, em vez de 0,2 g do catalisador. Ao fim de 2 horas de polimerização descobriu-se que a actividade do catalisador era de 4220 g de polietileno por milimole de crómio, por hora e por MPa de etileno.

Em comparação ao Exemplo 1, foi observada uma redução substancial da actividade do catalisador quando o último foi usado sob a forma de um pré-polímero.

Exemplo 3 (comparativo)

Polimerização de etileno em suspensão em isobutano

Foram introduzidos 0,2 g do catalisador preparado de acordo com o Exemplo 1 sob a forma dum pó seco num reactor de aço

V. J. P.

- inoxidável de 2,3 litros, equipado com um agitador a funcionar a 250 rpm e aquecido a 100°C, em seguida adicionaram-se 19 milimoles de TEA e 1 litro de isobutano. Introduziu-se o etileno no reactor até uma pressão de 4,1 MPa, e esta pressão foi mantida por alimentação de etileno, de forma contínua, durante 1 hora. No final deste período, o reactor foi arrefecido e desgaseificado. Foram recuperadas 430 g de polietileno com as seguintes características:

- MI 21,6 = 30 g / 10 minutos
- densidade = 0,950 g / cm³
- resistência à formação de fendas por tensão mecânica (ASTM método D-1693): 42 horas.

A actividade do catalisador foi de 5600 g de polietileno por milimole de crómio, por hora e por MPa de etileno. Descobriu-se que a actividade do catalisador foi duas vezes inferior à do Exemplo 1, e que a resistência à formação de fendas por resistência mecânica do polietileno foi inferior em comparação com a do polietileno obtido no Exemplo 1.

Exemplo 4 (comparativo)

Polimerização de etileno em fase gasosa

A técnica aplicada foi exactamente a do Exemplo 1 com excepção de que não se introduziu TEA no reactor.

Ao fim de 2 horas de polimerização, tinham sido produzidos 50 g de polietileno. A actividade do catalisador foi de 1480 g de polietileno por milimole de crómio, por hora e por MPa de

- etileno. Foi particularmente baixa em comparação com a obtida no Exemplo 1.

Exemplo 5

Polimerização de etileno em fase gasosa

A operação foi realizada a 108°C com a ajuda de um reactor de leito fluidizado de 3 m de diâmetro, tendo sido a fluidificação assegurada por uma mistura gasosa impelida a uma velocidade de 50 cm/s. A mistura gasosa consistia em etileno, azoto e hidrogénio, cujas pressões parciais foram as seguintes:

hidrogénio PP	:	0,6 MPa
etileno PP	:	0,5 MPa
azoto PP	:	0,706 MPa

Foram introduzidos no reactor 8 toneladas de polietileno anidro de elevada densidade, desgaseificado, sob a forma de pó e adicionaram-se 24 moles de trietilalumínio. Ao fim de 2 horas, foi introduzido no reactor o catalisador preparado no Exemplo 1 a uma velocidade de corrente de 0,5 kg / h e, ao fim de 5 horas, introduziu-se TEA a uma velocidade de corrente de 0,1 mol/h.

Nestas condições, foram produzidos, continuamente, 2,5 t/h de polietileno em pó que possuía as seguintes características:

- densidade : 0,953 g/cm³
- teor em crómio : 2 partes por milhão em peso. (ppm)
- MI21,6 = 26 g/10 minutos.
- massa - diâmetro médio das partículas = 1200 micra

- distribuição do peso molecular, $M_w/M_n = 15$.

Quando o polietileno em pó foi transformado para dentro de artigos acabados por meio de uma máquina de extrusão, a dilatação deste polietileno foi muito baixo.

Exemplo 6

a) Preparação dum catalisador

A preparação do catalisador foi realizada exactamente como é referido no Exemplo 1, com excepção de que a temperatura de activação, em vez de 550°C, foi de 815°C.

b) Polimerização do etileno em fase gasosa

Foram introduzidos 200 g de polietileno anidro em pó possuindo um diâmetro médio em massa das partículas de 500 micra como percentagem de pó, sob atmosfera de azoto, para dentro de um reactor de aço inoxidável de 2,6 litros equipado com um agitador helicoidal rodando a 250 rpm e aquecido a 100°C, adicionando-se em seguida 0,19 milimoles de TEA e depois por uma quantidade do catalisador preparado de acordo com o Exemplo 1, correspondendo a 0,038 milimoles de crómio, sob a forma dum pó seco. O hidrogénio foi introduzido dentro do reactor até ser atingido uma presença de 0,3 MPa, introduzindo-se em seguida etileno até se obter uma pressão total de 1,5 MPa, seguidos por uma velocidade de corrente estável de etileno de 200 g/h durante 2 horas. Ao fim deste período de tempo, tinha sido produzido polietileno com uma actividade de 14320 g de polietileno por milimole de crómio, por hora e por MPa de etileno. O polietileno em pó apresentava as seguintes caracterís-

— ticas:

- teor em crómio : 5 ppm
- MI_{21,6} = 25 g/10 minutos
- densidade em volume = 0,34 g/cm³
- massa - diâmetro médio de partículas = 1 000 micra.

Quando o pó de polietileno foi transformado em artigos acabados, usando para tal uma máquina de extrusão, a dilatação deste polietileno foi inferior à do polietileno obtido no Exemplo 1.

Exemplo 7 (comparativo)

Polimerização de etileno em fase gasosa

A operação foi realizada exactamente como no Exemplo 6, excepto que antes de introdução do catalisador no reactor, misturaram-se 15 g do catalisador e agitaram-se com 500 ml de n-hexano para formar uma pasta durante 18 horas a 20°C. Em seguida, o catalisador foi introduzido dentro do reactor sob a forma de uma mancha, numa quantidade correspondente a 0,038 milimoles de crómio, idêntica à usada no Exemplo 6.

O polietileno tinha sido produzido com uma actividade de 11200 g de polietileno por milimole de crómio por hora e por MPa de etileno, que tinha uma actividade substancialmente reduzida em comparação com a obtida no Exemplo 6.

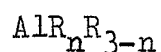
O pó de polietileno apresenta as seguintes características:

- teor em crómio = 7 ppm
- MI_{21,6} = 18 g/10 minutos

- densidade de volume: = $0,32 \text{ g/cm}^3$
- massa - diâmetro médio das partículas = 820 micra.

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo para a polimerização de etileno ou a copolimerização de etileno com pelo menos uma alfa-olefina contendo 3 a 12 átomos de carbono, realizada em fase gasosa num reactor contendo um leito fluidizado e/ou mecanicamente agitado, com o auxílio dum catalisador que compreende um óxido de crómio e um composto de titânio, que são associados com um suporte granular baseado em óxido refractário e que foi previamente activado por tratamento térmico, tendo teores de crómio e de titânio compreendidos entre 0,05 e 10 % em peso e entre 0,5 e 20% em peso, respectivamente, caracterizado pelo facto de se utilizar o catalisador no reactor sob a forma dum pó seco constituído por partículas isentas de pré-polímero e a polimerização ou copolimerização se efectuar na presença de um composto organometálico escolhido de composto de organo alumínio que correspondem à fórmula geral



na qual

R é um radical alquilo que contém 1 a 10 átomos de carbono,

X é um átomo de hidrogénio ou um radical alcoxi e

n é um número inteiro ou fraccionado compreendido entre 1 e 3.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se usar o composto organometálico numa quantidade tal que a proporção atómica de Al para o crómio presente no reactor em fase gasosa não ultrapassar 100 e preferivelmente estar compreendida entre 0,05 e 20.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se adicionar o composto organometálico ao catalisador antes de este ser introduzido no reactor de polimerização em fase gasosa.

4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se introduzir o composto organometálico no reactor de polimerização em fase gasosa separadamente do catalisador.

5ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o catalisador conter entre 0,1 e 3 % em peso de crómio e entre 1 e 5 % em peso de titânio.

6ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se escolher o composto organometálico de trietilalumínio, tri-n-propilalumínio, tri-n-butilalumínio e tri-isobutilalumínio.

7ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a polimerização ou a copolimerização se realizar com o auxílio duma mistura gasosa que contém etileno, hidrogé-

— nio e opcionalmente pelo menos uma alfa-olefina em C_3 a C_{12} , sob uma pressão total de 0,5 a 5 MPa e a uma temperatura de $70^{\circ}C$ a $115^{\circ}C$.

8ª. - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de a pressão parcial do hidrogénio na mistura gasosa estar compreendida entre 0,15 e 1,5 MPa.

9ª. - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de a mistura gasosa compreender um gás inerte.

10ª. - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de a temperatura estar compreendida entre $80^{\circ}C$ e $110^{\circ}C$, a pressão total estar compreendida entre 0,8 e 4 MPa e o hidrogénio se encontrar sob uma pressão parcial de 0,15 e 1,5 MPa na mistura gasosa.

Lisboa, 21 de Dezembro de 1990

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



Américo da Silva Carvalho
Agente Oficial de Propriedade Industrial
R. Castilho, 201-3. E.-1000 LISBOA
Telefs. 65 13 39 - 65 46 13