



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

**(11) PI 0815326-4 B1**



**(22) Data do Depósito: 21/08/2008**

**(45) Data de Concessão: 08/10/2019**

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR

**(51) Int.Cl.:** C08F 4/646; C08F 4/649; C08F 4/651.

**(30) Prioridade Unionista:** 24/08/2007 US 60/957,888.

**(73) Titular(es):** W.R GRACE & CO. - CONN.

**(72) Inventor(es):** LINFENG CHEN; JAN W.VAN EGMOND; RICHARD E. CAMPBELL.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2008073882 de 21/08/2008

**(87) Publicação PCT:** WO 2009/029487 de 05/03/2009

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 23/02/2010

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR Uma composição de catalisador para a polimerização de propileno é provida. A composição de catalisador inclui uma ou mais composições de pró-catalisador Ziegler-Natta tendo um ou mais compostos de metal de transição e um ou mais ésteres de doadores de elétrons internos de ácido dicarboxílico aromático, um ou mais cocatalisadores contendo alumínio e um agente de controle de seletividade (SCA). O SCA é uma mistura de um agente limitante de atividade e uma composição de silano. A composição de catalisador tem uma razão molar de alumínio para SCA total de 0,5:1 a 4:1. A razão de alumínio/SCA melhora a produtividade da polimerização e a taxa de produção de polímero. A composição de catalisador é autoextinguível.

## "COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR"

### Antecedentes

A presente divulgação se relaciona com composições estereosseletivas de catalisador Ziegler-Natta e reações de polimerização utilizando a composição de catalisador. Composições de catalisador Ziegler-Natta de polimerização de propileno são conhecidas na técnica. Tipicamente, estas composições incluem parcelas de metal de transição, tais como titânio, magnésio e parcelas de haletos em combinação com um doador de elétrons interno (referido como um pró-catalisador); um co-catalisador, usualmente um composto de organoalumínio; e um agente de controle de seletividade (SCA). É adicionalmente sabido utilizar um SCA que seja em uma mistura de dois ou mais componentes para modificar a atividade catalisadora e/ou ajustar propriedades do polímero. Problemática é a seleção de misturas de SCA adequadas uma vez que um componente SCA que é efetivo com relação a um parâmetro de processo ou produto é frequentemente prejudicial para um outro parâmetro de processo ou produto.

Por exemplo, os catalisadores Ziegler-Natta de terceira geração tipicamente contêm um benzoato como um doador interno e usam um éster de ácido benzóico (tal como p-etoxibenzoato de etila) como um componente SCA. Isto provê uma propriedade de autoextinção ao catalisador. Ésteres de ácido benzóico, entretanto, impõem um odor indesejável ao polímero formado. Este odor é prejudicial uma vez que ele limita o uso do polímero formado. Em adição, a atividade e estereosseletividade do catalisador para catalisadores Ziegler-Natta de terceira geração são baixas. Adicionalmente, quando SCAs baseados em ácido benzóico são usados com catalisadores de quarta geração que contêm um ftalato como um doador interno, a estereosseletividade do polímero gerado é muito baixa para aplicações práticas.

É desejável desenvolver uma composição de catalisador Ziegler-Natta com atividade melhorada e produtividade

melhorada do catalisador sem sacrificar a operabilidade. Também é desejada uma composição de catalisador que não transporte propriedades indesejáveis para o polímero resultante.

## 5 Sumário

A presente divulgação é dirigida a uma composição de catalisador com alta atividade catalítica que seja autoextinguível. A presente composição de catalisador produz um homopolímero de polipropileno com alta isotacticidade, ou um propileno contendo polímero e um ou mais comonômeros adicionais.

Em uma configuração, uma composição de catalisador é provida para a polimerização de propileno. A composição de catalisador inclui um ou mais pró-catalisadores Ziegler-Natta, um ou mais cocatalisadores, e um agente de controle de seletividade (SCA). O pró-catalisador Ziegler-Natta contém um ou mais compostos de metal de transição e um ou mais ésteres de doadores de elétrons internos de ácido dicarboxílico aromático. O cocatalisador é um ou mais compostos contendo alumínio. O SCA é uma mistura de um agente limitante de atividade (ALA) tal como um éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> e uma composição de silano. A composição de catalisador tem uma razão molar de alumínio para SCA total de 0,5:1 a 4:1. Em uma configuração, a razão molar de alumínio para SCA total é de 1:1 a 3:1 ou 2,5:1.

Em uma configuração, a composição de catalisador tem uma razão molar de alumínio para SCA total de 0,5:1 a 50:1 quando o ALA é um (poli)(alquilenoglicol)éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>. A razão molar de alumínio para SCA total pode ser de 0,75:1 a 30:1 ou 1:1 a 20:1. A composição de catalisador é autoextinguível.

Em uma configuração, o polímero formado a partir da composição de catalisador não tem odor. Composições adequadas para uso no SCA que produzem um polímero sem odor incluem ésteres de ácido alifático C<sub>30</sub>, ésteres de ácido alifático C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, alquil ésteres alifáticos C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> de

ácidos alifáticos C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, (poli)(alquilenol glicol) mono- ou di-ésteres de ácidos alifáticos C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, e compostos poliéter que contêm 2 ou mais ligações éter.

Em uma configuração, o éster alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> pode ser  
5 miristato de isopropila, sebacato de di-n-butila, um mono- ou di-miristato de (poli)(alquilenol glicol), e combinações dos mesmos. Em uma configuração adicional, a composição de silano é dicitlopentildimetoxissilano, metilciclohexildimetoxissilano, ou n-propiltrimetoxissilano.  
10

Em uma configuração, a composição de silano é uma mistura de um ou mais alcoxisilanos. A composição de silano pode ser uma mistura homogênea de dimetildimetoxissilano com dicitlopentildimetoxissilano,  
15 metilciclohexildimetoxissilano, e/ou n-propiltrimetoxissilano. Em uma outra configuração, a composição de silano pode ser uma mistura homogênea de dicitlopentildimetoxissilano com metilciclohexildietoxissilano, n-propiltriétoxissilano,  
20 tetrametoxissilano, tetraétoxissilano, di-n-butildimetoxissilano, e/ou diisobutildietoxissilano.

Em uma configuração, o SCA inclui 60-97 mols por cento do éster alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> e 3-40 mols por cento de composição de silano. Em adição, a razão molar de alumínio para  
25 éster de alquila de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> pode ser de 5,3 a 0,5:1. A razão molar de alumínio para a composição de silano pode ser de 120:1 a 1,25:1.

Em uma configuração, a composição de catalisador contém miristato de isopropila e dicitlopentildimetoxissilano. Em  
30 uma configuração adicional, a composição de catalisador contém sebacato de di-n-butila e dicitlopentildimetoxissilano.

A presente divulgação também provê uma outra composição de catalisador. A composição de catalisador pode ser  
35 usada para a polimerização de propileno e inclui uma ou mais composições de pró-catalisador Ziegler-Natta contendo um ou mais compostos de metal de transição e um

ou mais ésteres de doadores de elétrons internos de ácido dicarboxílico aromático. Um ou mais cocatalisadores contendo alumínio e um agente de controle de seletividade (SCA) estão presentes na composição de catalisador. O SCA é uma mistura de uma composição de não éster e uma composição de silano. A razão molar de alumínio para SCA total é de 0,5:1 a 4:1.

A composição de não éster pode ser um composto poliéter que inclua composto dialquil éter. Por exemplo, a composição de não éster pode ser 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano ou material de poli(alquilenol glicol).

Em uma configuração o SCA também pode incluir um agente limitante de atividade.

A presente divulgação provê uma outra composição de catalisador. A composição de catalisador pode ser usada para a polimerização de propileno e inclui uma ou mais composições de pró-catalisador Ziegler-Natta. A composição de pró-catalisador Ziegler-Natta contém um ou mais compostos de metal de transição e um ou mais ésteres de doadores de elétrons internos de ácido dicarboxílico aromático. Um ou mais cocatalisadores contendo alumínio e um agente de controle de seletividade (SCA) são incluídos na composição de catalisador. O SCA inclui uma composição de alcoxisilano que é um primeiro alcoxisilano e um segundo alcoxisilano e um ALA.

Em uma configuração, o primeiro alcoxisilano é dimetildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, ou bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano. O segundo alcoxisilano é metilciclohexildimetoxisilano, tetraetoxisilano, e/ou n-propiltriétoxisilano. Qualquer um ou mais primeiros alcoxisilanos podem ser misturados com qualquer um ou mais segundos alcoxisilanos para formar o SCA.

Em uma configuração, o primeiro alcoxisilano é dimetildimetoxisilano. O segundo composto de alcoxisilano é dicitlopentildimetoxisilano,

metilciclohexildimetoxisilano, e/ou n-propiltrimetoxisilano.

Em uma configuração, o SCA inclui um agente limitante de atividade. A razão molar de alumínio para SCA total é de 5 0,5:1 a 4:1.

A presente divulgação provê um processo de polimerização. O processo de polimerização inclui introduzir propileno e uma composição de catalisador em um reator de polimerização. A composição de catalisador é composta de 10 uma composição de pró-catalisador Ziegler-Natta, que contém um doador de elétrons interno de éster de ácido dicarboxílico aromático, um cocatalisador contendo alumínio, e um agente de controle de seletividade (SCA). O SCA é uma mistura de um agente limitante de atividade 15 (ALA) e uma composição de silano. O processo inclui adicionalmente manter uma razão de alumínio para SCA total de 0,5:1 a 4:1.

Em uma configuração, o ALA é um éster de alquila de ácido alifático  $C_4-C_{30}$ , um diéter, ou poli(alquilenol)éster de ácido alifático  $C_4-C_{30}$  e a razão de 20 alumínio para SCA total é 0,5:1 a 50:1.

Em uma configuração, o processo de polimerização inclui introduzir no reator um SCA que seja uma mistura de um éster de ácido alifático  $C_4-C_{30}$  e uma composição de 25 silano.

Em uma configuração, o processo de polimerização inclui introduzir no reator um SCA que seja uma mistura de uma composição de não éster e uma composição de silano.

Em uma configuração, o processo de polimerização inclui 30 introduzir no reator um SCA que seja uma mistura de um primeiro alcoxissilano, um segundo alcoxissilano, e um agente limitante de atividade.

Em uma configuração, o processo de polimerização inclui 35 manter uma razão de alumínio para titânio de cerca de 45:1. O processo pode vincular a autoextinção, com a composição de catalisador, do processo de polimerização quando o reator de polimerização tiver uma temperatura

maior que 100°C.

Em uma configuração, o polímero contendo propileno tem um teor de solúveis em xileno de cerca de 0,5% a cerca de 6,0% em peso.

- 5 A presente divulgação provê um outro processo de polimerização. Em uma configuração, o processo de polimerização inclui reagir um gás compreendendo propileno e uma composição de catalisador em um reator de polimerização. A composição de catalisador é composta de
- 10 uma composição de pró-catalisador, um doador de elétrons interno, um cocatalisador contendo alumínio, e um agente de controle de seletividade (SCA). O SCA é uma mistura de um agente limitante de atividade e uma composição de alcoxisilano e pode ser qualquer dos SCAs descritos aqui.
- 15 O processo inclui adicionalmente formar um leito fluidizado de partículas poliméricas. O leito fluidizado tem uma densidade aparente. O método inclui reduzir uma pressão parcial do propileno para aumentar a densidade aparente do leito fluidizado sem incrustação do reator.
- 20 Em uma configuração, o processo inclui manter, ajustar, ou de outra forma controlar a razão de alumínio para SCA total de 0,5:1 a 4:1. A composição de catalisador autoextingue o processo de polimerização quando a temperatura do leito fluidizado for maior que cerca de
- 25 100°C.

Em uma configuração, o processo inclui aumentar uma densidade aparente do leito fluidizado. Um aumento na densidade aparente fluidizada aumenta o tempo de residência da composição de catalisador no reator. Isto

30 também resulta em uma redução na quantidade de propileno usado como material inicial. Em outras palavras, menos propileno é requerido para manter a mesma taxa de produção.

Em uma configuração, o processo inclui introduzir o gás

35 no reator com uma temperatura de ponto de orvalho de 1°C a 10°C menor que a temperatura do leito fluidizado e reduzir uma quantidade de propileno líquido presente no

reator.

Em uma configuração, o polímero contendo propileno tem um teor de solúveis em xileno menor que cerca de 6% em peso ou de 0,5% a 6% em peso. O polímero contendo propileno  
5 também pode conter menos que 3 ppm, ou menos que 1 ppm, de titânio residual.

A presente divulgação também provê um outro processo de polimerização. O processo de polimerização inclui introduzir um gás de propileno, um gás de etileno, e uma  
10 composição de catalisador em um reator de polimerização. A composição de catalisador é composta de uma composição de pró-catalisador Ziegler-Natta, um doador de elétrons interno de éster de ácido dicarboxílico aromático, um cocatalisador contendo alumínio, e um agente de controle  
15 de seletividade (SCA). O SCA é uma mistura de um agente limitante de atividade e uma composição de silano. O processo inclui manter uma razão de alumínio para SCA total de 0,5:1 a 4:1 e formar um copolímero de propileno e etileno. O copolímero randômico de propileno e etileno  
20 pode ter um teor de etileno maior que cerca de 4% em peso.

Em uma configuração, o agente limitante de atividade é um alquil éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, um diéter, um poli(alquilenoglicol)éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, e o  
25 processo inclui manter a razão de alumínio para SCA total de 0,5:1 a 50:1.

Em uma configuração, o processo inclui formar partículas esféricas do copolímero de propileno e etileno. O processo pode incluir adicionalmente eliminar ou evitar a  
30 formação de partículas de copolímero randômico de propileno-etileno com uma morfologia de "pipoca" ou irregular.

Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma composição de catalisador melhorada.

35 Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma composição de catalisador autoextinguível.

Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de um

processo de polimerização com incrustação reduzida do reator e aglomeração reduzida de polímero.

Uma vantagem da presente divulgação é a produção de um polímero contendo propileno sem odor.

5 Uma vantagem da presente divulgação é a provisão de uma composição de catalisador que permite um aumento na densidade aparente do leito fluidizado sem risco de incrustação do reator.

10 Uma vantagem da presente divulgação é um processo de polimerização com produtividade melhorada, uma taxa de produção melhorada, e boa operabilidade através do controle da razão de alumínio para SCA total da composição de catalisador.

#### Descrição resumida dos desenhos

15 A figura 1 é um gráfico de atividade relativa vs. temperatura para uma composição de catalisador da presente divulgação;

A figura 2 é um gráfico de atividade relativa vs. temperatura para uma composição de catalisador da presente divulgação;

20 A figura 3 é um gráfico de atividade relativa vs. temperatura para uma composição de catalisador da presente divulgação;

A figura 4 é um gráfico de atividade relativa vs. temperatura para uma composição de catalisador da presente divulgação;

25 A figura 5 é um gráfico de atividade relativa vs. temperatura para uma composição de catalisador da presente divulgação;

30 A figura 6 é um gráfico de atividade relativa vs. temperatura para uma composição de catalisador da presente divulgação;

A figura 7 é um gráfico de atividade relativa vs. temperatura para uma composição de catalisador da presente divulgação;

35 A figura 8 é um gráfico de atividade relativa vs. temperatura para uma composição de catalisador da

presente divulgação;

A figura 9 é um gráfico de atividade relativa vs. temperatura para uma composição de catalisador da presente divulgação; e

5 A figura 10 é um gráfico de atividade relativa vs. temperatura para uma composição de catalisador da presente divulgação.

#### Descrição detalhada

10 Qualquer faixa numérica citada aqui inclui todos os valores a partir de o valor mais baixo e o valor mais alto, em incrementos de uma unidade, provido que exista uma separação de pelo menos duas unidades entre qualquer valor mais baixo e qualquer valor mais alto. Como um exemplo, se estiver registrado que uma propriedade

15 composicional, física ou outra, tal como, por exemplo, peso molecular, índice de fundido, etc., é de 100 a 1.000, é intencionado que todos os valores individuais, tais como 100, 101, 102, etc., e subfaixas, tais como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., estejam expressamente

20 enumerados nesta especificação. Para faixas contendo valores que são menores que um, ou contendo números fracionários maiores que um (p.ex., 1,1, 1,5, etc.), uma unidade é considerada a ser 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1, como apropriado. Para faixas contendo números de dígito

25 simples menores que dez (p.ex., 1 a 5), uma unidade é tipicamente considerada a ser 1. Estes são somente exemplos do que é especificamente pretendido, e todas as possíveis combinações de valores numéricos entre o valor mais baixo e o valor mais alto enumerados, devem ser

30 consideradas a estarem expressamente registradas neste pedido de patente. Faixas numéricas foram citadas, como discutido aqui, em referência a densidade, porcentagem em peso de componente, tg delta, pesos moleculares e outras propriedades.

35 O termo "composição", como usado aqui, inclui uma mistura de materiais que compreendem a composição, bem como produtos da reação e produtos da decomposição formados a

partir dos materiais da composição.

O termo "polímero", como usado aqui, se refere a um composto polimérico preparado polimerizando monômeros, sejam iguais ou de um tipo diferente. O termo genérico polímero, portanto, abrange o termo homopolímero, usualmente empregado para se referir a polímeros preparados a partir de somente um tipo de monômero, e o termo interpolímero como definido aqui a seguir.

Como discutido acima, o termo "interpolímero", como usado aqui, se refere a polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico interpolímero portanto inclui copolímeros, usualmente empregados para se referir a polímeros preparados a partir de dois tipos diferentes de monômeros, e polímeros preparados a partir de mais que dois tipos diferentes de monômeros.

Os termos "mistura" ou "mistura polimérica", significam uma composição de dois ou mais polímeros. Tal mistura pode ou não ser miscível. Tal mistura pode ou não ter fases separadas. Tal mistura pode ou não conter uma ou mais configurações de domínio, como determinadas a partir de espectroscopia de elétrons por transmissão.

A presente composição de catalisador contém uma composição de pró-catalisador Ziegler-Natta, um cocatalisador, e um agente de controle de seletividade (SCA), cada um dos quais será discutido em detalhes abaixo. Qualquer pró-catalisador Ziegler-Natta convencional pode ser usado na presente composição de catalisador como é comumente sabido na técnica. Em uma configuração, a composição de pró-catalisador Ziegler-Natta contém um composto de metal de transição e um composto de metal do Grupo 2. O composto de metal de transição pode ser um complexo sólido derivado de um composto de metal de transição, por exemplo, hidrocarbilóxidos, hidrocarbilas, haletos ou mistura dos mesmos de titânio, de zircônio, de cromo ou de vanádio. O composto de metal de transição tem uma fórmula geral

$TrX_x$  onde Tr é o metal de transição, X é um halogênio ou um grupo hidrocarboxila ou hidrocarbila  $C_1-C_{10}$ , e x é o número de tais grupos X no composto em combinação com um composto de metal do Grupo 2. Tr pode ser um metal do Grupo 4, 5 ou 6. Em uma configuração, Tr é um metal do Grupo 4, tal como titânio. X pode ser cloreto, brometo, alcóxido ou fenóxido  $C_{1-4}$ , ou uma mistura dos mesmos. Em uma configuração, X é cloreto.

Exemplos não limitantes de compostos de metal de transição adequados que podem ser usados para formar a composição de pró-catalisador Ziegler-Natta são  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $TiCl_3$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Zr(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Br$ ,  $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_6H_5)_2Cl_2$ ,  $Zr(OC_2H_5)_2Cl_2$ , e  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ . Misturas de tais compostos de metal de transição também podem ser usadas. Nenhuma restrição sobre o número de compostos de metal de transição é feita desde que pelo menos um composto de metal de transição esteja presente. Em uma configuração, o composto de metal de transição é um composto de titânio.

Exemplos não limitantes de compostos de metal do Grupo 2 adequados incluem haletos de magnésio, dialcoximagnésios, haletos de alcoximagnésio, oxihaleto de magnésio, dialquilmagnésios, óxido de magnésio, hidróxido de magnésio, e carboxilatos de magnésio. Em uma configuração, o composto de metal de transição é dicloreto de magnésio.

Em uma configuração adicional, a composição de pró-catalisador Ziegler-Natta é uma mistura de parcelas de titânio suportadas em ou de outra forma derivadas de compostos de magnésio. Os compostos de magnésio adequados incluem cloreto de magnésio anidro, adutos de cloreto de magnésio, dialcóxidos ou arilóxidos de magnésio, ou dialcóxidos ou arilóxidos de magnésio carboxilados. Em uma configuração, o composto de magnésio é um dialcóxido ( $C_{1-4}$ ) de magnésio, tal como dietoximagnésio.

Exemplos não limitantes de parcelas de titânio adequadas incluem alcóxidos de titânio, arilóxidos de titânio, e/ou

haletos de titânio. Os compostos usados para preparar a composição de pró-catalisador Ziegler-Natta incluem um ou mais dialcóxidos ( $C_{1-4}$ ) de magnésio, di-haletos de magnésio, alcoxi-haletos de magnésio, ou misturas dos mesmos e um ou mais tetra-alcóxidos ( $C_{1-4}$ ) de titânio, tetra-haletos de titânio, alcóxi-haletos ( $C_{1-4}$ ) de titânio, ou misturas dos mesmos.

Uma composição de precursor pode ser usada para preparar a composição de pró-catalisador Ziegler-Natta como é comumente sabido na técnica. A composição de precursor pode ser preparada pela cloração dos compostos de magnésio, compostos de titânio, misturados anteriores ou misturas dos mesmos, e pode envolver o uso de um ou mais compostos, referidos como "agentes de corte" que auxiliem a formar ou solubilizar composições específicas via uma metátese de sólido/sólido. Exemplos não limitantes de agentes de corte adequados incluem boratos de triálquila, especialmente borato de trietila, compostos fenólicos, especialmente cresol, e silanos.

Em uma configuração, a composição de precursor é um composto de magnésio/titânio misturados da fórmula  $Mg_dTi(OR_e)_fX_g$  onde  $R_e$  é um radical hidrocarboneto alifático ou aromático tendo 1 a 14 átomos de carbono ou  $COR'$  onde  $R'$  é um radical hidrocarboneto alifático ou aromático tendo 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo  $OR_3$  é igual ou diferente;  $X$  é independentemente cloro, bromo ou iodo;  $d$  é 0,5 a 56, ou 2-4; ou 3;  $f$  é 2-116, ou 5-15; e  $g$  é 0,5-116, ou 1-3, ou  $w$ . O precursor pode ser preparado por precipitação controlada através da remoção de um álcool da mistura da reação usado em sua preparação. Em uma configuração, o meio de reação compreende uma mistura de um líquido aromático, especialmente um composto aromático clorado, tal como clorobenzeno, com um alanol, especialmente etanol, em um agente clorante inorgânico. Agentes clorantes inorgânicos adequados incluem derivados de cloro de silício, alumínio e titânio, tais como tetracloreto de titânio ou

triclureto de titânio, e tetraclureto de titânio em particular. Os agentes clorantes levam à cloração parcial que resulta em um precursor contendo um nível relativamente alto de componente(s) alcóxi. A remoção do  
5 alanol da solução usada na cloração, resulta na precipitação do precursor sólido, tendo uma morfologia e área superficial adequadas. O precursor foi separado do meio da reação. Além disso, o precursor resultante tem tamanho de partículas particularmente uniforme e  
10 resistente a esboroamento bem como degradação do pró-catalisador resultante. Em uma configuração, a composição do precursor é  $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$ .

O precursor é a seguir convertido para um pró-catalisador sólido por reação adicional (halogenação) com um composto  
15 de haleto inorgânico, preferivelmente um composto de haleto de titânio, e a incorporação de um doador de elétrons interno. Se ainda não incorporado no precursor em quantidade suficiente, o doador de elétrons pode ser adicionado separadamente antes, durante ou após a  
20 halogenação. Este procedimento pode ser repetido uma ou mais vezes, opcionalmente na presença de aditivos ou adjuvantes adicionais, e o produto sólido final lavado com um solvente alifático. Qualquer método para produzir, recuperar e armazenar o pró-catalisador sólido é adequado  
25 para uso na presente divulgação.

Um método adequado para a halogenação do precursor é reagir o precursor a uma temperatura elevada com um haleto de titânio tetravalente, opcionalmente na presença de um diluente de hidrocarboneto ou de  
30 halohidrocarboneto. O haleto de titânio preferido é tetraclureto de titânio. O solvente de hidrocarboneto ou halohidrocarboneto opcional empregado na produção de pró-catalisador de polimerização de olefina preferivelmente contém até 12 átomos de carbono inclusive, ou até 9  
35 átomos de carbono inclusive. Os hidrocarbonetos exemplares incluem pentano, octano, benzeno, tolueno, xileno, alquilbenzenos, e decahidronaftaleno.

Halohidrocarbonetos alifáticos exemplares incluem cloreto de metileno, brometo de metileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, 1,2-dibromoetano, 1,1,2-tricloroetano, triclorociclohexano, diclorofluorometano e tetraclorooctano. Os halohidrocarbonetos aromáticos exemplares incluem clorobenzeno, bromobenzeno, diclorobenzenos e clorotoluenos. O hidrocarboneto alifático pode ser um composto contendo pelo menos dois substituintes cloreto tais como tetracloreto de carbono ou 1,1,2-tricloroetano. O halohidrocarboneto aromático pode ser clorobenzeno ou o-clorotolueno.

A halogenação pode ser repetida uma ou mais vezes, opcionalmente acompanhada por lavagem com um líquido inerte tal com um hidrocarboneto ou halohidrocarboneto alifático ou aromático entre as halogenações e seguindo a halogenação. Adicionalmente opcionalmente uma ou mais extrações envolvendo contatar com um diluente líquido inerte, especialmente um hidrocarboneto alifático ou aromático, ou halohidrocarboneto alifático ou aromático, especialmente a uma temperatura elevada maior que 100°C, ou maior que 110°C, podem ser empregadas para remover espécies instáveis, especialmente  $TiCl_4$ .

Em uma configuração, a composição de pró-catalisador Ziegler-Natta inclui um componente catalisador sólido obtido por (i) suspender um dialcóxi magnésio em um hidrocarboneto ou halohidrocarboneto aromático que está líquido a temperaturas normais, (ii) contatar o dialcóxi magnésio com um haleto de titânio e adicionalmente (iii) contatar a composição resultante uma segunda vez com o haleto de titânio, e contatar o dialcóxi magnésio com um diéster de um ácido dicarboxílico aromático em algum ponto durante o tratamento com o haleto de titânio em (ii).

Em uma configuração, a composição de pró-catalisador Ziegler-Natta inclui um componente catalisador sólido obtido por (i) suspender um material precursor da fórmula  $Mg_4Ti(OR_e)_fX_g$  (como descrito anteriormente) em um

hidrocarboneto ou halohidrocarboneto aromático que esteja líquido a temperaturas normais, (ii) contatar o precursor com um haleto de titânio e adicionalmente (iii) contatar a composição resultante uma segunda vez com o haleto de titânio, e contatar o precursor com um diéster de um ácido dicarboxílico aromático em algum ponto durante o tratamento com o haleto de titânio em (ii).

5 A composição de pró-catalisador inclui um doador de elétrons interno. O doador de elétrons interno provê controle de tacticidade e dimensionamento do cristalito do catalisador. Exemplos não limitantes de doadores de elétrons internos adequados incluem ésteres de ácido dicarboxílico aromático, haletos ou anidridos ou derivados (poli)alquil éter dos mesmos, especialmente 10 ésteres de dialquila  $C_{1-4}$  de ácido ftálico ou tereftálico, dicloreto de ftaloila, anidrido ftálico, e (poli)alquil éter  $C_{1-4}$  derivados dos mesmos. Em uma configuração, o doador de elétrons interno é ftalato de diisobutila ou ftalato de di-n-butila.

20 A composição de pró-catalisador Ziegler-Natta também pode incluir um material suporte inerte. O suporte pode ser um sólido inerte que não altere adversamente a performance catalítica do composto de metal de transição. Exemplos incluem óxidos metálicos, tais como alumina, e óxidos de metalóides, tais como sílica.

O cocatalisador para uso com a composição de pró-catalisador Ziegler-Natta é uma composição contendo alumínio. Exemplos não limitantes de composições adequadas contendo alumínio incluem compostos de 30 organoalumínio, tais como compostos de trialquilalumínio, de hidreto de dialquilalumínio, de di-hidreto de alquilalumínio, de haleto de dialquilalumínio, de haleto de alquilalumínio, de alcóxido de dialquilalumínio, e dialcóxido de alquilalumínio contendo 1-10, ou 1-6 átomos de carbono em cada grupo alquila ou alcóxido. Em uma 35 configuração, o cocatalisador é um composto de trialquilalumínio  $C_{1-4}$ , tal como trietilalumínio (TEA). A

razão molar de alumínio para titânio é de 35:1 a 50:1. Em uma configuração, a razão molar de alumínio para titânio é 45:1.

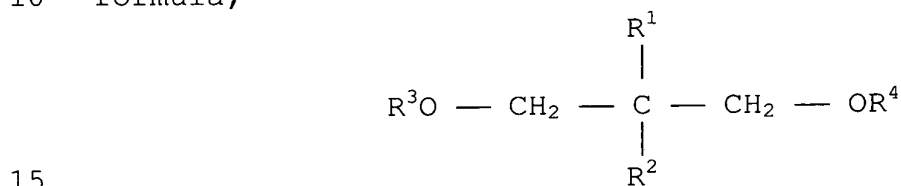
A composição de catalisador inclui um agente de controle de seletividade (SCA). O SCA é uma mistura de (i) um ou mais agentes limitantes de atividade (ALA) e/ou (ii) uma ou mais composições de silano. Em uma configuração, o ALA é um éster alifático. O éster alifático pode ser um éster de ácido alifático  $C_4-C_{30}$ , pode ser um mono- ou poli- (duas vezes ou mais) éster, pode ter cadeia reta ou ramificada, pode ser saturado ou insaturado, e qualquer combinação dos mesmos. O éster de ácido alifático  $C_4-C_{30}$  também pode ser substituído com um ou mais substituintes contendo heteroátomos do Grupo 14, 15 ou 16. Exemplos não limitantes de ésteres de ácido alifático  $C_4-C_{30}$  adequados incluem alquil ésteres  $C_{1-20}$  de ácidos monocarboxílicos  $C_4-C_{30}$  alifáticos, alquil ésteres  $C_{1-20}$  de ácidos monocarboxílicos  $C_{8-20}$  alifáticos, mono- e diéteres de alila  $C_{1-4}$  de ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos  $C_{4-20}$  alifáticos, alquil ésteres  $C_{1-4}$  de ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos  $C_{8-20}$  alifáticos, e derivados de mono- ou policarboxilato de alquila  $C_{4-20}$  de (poli)glicóis  $C_{2-100}$  ou (poli)glicol éteres  $C_{2-100}$ . Em uma configuração adicional, o éster de ácido alifático  $C_4-C_{30}$  pode ser miristato de isopropila, sebacato de di-n-butila, mono- ou diacetatos de (poli)(alquileno glicol), mono- ou dimiristatos de (poli)(alquileno glicol), mono- ou dilauratos de (poli)(alquileno glicol), mono- ou dioleatos de (poli)(alquileno glicol), tri(acetato) de glicerila, gliceril triéster de ácidos carboxílicos alifáticos, e misturas dos mesmos. Em uma configuração adicional, o éster alifático  $C_4-C_{30}$  é miristato de isopropila ou sebacato de di-n-butila.

Em uma configuração o ALA é uma composição de não éster. Como usado aqui, uma "composição de não éster" é um átomo, molécula, ou composto que é livre de um grupo com

funcionalidade de éster. Em outras palavras, "a composição de não éster" não contém o seguinte grupo funcional:



Em uma configuração, a composição de não éster pode ser um composto dialquil diéter ou um composto amina. O composto dialquil diéter é representado pela seguinte fórmula,



onde  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^4$  são independentemente de cada outro um grupo alquila, arila ou aralquila tendo até 20 átomos de carbono, que pode opcionalmente conter um heteroátomo do grupo 14, 15, 16, ou 17, com a ressalva que  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  possam ser um átomo de hidrogênio. Exemplos não limitantes de compostos dialquil éter adequados incluem dimetil éter, dietil éter, dibutil éter, metil etil éter, metil butil éter, metil ciclohexil éter, 2,2-dimetil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-etil-2-n-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dimetil-1,3-dietoxipropano, 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-n-propil-2-ciclohexil-1,3-dietoxipropano, e 9,9-bis(metoximetil)fluoreno. Em uma configuração adicional, o composto dialquil éter é 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano.

Em uma configuração, a composição de não éster é um composto amina. Exemplos não limitantes de compostos amina adequados incluem piperidinas substituídas em 2,6 tal como 2,6-dimetilpiperidina e 2,2,6,6-

tetrametilpiperidina e piperidinas substituídas em 2,5. Em uma configuração adicional, o composto piperidina é 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

Para o ALA que contenha mais que um grupo carboxilato, todos os grupos carboxilatos são considerados componentes efetivos. Por exemplo, uma molécula de sebacato que contenha dois grupos funcionais carboxilato é considerada a ter duas moléculas funcionais efetivas.

O SCA inclui uma composição de silano. A composição de silano pode incluir um ou mais alcoxisilanos tendo a fórmula geral:  $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$  (I) onde R independentemente em cada ocorrência é hidrogênio ou um grupo hidrocarbila ou amino substituído opcionalmente com um ou mais substituintes contendo um ou mais heteroátomos do Grupo 14, 15, 16, ou 17, R contém até 20 átomos não contando hidrogênio e halogênio, R' é um grupo alquila  $\text{C}_{1-20}$ , e m é 0, 1, 2, ou 3. Em uma configuração, R é um grupo arila, alquila ou aralquila  $\text{C}_{6-12}$ , cicloalila  $\text{C}_{3-12}$ , alquila ramificado  $\text{C}_{3-12}$ , ou amino cíclico  $\text{C}_{3-12}$ , R' é alila  $\text{C}_{1-4}$ , e m é 1 ou 2. Exemplos não limitantes de composições de silano adequadas incluem dicitlopentildimetoxissilano, di-ter-butildimetoxissilano, metilciclohexildimetoxissilano, metilciclohexildietoxissilano, di-n-butildimetoxissilano, etilciclohexildimetoxissilano, difenildimetoxissilano, diisopropildimetoxissilano, di-n-propildimetoxissilano, diisobutildimetoxissilano, diisobutildietoxissilano, di-n-butildimetoxissilano, ciclopentiltrimetoxissilano, isopropiltrimetoxissilano, n-propiltrimetoxissilano, n-propiltrietoxissilano, etiltretoxissilano, tetrametoxissilano, tetraetoxissilano, ciclopentilpirrolidinodimetoxissilano, bis(pirrolidino)dimetoxissilano, bis(perhidroisoquinolino)dimetoxissilano, e dimetildimetoxissilano. Em uma configuração a composição de silano pode ser dicitlopentildimetoxissilano, metilciclohexildimetoxissilano, ou n-propiltrimetoxissilano, e qualquer combinação dos mesmos.

Em uma configuração adicional, a composição de silano é dicitlopentildimetoxisilano.

Distribuição de peso molecular mais ampla (MWD) pode ser alcançada usando uma mistura de 2 silanos que exibam diferentes taxas de fluxo de fundido quando usados sozinhos. Incorporando um ALA nas composições de SCA enquanto controlando baixa a razão de Al/SCA, uma composição de catalisador que leve a MWD ampla enquanto reduzindo grandemente a tendência de incrustação do reator pode ser obtida. Tal composição inclui misturas de pelo menos 2 alcoxisilanos onde um dos alcoxisilanos produz polímero com uma taxa de fluxo de fundido pelo menos duas vezes tão alta quanto o outro polímero formado sob a mesma condição de polimerização e um ALA selecionado de um éster de ácido carboxílico ou uma composição de não éster como descritos anteriormente. O ALA de éster de ácido carboxílico pode ser um éster de um ácido carboxílico aromático ou um derivado do mesmo, um éster alifático, ou uma composição de não éster. Exemplos não limitantes de ácidos carboxílicos aromáticos adequados incluem alquil ésteres ou cicloalquila C<sub>1-10</sub> de ácidos monocarboxílicos aromáticos. Os derivados substituídos adequados dos mesmos incluem compostos substituídos tanto no(s) anel(éis) aromático(s) quanto no grupo éster com um ou mais substituintes contendo um ou mais heteroátomos do Grupo 14, 15, ou 16, especialmente oxigênio. Exemplos de tais substituintes incluem grupos (poli)alquiléter, cicloalquiléter, ariléter, aralquiléter, alquiltioéter, ariltioéter, dialquilamina, diarilamina, diaralquilamina, e trialquilsilano. O éster de ácido carboxílico aromático pode ser um éster de hidrocarbila C<sub>1-20</sub> de ácido benzóico onde o grupo hidrocarbila está não substituído ou substituído com um ou mais heteroátomos do Grupo 14, 15, ou 16 contendo substituintes e derivados de (poli)hidrocarbíl éter C<sub>1-20</sub> dos mesmos, ou benzoatos de alquila C<sub>1-4</sub> e derivados alquilados de anel C<sub>1-4</sub> dos mesmos, ou benzoato de metila,

benzoato de etila, benzoato de propila, p-metoxibenzoato de metila, p-etoxibenzoato de metila, p-metoxibenzoato de etila, e p-etoxibenzoato de etila.

Em uma configuração, o ácido monocarboxílico aromático é p-etoxibenzoato de etila. Em uma configuração alternativa, o ALA é um éster alifático. O éster alifático pode ser um éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, pode ser um mono- ou um poli- (dois ou mais) éster, pode ter cadeia reta ou ser ramificado, pode ser saturado ou insaturado, e qualquer combinação dos mesmos. O éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> também pode ser substituído com um ou mais substituintes contendo heteroátomos do Grupo 14, 15, ou 16. Exemplos não limitantes de ésteres de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> incluem alquil ésteres C<sub>1</sub>-<sub>20</sub> de ácidos monocarboxílicos C<sub>4</sub>-<sub>30</sub>, alquil ésteres de ácidos monocarboxílicos C<sub>8</sub>-<sub>20</sub> alifáticos, alil mono- e diésteres C<sub>1</sub>-<sub>4</sub> de ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub>-<sub>20</sub> alifáticos, alquil ésteres C<sub>1</sub>-<sub>4</sub> de ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos C<sub>8</sub>-<sub>20</sub> alifáticos, e derivados mono- ou policarboxilato C<sub>4</sub>-<sub>20</sub> de (poli)glicóis C<sub>2</sub>-<sub>100</sub> ou (poli)glicol éteres C<sub>2</sub>-<sub>100</sub>. Em uma configuração adicional, o éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> pode ser miristato de isopropila, sebacato de di-n-butila, mono- ou diacetatos de (poli)(alquilenos glicol), mono- ou dimiristatos de (poli)(alquilenos glicol), mono- ou dilauratos de (poli)(alquilenos glicol), mono- ou dioleatos de (poli)(alquilenos glicol), tri(acetato) de glicerila, gliceril tri-éster de ácidos carboxílicos alifáticos C<sub>2</sub>-<sub>40</sub>, e misturas dos mesmos. Em uma configuração adicional, o éster alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> é miristato de isopropila ou sebacato de di-n-butila.

Em uma configuração, um dos alcoxisilanos nas misturas é dicitlopentildimetoxissilano ou diisopropildimetoxissilano enquanto o outro alcoxisilano é selecionado de etiltriethoxissilano, n-propiltriethoxissilano, diisobutildietoxissilano, metilciclohexildietoxissilano, di-n-butildimetoxissilano, tetraetoxissilano, e

tetrametoxisilano.

Em uma configuração, a razão molar de alumínio para SCA total é de 0,5:1 a 4:1 (ou qualquer valor entre estes), ou de 1:1 a 3:1, ou de 2:1 a 3:1 ou menor ou igual a 2,5:1. Como usado aqui, o "SCA" ou o "SCA total" é a quantidade combinada de ALA (se presente) e a composição de silano e a composição de não éster (se presente) presentes na composição de catalisador. Em uma configuração, a razão molar de alumínio para SCA total é 2,5:1. Em uma configuração adicional, o ALA é um alquil éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> ou uma composição de não éster.

Em uma configuração, a razão molar de alumínio para SCA total é de 0,5:1 a 50:1, ou de 0,75:1 a 30:1, ou 1:1 a 20:1 quando (poli)(alquilenol)éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> é o ALA.

Os depositantes descobriram surpreendentemente que controlar a razão molar de alumínio para total de SCA entre 0,5:1 a 4:1 produz vantajosamente um sistema catalisador que exhibe alta produtividade com excelente operabilidade e é autoextinguível. Similarmente, quando o ALA é um alquil éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, uma composição de não éster, ou um (poli)(alquilenol)éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> e a razão molar de alumínio para total de SCA é 0,5:1 a 50:1, a composição de catalisador exhibe alta produtividade com excelente operabilidade e é autoextinguível. Como usado aqui, um catalisador "autoextinguível" é um catalisador que demonstra atividade reduzida a uma temperatura maior que cerca de 100°C. Em outras palavras, a autoextinção é o declínio da atividade do catalisador quando a temperatura da reação sobe acima de 100°C. Em adição, como uma norma prática, se um processo de polimerização, especialmente uma polimerização em fase gasosa, de leito fluidizado, operando em condições normais de processamento é capaz de interrupção e colapso resultante do leito sem consequências adversas com relação à aglomeração de

partículas de polímero, a composição de catalisador é dita a ser "autoextinguível".

Como uma medida normalizada de atividade de polimerização a temperaturas elevadas para uso aqui, as atividades de catalisador são ajustadas para compensar diferentes concentrações de monômero devido à temperatura. Por exemplo, se condições de polimerização em fase líquida (pasta ou solução) são usadas, um fator de correção para levar em conta a solubilidade reduzida do propileno na mistura da reação a temperaturas elevadas é incluído. Isto é, a atividade do catalisador é "normalizada" para compensar a solubilidade reduzida comparada com a temperatura mais baixa, especialmente a um padrão de 67°C. A atividade "normalizada", na temperatura T, ou  $A_T$ , é definida como a atividade medida ou (polímero em peso/catalisador em peso/hora) na temperatura T, multiplicada por um fator de correção de concentração,  $[P(67)]/[P(T)]$ , onde  $[P(67)]$  é a concentração de propileno a 67°C e  $[P(T)]$  é a concentração de propileno na temperatura T. A equação para atividade normalizada é provida abaixo.

$$\text{Atividade Normalizada (A)} = - \frac{[P(67)]}{[P(T)]} \times \text{Atividade(T)}$$

Na equação, a atividade na temperatura T é multiplicada por uma razão da concentração de propileno a 67°C para a concentração de propileno na temperatura T. A atividade normalizada resultante (A), ajustada para a diminuição da concentração de propileno com aumento de temperatura, pode ser usada para comparação de atividades de catalisador sob condições variadas de temperatura. Os fatores de correção estão listados abaixo para as condições usadas na polimerização em fase líquida.

67°C	85°C	100°C	115°C	130°C	145°C
1,00	1,42	1,93	2,39	2,98	3,20

O fator de correção assume que a atividade de polimerização aumenta linearmente com a concentração de propileno sob as condições empregadas. O fator de

correção é uma função do solvente ou diluente usado. Por exemplo, os fatores de correção listados acima são para uma mistura comum de hidrocarbonetos alifáticos C<sub>6-10</sub> (Isopar® E de Exxon Chemical Company). Sob condições de polimerização em fase gasosa, a solubilidade do monômero não é normalmente um fator e a atividade é geralmente não corrigida quanto à diferença de temperatura. Isto é, a atividade e a atividade normalizada são iguais.

A "razão de atividade normalizada" é definida como  $A_T/A_{67}$ , onde  $A_T$  é a atividade na temperatura T e  $A_{67}$  é a atividade a 67°C. Este valor pode ser usado como um indicador da mudança de atividade como uma função da temperatura. Por exemplo, um  $A_{100}/A_{67}$  igual a 0,30 mostra que a atividade do catalisador a 100°C é somente 30 por cento da atividade do catalisador a 67°C. Foi descoberto que a 100°C, uma razão de  $A_{100}/A_{67}$  de 35% ou menor produz um sistema catalisador que é um sistema autoextinguível.

Não desejando ser garantido por qualquer teoria particular, é acreditado que a razão Al/SCA de 0,5:1 a 4,0:1 proveja uma quantidade suficiente de alumínio para suportar a reação de polimerização em temperaturas normais de polimerização. Entretanto, a temperaturas elevadas (devido a uma excursão de temperatura ou um recalque de processo, por exemplo), mais espécies de alumínio reagem com outros componentes do catalisador. Isto leva a uma deficiência de alumínio que torna mais lenta a reação de polimerização. A deficiência de alumínio provoca uma redução correspondente no número de doadores de elétrons complexados com o alumínio. Os pares de elétrons livres dos doadores não complexados envenenam o sistema catalisador, o que autoextingue a reação.

Em uma configuração, o SCA é uma mistura de um alquil éster de ácido alifático C<sub>4-C30</sub> e uma composição de alcóxissilano. A composição de catalisador tem uma razão molar de alumínio para SCA total de 0,5:1 a 4:1. O SCA inclui de cerca de 60 mols por cento a cerca de 97 mols por cento do éster alifático C<sub>4-C30</sub> e de cerca de 3 mols

por cento a cerca de 40 mols por cento da composição de alcoxisilano.

A razão molar de alumínio para alcoxisilano pode ser de 120:1 a 1,25:1 (ou qualquer valor entre estes), ou 40:1 a 1,67:1, ou 20:1 a 2,5:1, ou 13:1 a 5:1.

A razão molar de alumínio para éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> pode ser 6,7:1 a 0,5:1 (ou qualquer valor entre estes), ou 5,7:1 a 0,52:1, ou 5:1 a 0,62:1, ou 4,4:1 a 0,71:1, ou 5,3:1 a 0,5:1. A razão molar de SCA para titânio pode ser de cerca de 12,5:1 a cerca de 70:1. Em uma configuração, a razão molar de SCA para titânio é 30:1. As razões em mols entre vários componentes do presente sistema catalisador estão registradas abaixo na Tabela 1.

15

Tabela 1

Razão em mols	Faixa
Al para Ti	35-50
Al para total de SCA	0,5-4
Total de SCA para Ti	25-35
Al para alcoxisilano	1,25-80
Al para éster alifático C <sub>4</sub> -C <sub>30</sub>	0,5-6,7

Em uma configuração, o éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> é miristato de isopropila, sebacato de di-n-butila, mono- ou dimiristatos de (poli)(alquileno glicol), e combinações dos mesmos. A composição de alcoxisilano é dimetildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, ou combinações dos mesmos. Em uma configuração adicional, o SCA inclui dicitlopentildimetoxisilano com miristato de isopropila ou sebacato de di-n-butila.

Em uma configuração, o SCA inclui o éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> e uma composição de alcoxisilano que é uma mistura de dois ou mais alcoxisilanos. Por exemplo, a composição de alcoxisilano pode ser uma mistura de dimetildimetoxisilano e dicitlopentildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, e/ou n-propiltrimetoxisilano.

Exemplos não limitantes de SCAs adequados com razões em

mols para o éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> e a composição de silano são providos na Tabela 2 abaixo. As composições de catalisador incluindo qualquer dos SCAs registrados na Tabela 2 são autoextinguíveis com uma razão molar de alumínio para SCA total de 0,5:1 a 4:1. Quando o ALA é um alquil éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, um diéter, ou um poli(alqueno glicol)éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, e a razão de alumínio para SCA total é 0,5:1 a 50:1, o catalisador é autoextinguível.

10

Tabela 2

Agente de controle da seletividade	PEEB (mol%)	DBS (mol%)	IPM (mol%)	D (mol%)	C (mol%)	N (mol%)	DMDMS (mol%)	Fig.
A		95			5			1
B			95					2
C			80	20				3
D			70	30				4
E			60	40				5
F			87,5	12,5				6
H			95			5		7
I			80			20		8
J			90			10		9
K			90		3,5-3		6,5-7	10

PEB: p-etoxibenzoato de etila

IPM: miristato de isopropila

D: dicitlopentildimetoxisilano

C: metilciclohexildimetoxisilano

15 N: n-propiltrimetoxisilano

DMDMS: dimetildimetoxisilano

As figuras 1-10 mostram cada uma um gráfico de atividade relativa vs. temperatura para uma composição de catalisador incorporando SHAC® 320 e também incorporando um respectivo SCA da Tabela 2. Os dados apresentados nas figuras 1-10 foram coletados de experimentos executados em um reator de fase gasosa.

20 Os resultados experimentais indicam que à medida que a razão de Al/SCA diminui, a capacidade da composição de

catalisador para se autoextinguir aumenta. Além disso, à medida que a razão Al/SCA diminui, o teor de solúveis em xileno do polipropileno também diminui.

Tabela 3

Deterioração da atividade com aumento de temperatura para sistemas MChDMS/DBS

Exemplo	Silano	ALA	Al/(Silano+ ALA)	Silano/ ALA/Ti mol/mol/mol	Silano/ALA (mol%)	Temp. (°C)	Ativ. do catalis. (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% em peso)
A1	MChDMS	DBS	3,43	0,62/19,86/1,00	2,56/97,44	65	17,92	100	6,7
						90	17,76	99	
						100	14,58	81	
						110	9,11	51	
A2	MChDMS	DBS	2,56	0,50/19,00/1,00	2,56/97,44	65	12,23	100	4,5
						90	7,60	62	
						100	7,93	65	
						110	4,63	38	
						120	1,98	16	
A3	MChDMS	DBS	2,56	1,10/41,80/1,00	2,56/97,44	65	19,08	100	3,9
						90	13,83	73	
						100	10,73	56	
						110	3,10	16	
						120	2,39	13	
A4	MChDMS	DBS	2,05	1,38/52,26/1,00	2,56/97,44	65	12,45	100	2,9
						90	4,67	38	
						100	2,26	18	
						110	2,97	24	
						120	1,13	9	

\* Cada DBS tem 2 grupos com funcionalidade de carboxilato e portanto é contado como 2 moléculas de ALA;- MChDMS: metilciclohexidimetoxisilano; DBS: sebacato de di-n-butila

- A figura 1 mostra um gráfico de atividade relativa vs. temperatura para os exemplos registrados na Tabela 3.

Tabela 4  
Deterioração da atividade com aumento de temperatura para sistemas MChDMS/IPM

Exemplo	Silano	ALA	Al/(Silano+ ALA) mol/mol	Silano/ ALA/Ti mol/mol/mol	Silano/ALA (mol%)	Temp. (°C)	Ativ. do catalis. (kg/g)	A(T)/A (65) (%)	XS (% em peso)
B1	MChDMS	IPM	3	0,83/15,83/1,00	5,00/95,00	65	28,90	100	3,71
						90	18,76	65	
						100	16,26	56	
						110	17,09	27	
						120	7,92	27	
B2	MChDMS	IPM	2,8	0,89/16,96/1,00	5,00/95,00	65	24,90	100	3,7
						90	4,47	18	
						100	9,34	38	
						110	12,99	52	
						120	2,44	10	
B3	MChDMS	IPM	2,5	1,00/19,00/1,00	5,00/95,00	65	21,34	100	3,2
						90	2,26	11	
						100	1,29	6	
						110	3,26	15	
						120	0,65	3	

MChDMS: metilciclohexildimetoxisilano

IPM: miristato de isopropila

-A figura 2 mostra um gráfico de atividade relativa vs. temperatura para os exemplos registrados na Tabela 4.

Tabela 5  
Deterioração da atividade com aumento da temperatura para sistemas DCPDMS/IPM

Exemplo	Silano	ALA	Al/(Silano+ ALA) mol/mol	Silano/ ALA/Ti mol/mol/mol	Silano/ALA (mol%)	Temp. (°C)	Ativ. do catalis. (kg/g)	A(T)/ A(65) (%)	XS (% em peso)
C1	DCPDMS	IPM	2,3	4,35/17,39/1,00	20,00/80,00	65	22,43	100	2,15
						90	17,77	79	
						100	16,19	72	
						110	12,38	55	
						120	6,03	27	
C2	DCPDMS	IPM	2,1	5,73/22,90/1,00	20,00/50,00	65	19,20	100	1,62
						90	15,69	82	
						100	11,41	59	
						110	6,84	36	
						120	4,56	24	

DCPDMS: dicitlopentildimetoxisilano

IPM: miristato de isopropila

- A figura 3 mostra um gráfico da atividade relativa vs. temperatura para os exemplos registrados na Tabela 5.

Tabela 6

Deterioração da atividade com aumento da temperatura para sistemas DCPDMS/IPM

Exemplo	Silano	ALA	Al/(Silano+ ALA)	Silano/ mol/mol	ALA/Ti mol/mol	Silano/ALA (mol%)	Temp. (°C)	Ativ. do catalis. (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% em peso)
D1	DCPDMS	IPM	2,3	8,36/19,51/1,00	30,00/70,00	65	24,48	100	100	1,94
						90	19,97	82		
						100	13,85	57		
						110	7,73	32		
						120	3,54	14		
D2	DCPDMS	IPM	2,1	13,30/31,03/1,00	30,00/70,00	65	21,04	100	100	1,70
						90	12,09	57		
						100	9,73	46		
						110	6,49	31		
						120	3,54	17		
D3	DCPDMS	IPM	2,0	9,43/22,00/1,00	30,00/70,00	65	17,92	100	100	1,61
						90	11,64	65		
						100	8,59	48		
						110	4,16	14		
						120	2,49	14		
D4	DCPDMS	IPM	2,0	11,08/25,85/1,00	30,00/70,00	65	13,31	100	100	1,25
						90	3,33	25		
						100	0,17	1		
						120	0,33	3		
G1	DCPDMS		2,0	25,00/1,00	100,00/0	65	18,79	100	100	1,53
						90	18,87	100		
						100	9,80	52		
						110	3,58	19		
						120	2,63	14		

DCPDMS: diciclopentildimetoxisilano; IPM: miristato de isopropila

- A figura 4 mostra um gráfico da atividade relativa vs. temperatura para os exemplos registrados na Tabela 6.

Tabela 7  
 Deterioração da atividade com aumento de temperatura para sistemas DCPDMS/IPM

Exemplo	Silano	ALA	Al/(Silano+ ALA)	Silano/ mol/mol	ALA/Ti mol/mol	Silano/ALA (mol%)	Temp. (°C)	Ativ. do catalis. (kg/g)	A(T)/ A(65) (%)	XS (% em peso)
E1	DCPDMS	IPM	2,8	8,43/9,64/1,00		40,00/60,00	65	34,03	100	2,32
							90	46,99	138	
							100	27,84	82	
							110	13,34	39	
							120	4,64	14	
E2	DCPDMS	IPM	2,3	7,83/11,74/1,00		40,00/60,00	65	20,84	100	1,50
							90	13,47	65	
							100	9,70	47	
							110	4,85	23	
							120	4,31	21	
E3	DCPDMS	IPM	1,4	12,86/19,29/1,00		40,00/60,00	65	12,23	100	1,12
							90	4,74	39	
							100	5,98	30	
							110	3,71	22	
							120	2,68	22	
E4	DCPDMS	IPM	1,2	15,00/22,50/1,00		40,00/60,00	65	6,76	100	0,90
							90	2,83	42	
							100	2,18	32	
							110	2,40	35	
							120	1,09	16	

- A figura 5 mostra um gráfico da atividade relativa vs. temperatura para os exemplos registrados na Tabela 7.

Tabela 8

Deterioração da atividade com aumento de temperatura para sistemas DCPDMS/IPM

Exemplo	Silano	ALA	Al/(Silano+ ALA)	Silano/ mol/mol	ALA/Ti mol/mol	Silano/ALA (mol%)	Temp. (°C)	Ativ. do catalis. (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% em peso)
F1	DCPDMS	IPM	2,5	2,50/17,50/1,00	12,50/87,50	65	16,62	100	2,21	
						90	10,29	62		
						100	7,55	45		
						110	5,26	32		
						120	2,29	14		
F2	DCPDMS	IPM	2,3	2,72/19,02/1,00	12,50/87,50	65	18,36	100	1,75	
						90	8,81	48		
						100	6,55	36		
						110	3,84	21		
						120	0,90	5		
F3	DCPDMS	IPM	2,1	2,98/20,83/1,00	12,50/87,50	65	13,53	100	1,74	
						90	3,20	24		
						100	2,35	17		
						110	0,85	6		
						120	0,21	2		

DCPDMS: dicitlopentildimetoxisilano

IPM: miristato de isopropila

- A figura 6 mostra um gráfico da atividade relativa vs. temperatura para os exemplos registrados na Tabela 8.

Tabela 9

Deterioração da atividade com aumento da temperatura para sistemas NPTMS/IPM

Exemplo	Silano	ALA	Al/(Silano+ ALA) mol/mol	Silano/ mol/mol	ALA/Ti mol/mol	Silano/ALA (mol%)	Temp. (°C)	Ativ. do catalis. (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% em peso)
H1	NPTMS	IPM	3,3	0,76/14,39/1,00	5,00/95,00		65	32,05	100	6,10
							90	23,08	72	
							100	19,23	60	
							110	14,90	47	
							120	2,40	8	
H2	NPTMS	IPM	3,0	0,83/18,83/1,00	5,00/95,00		65	24,63	100	4,90
							90	11,08	45	
							100	12,31	50	
							110	8,31	34	
							120	1,54	6	
H3	NPTMS	IPM	2,8	0,89/16,96/1,00	5,00/95,00		65	23,04	100	4,20
							90	9,26	40	
							100	6,77	29	
							110	5,34	23	
							120	2,85	12	
H4	NPTMS	IPM	2,5	1,00/19,00/1,00	5,00/95,00		65	18,17	100	4,36
							90	0,90	5	
							110	0,68	4	
							120	0,45	2	

NPTMS: n-propiltrimetoxisilano

IPM: miristato de isopropila

- A figura 7 mostra um gráfico da atividade relativa vs. temperatura para os exemplos registrados na Tabela 9.

Tabela 10  
Deterioração da atividade com aumento da temperatura para Sistemas NPTMS/IPM

Exemplo	Silano	Al/(Silano+ ALA)	Silano/ mol/mol	ALA/Ti mol/mol	Silano/ALA (mol%)	Temp. (°C)	Ativ. do catalis. (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% em peso)
I1	NPTMS	3,7	2,70/10,81/1,00	20,00/80,00	65	21,87	100	3,54	
					90	18,80	86		
					100	16,06	73		
					110	14,01	64		
					120	7,86	36		
I2	NPTMS	3,0	3,33/13,33/1,00	20,00/80,00	65	24,48	100	3,34	
					90	17,55	72		
					100	15,51	63		
					110	11,43	47		
					120	8,16	33		
I3	NPTMS	2,5	4,00/16,00/1,00	20,00/80,00	65	21,35	100	3,08	
					90	11,01	52		
					100	11,01	52		
					110	9,34	44		
					120	5,67	27		

NPTMS: n-propiltrimetoxisilano

IPM: miristato de isopropila

- A figura 8 é um gráfico da atividade relativa vs. temperatura para os exemplos registrados na Tabela 10.

Tabela 11  
Deterioração da atividade com aumento da temperatura para sistemas NPTMS/IPM

Exemplo	Silano	ALA	Al/(Silano+ ALA)	Silano/ mol/mol	ALA/Ti mol/mol	Silano/ALA (mol%)	Temp. (°C)	Ativ. do catalis. (kg/g)	A(T)/ A(65) (%)	XS (% em peso)
J1	NPTMS	IPM	3,4	1,47/13,24/1,00	10/90,00	65	20,36	100	4,53	
						90	13,15	65		
						100	8,93	44		
						110	1,88	9		
						120	0,71	3		
J2	NPTMS	IPM	2,7	1,85/16,67/1,00	10/90,00	65	19,37	100	3,62	
						90	3,73	19		
						100	1,60	8		
						110	0,53	3		
						120	0,00	0		

NPTMS: n-propiltrimetoxisilano

IPM: miristato de isopropila

- A figura 9 é um gráfico da atividade relativa vs. temperatura para os exemplos registrados na Tabela 11.

Tabela 12

Deterioração da atividade com aumento da temperatura para sistemas MChDMS/DMDMS/IPM

Exemplo	SCA1	SCA2	ALA	Al/(SCA1+SCA2+ALA) mol/mol	SCA1/ SCA2/ ALA/Ti (mol/mol/mol/mol)	(SCA1+SCA2)/ALA (mol%)	Temp. (°C)	Ativ. do catalis. (kg/g)	A(T)/A(65) (%)	XS (% em peso)
k1	MChDMS	DMDMS		2,80	0,54/1,25/16,07/1,00	10,00/90,00	65	22,16	100%	6
							90	7,82	35%	
							100	7,49	34%	
							110	3,26	15%	
							120	4,89	22%	
k2	MChDMS	DMDMS	IPM	2,76	0,54/1,27/16,30/1,00	10,00/90,00	65	21,10	100%	5,50
							90	4,02	19%	
							100	0	0%	
							110	0	0%	
							120	0	0%	
k3	MChDMS	DMDMS	IPM	2,70	0,56/1,30/16,67/1,00	10,00/90,00	65	15,36	100%	5
							90	1,48	10%	
							100	0	0%	
							110	0	0%	
							120	0	0%	

MChDMS: metilciclohexildimetoxisilano

DMDMS: dimetildimetoxisilano

IPM: miristato de isopropila

- A figura 10 é um gráfico da atividade relativa vs. temperatura para os exemplos registrados na Tabela 12.

Em uma configuração, uma outra composição de catalisador é provida. A composição de catalisador inclui uma ou mais composições de pró-catalisador Ziegler-Natta com um ou mais doadores de elétrons internos de éster de ácido dicarboxílico e um ou mais cocatalisadores contendo alumínio como descrito acima. A composição de catalisador inclui adicionalmente um agente de controle de seletividade (SCA) que é uma mistura da composição de não éster e da composição de silano.

A composição de não éster pode ser um composto de dialquil diéter como discutido acima. A composição de silano pode ser dimetildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, ou qualquer combinação dos mesmos. A razão de Al para SCA total é de 0,5:1 a 4,0:1 ou qualquer valor entre estes como discutido acima.

Em uma configuração, o SCA inclui o composto de piperidina, a composição de silano, e qualquer ALA como discutido acima. Por exemplo, o SCA inclui 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, metilciclohexildimetoxisilano, e um ALA de sebacato de di-n-butila, ou p-etoxibenzoato de etila, ou miristato de isopropila.

Em uma configuração, o SCA é uma mistura de i) uma mistura da composição de não éster e a composição de silano e ii) um ALA. A razão molar da mistura para o ALA é 5:95. A razão molar da composição de não éster para a composição de silano é 1:1. A razão molar de Al para SCA total é 31. Em uma configuração adicional, o SCA é i) uma mistura de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina e metilciclohexildimetoxisilano e ii) PEEB. Em uma outra configuração, o SCA é i) uma mistura de composto diéter e dicitlopentildimetoxisilano e ii) miristato de isopropila.

Em uma configuração, o SCA inclui o composto dialquil éter e a composição de silano. O composto dialquil éter

pode ser 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano. A composição de silano pode ser dimetildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, ou qualquer combinação dos mesmos. A razão molar do composto dialquil éter para a composição de silano pode ser 95:5. A razão de Al para SCA total é de 0,5:1 a 4:1 ou qualquer valor entre estes como discutido acima. Exemplos não limitantes de um SCA com uma composição de não éster estão registrados nas Tabelas 13 e 14 abaixo. As reações de polimerização foram executadas em reatores PPR de fase líquida.

Tabela 13  
SCA com composição de não éster

SCA1	SCA2	ALA	Al (SCA1 + SCA2 + ALA) (mol/mol)	SCA1 / SCA2 / Ti (mol/mol/mol)	ALA / SCA2 / ALA (+SCA2) / ALA (mol)	Temp. (°C)	Atividade		Ativ. média (kg/g/h)	Ativ. norm. (kg/g/h)	A/A <sub>67</sub> (%)	XS médio (%)
TMPY	MChDMS	nenhum	3,0	15/15/0/1	100/0	67	4,92	6,34	5,63	5,63	100	3,79
						100	3,65	2,32	2,65	5,11	91	2,09
						115	0,83	0,42	0,67	1,59	28	7,72
TMPY	MChDMS	DBS	16,7	0,75/0,75/28,5/1	5/95	67	5,90	4,49	4,85	4,85	100	7,34
						100	0,64	0,86	0,75	1,44	30	10,30
						115	0,12	0,35	0,27	0,65	13	
TMPY	MChDMS	PEEB	3,0	0,75/0,75/28,5/1	5/95	67	3,90	4,30	3,43	3,43	100	6,00
						100	0,56	0,72	0,52	1,00	29	
						115	0,06	0,05	0,07	0,16	5	
TMPY	nenhum	PEEB	3,0	1,5/0/28,5/1	5/95	67	5,11	2,18	3,17	3,17	100	6,80
						100	0,25	0,24	0,22	0,42	13	
						115	0,09	0,06	0,06	0,15	5	
Nenhum	MChDMS	PEEB	3,0	0/1,5/28,5/1	5/95	67	4,85	3,98	4,19	4,19	100	3,96
						100	0,42	0,44	0,38	0,73	17	
						115	0,06	0,03	0,05	0,11	3	

O catalisador SHAC® 320 foi usado

TMPY: 2,2,6,6-tetrametilpiperidina

MChDMS: metilciclohexildimetoxisilano

DBS: sebacato de di-n-butila

PEEB: p-etoxibenzoato de etila

Tabela 14  
SCA com composição de não éster

SCA	ALA	AV(SCA + ALA) (mol/mol)	SCA/ ALA/ Ti (mol/mol/mol)	SCAl/ ALA (mol)	Temp. (°C)	Atividade			Ativ. média (kg/g/h)	Ativ. norm. (kg/g/h)	A/A <sub>67</sub> (%)
						5,80	4,42	3,89			
DCPDMS	nenhum	3,5	30/0/1	100/0	67	5,80	4,42	3,89	4,70	4,70	100
					100	2,47	3,13	2,50	2,70	5,21	111
					115	0,61	0,85	1,19	0,88	2,11	45
DCPDMS	DIBDMP	3,0	1,5/28,5/1	5/95	67	2,80	3,77	2,98	3,18	3,18	100
					100	0,32	0,32	0,39	0,34	0,66	21
					115	0,11	0,16	0,18	0,15	0,36	11
DCPDMS	DIBDMP	16,7	1,5/28,5/1	5/95	67	6,34	4,56	5,44	5,24	5,24	100
					100	0,86	1,18	1,28	1,14	2,19	42
					115	0,38	0,40	0,50	0,44	1,05	20

O catalisador SHAC® 320 foi usado

DCPDMS: dicitlopentildimetoxisilano

DIBDMP: 2,2-di-iso-butil-1,3-dimetoxipropano

Em uma configuração, uma outra composição de catalisador é provida. A composição de catalisador inclui uma ou mais composições de pró-catalisador Ziegler-Natta com um ou mais doadores de elétrons internos de éster de ácido dicarboxílico e um ou mais cocatalisadores contendo alumínio como descrito acima. A composição de catalisador inclui adicionalmente um agente de controle de seletividade (SCA) tendo uma composição de silano de um primeiro alcoxisilano, um segundo alcoxisilano, e um ALA. A composição de catalisador inclui uma razão molar de Al para SCA total de 0,5:1 a 4:1 (ou qualquer valor entre estes). Quando o ALA é um alquil éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, um diéter, ou um poli(alquilenol)éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, a razão de Al para SCA total é 0,5:1 a 50:1 para ALA como discutido acima.

A composição de silano pode ser uma mistura de quaisquer dois ou mais alcoxisilanos divulgados aqui. A razão molar entre o primeiro alcoxisilano para o segundo alcoxisilano pode ser de 9:1 a 1:9 ou qualquer valor entre estes. Em uma configuração, o primeiro alcoxisilano pode ser dimetildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, ou bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano. O segundo alcoxisilano pode ser metilciclohexildimetoxisilano, tetraetoxisilano, ou n-propiltriétoxisilano. Será apreciado que várias combinações de alcoxisilanos estão dentro do escopo da presente divulgação. Exemplos não limitantes de combinações adequadas de primeiro alcoxisilano/segundo alcoxisilano incluem diisopropildimetoxisilano/metilciclohexildimetoxisilano, diisopropildimetoxisilano/tetraetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano/tetraetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano/metilciclohexildimetoxisilano, e bis(perhidroisoquinolino)dimetoxisilano/n-propiltriétoxisilano.

Em uma configuração, o primeiro alcoxisilano é dimetildimetoxisilano. O segundo alcoxisilano é

diciclopentildimetoxissilano,  
metilciclohexildimetoxissilano, ou n-  
propiltrimetoxissilano. Em uma configuração adicional, o  
primeiro alcoxisilano é dimetildimetoxissilano e o segundo  
5 alcoxisilano é metilciclohexildimetoxissilano.

O SCA também pode incluir um ALA. Exemplos não limitantes  
de ALAs adequados incluem PEEB, um éster de ácido  
alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, e um éster de ácido graxo coco  
poli(etileno)glicol comercialmente disponível como S-191  
10 de Chem Service, Inc., West Chester, PA. O SCA pode  
incluir 5-100 ou 5-95 mols por cento da composição de  
silano e 95-0 ou 95-5 mols por cento do ALA.

Exemplos não limitantes de SCAs adequados tendo primeiro  
e segundo alcoxisilanos estão registrados nas Tabelas 15A  
15 e 15B abaixo. SHAC® 320 foi usado em cada exemplo  
apresentado nas Tabelas 15A e 15B. As reações de  
polimerização foram executadas em reatores PPR de fase  
líquida.

Tabela 15A

SCA com primeiro e segundo alcoxisilanos

	SCA1	SCA2	ALA	Al(SCA1 + SCA2 + ALA) (mol/mol)	SCA1 / SCA2 / Ti (mol/mol/mol)	ALA / (SCA1 + SCA2) / ALA (mol)	Temp. (°C)	Atividade	Ativ. média (kg/g/h)	Ativ. norm. (kg/g/h)	XS médio (%)
DMDMS	MChDMS		PEEB	3,0	0,75/0,75/28,5/1	5/95	67	3,72 3,62 4,50	3,95	3,95	5,91
DMDMS			PEEB	3,0	1,5/0/28,5/1	5/95	67	5,86 3,16 3,68	4,23	4,23	7,65
	MChDMS		PEEB	3,0	0/1,5/28,5/1	5/95	67	4,61 4,18 4,71	4,50	4,50	4,19

DMDMS - Dimetildimetoxisilano

MChDMS - Metilciclohexildimetoxisilano

PEEB - p-Etoxibenzoato de etila

Tabela 15B

SCA com primeiro e segundo alcoxisilanos

	SCA1	SCA2	ALA	Al(SCA1 + SCA2 + ALA) (mol/mol)	SCA1 / SCA2 / Ti (mol/mol/mol)	ALA / (SCA1 + SCA2) / ALA (mol)	Temp. (°C)	Atividade	Ativ. média (kg/g/h)	Ativ. norm. (kg/g/h)	A/A <sub>67</sub> (%)
DMDMS	MChDMS			3,0	15/15/0/1	100/0	67	4,51 5,19	4,85	4,85	100
							100	1,34 0,93 0,96	1,08	2,08	43
							115	0,31 0,21 0,28	0,27	0,64	13
DMDMS	MChDMS		PEEB	3,0	0,75/0,75/28,5/1	5/95	67	3,72 3,62 4,50	3,95	3,95	100
							100	0,24 0,34 0,36 0,78	0,43	0,83	21
							115	0,03 0,01 0,01 0,04	0,02	0,05	1
DiDMS	TEOS			3,0	3/27/0/1	100/0	67	4,22 4,01	4,12	4,12	100
							100	0,71 0,89 1,03	0,88	1,69	41
							115	0,24 0,14 0,22	0,20	0,48	12
DiDMS	TEOS		PEEB	3,0	0,3/2,7/27/1	10/90	67	2,99 3,11 3,88	3,33	3,33	100
							100	0,22 0,26 0,31 0,41	0,30	0,58	17
							115	0,05 0,04 0,05 0,03	0,04	0,10	3
DiDMS	TEOS	S-191		16,7	0,3/2,7/27/1	10/90	67	4,00 4,26 3,36	3,87	3,87	100



A presente composição de catalisador produz adicionalmente uma composição de polipropileno com alta rigidez, e alta isotacticidade (isto é, um baixo teor de solúveis em xileno). Não desejando ser suportado por qualquer teoria particular, é acreditado que a razão molar de alumínio para SCA resulte em uma composição de catalisador que replica a propriedade de autoextinção de catalisadores de terceira geração que utilizam ésteres de ácido benzóico como doadores de elétrons. Ésteres de ácido benzóico, tais como p-etoxibenzoato de etila (PEEB), entretanto, impõem um odor indesejável aos polímeros resultantes tais como polipropileno. Embora usando catalisadores de quarta geração contendo um doador interno de ftalato, a presente composição de catalisador pode ou não conter um éster de ácido benzóico. As configurações das composições de catalisador sem um éster de ácido benzóico produzem correspondentemente um polipropileno sem odor. Em outras palavras, as presentes composições de catalisador replicam sistemas catalisadores baseados em PEEB e ainda produzem uma composição de polipropileno sem odor. Em adição, as presentes composições de catalisador atendem ou excedem a atividade de catalisadores convencionais de quarta geração, e em geral, excedem a atividade dos catalisadores de terceira geração.

Em uma configuração, um processo de polimerização é provido. O processo de polimerização inclui contatar propileno com uma composição de catalisador em um reator de polimerização. A composição de catalisador inclui uma ou mais composições de pró-catalisador Ziegler-Natta tendo um ou mais compostos de metal de transição e um ou mais doadores de elétrons internos de ácido dicarboxílico aromático, um ou mais cocatalisadores contendo alumínio, e um SCA. O SCA é uma mistura de um agente limitante de atividade e uma composição de silano com descrito anteriormente aqui. O método inclui manter a razão molar de alumínio para SCA total de cerca de 0,5:1 a cerca de

4:1. Em outras palavras, a razão de alumínio para SCA total é ajustada através de todo o processo de polimerização para manter ou controlar esta razão na faixa de 0,5:1 a 4:1, ou de 1:1 a 3:1, ou 2,5:1. Quando o ALA é um alquil éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, um diéter, ou um poli(alqueno glicol)éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, a razão de Al para SCA total é 0,5:1 a 50:1, ou de 0,75:1 a 30:1, ou de 1:1 a 20:1. O processo de polimerização inclui adicionalmente formar um polímero contendo propileno.

Em uma configuração, o processo de polimerização também pode incluir manter, ajustar, ou de outra forma controlar a razão de alumínio para titânio em cerca de 45:1. Assim, a razão de alumínio para SCA é controlada ajustando a quantidade de componentes de SCA introduzidos na reação enquanto mantendo o alumínio em uma quantidade constante. Em uma configuração, o processo de polimerização inclui introduzir no reator um SCA que seja uma mistura de éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> e uma composição de silano. Isto produz um polímero contendo propileno que é sem odor.

Em uma configuração, o processo de polimerização inclui introduzir no reator um SCA que seja uma mistura de uma composição de não éster e a composição de silano.

Em uma configuração, o processo de polimerização inclui introduzir no reator um SCA composto de um primeiro alcoxisilano, um segundo alcoxisilano, e um agente limitante de atividade como discutido anteriormente aqui.

O polímero contendo propileno formado por meio do processo de polimerização pode ser um homopolímero de polipropileno ou um copolímero de propileno e um ou mais comonômeros. O comonômero pode ser uma alfa-olefina tendo de 2-12 átomos de carbono. Exemplos não limitantes de comonômeros adequados incluem etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metilpenteno, 1-hepteno, e 1-octeno. Consequentemente, a composição de polipropileno pode ser um homopolímero de polipropileno ou um polímero com um monômero de propileno e um ou mais comonômeros. Em uma

configuração, o polímero contendo propileno tem um teor de solúveis em xileno de cerca de 0,5% a cerca de 6,0% em peso, ou menos que cerca de 5% em peso.

Em uma configuração, o processo de polimerização inclui 5  
extinguir, com a composição de catalisador, o processo ou a reação de polimerização quando a temperatura no reator de polimerização for maior que cerca de 100°C. A presente composição de catalisador permite polimerização de estado imediato sem o risco de incrustação do reator, 10  
aglomeração de polímero, ou uma reação de fuga.

O processo de polimerização pode ser um processo de polimerização em fase gasosa, em pasta, ou em volume, operando em um ou mais que um reatores. Um processo de polimerização em fase gasosa adequado inclui o uso de 15  
modo de condensação bem como modo de supercondensação onde os componentes gasosos incluindo compostos de baixa ebulição inertes adicionados são injetados no reator na forma líquida com propósitos de remoção de calor. Quando múltiplos reatores são empregados, é desejável que eles 20  
operem em série, isto é, que o efluente do primeiro reator seja carregado para o segundo reator e monômero adicional ou monômero diferente adicionado para continuar a polimerização. Catalisador ou componentes de catalisador adicionais (isto é pró-catalisador ou 25  
cocatalisador) podem ser adicionados, bem como quantidades adicionais da mistura de SCA, uma outra mistura de SCA, ou alcoxissilanos individuais e/ou um ou mais agentes limitantes de atividade.

Em uma configuração, o processo de polimerização é 30  
conduzido em dois reatores nos quais duas olefinas, tal como propileno e etileno, são contatadas para preparar um copolímero. Polipropileno é preparado no primeiro reator e um copolímero de etileno e propileno é preparado no segundo reator na presença do polipropileno a partir do 35  
primeiro reator. Independente da técnica de polimerização empregada, fica entendido que o SCA, o pró-catalisador, e/ou o cocatalisador do mesmo podem ser contatados na

ausência de outros componentes de polimerização, especialmente monômero, antes da adição ao reator. Em uma configuração, os processos de polimerização dupla anteriores são polimerizações em solução.

5 A temperatura do reator de polimerização é de 40 a 130°C  
ou de 60 a 100°C, ou de 65°C a 80°C. As temperaturas  
anteriores são temperaturas médias da mistura da reação  
medidas nas paredes do reator. Regiões isoladas do reator  
podem experimentar temperaturas localizadas que excedam  
10 os limites anteriores.

Em uma configuração, um outro processo de polimerização é  
provido. O processo de polimerização inclui reagir um gás  
compreendendo propileno e uma composição de catalisador  
em um reator de polimerização. A composição de  
15 catalisador é composta de uma composição de pró-  
catalisador Ziegler-Natta, um doador de elétrons interno,  
um cocatalisador contendo alumínio, e um agente de  
controle de seletividade (SCA). O SCA é uma mistura de um  
agente limitante de atividade e uma composição de silano  
20 e pode ser qualquer dos SCAs descritos aqui. O processo  
inclui adicionalmente formar um leito fluidizado de  
partículas de polímero. O leito fluidizado tem uma  
densidade aparente. O método inclui reduzir uma pressão  
parcial do propileno para aumentar a densidade aparente  
25 do leito fluidizado sem incrustação do reator. Em uma  
configuração, o processo inclui manter, ajustar, ou de  
outra forma controlar a razão de alumínio para SCA total  
de 0,5:1 a 4:1. Quando o ALA é um alquil éster de ácido  
alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, um diéter, ou um poli(alqueno  
30 glicol)éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, a razão de Al para  
SCA total é de 0,5:1 a 50:1.

Em uma configuração, a reação ocorre em um reator de  
polimerização de leito fluidizado. Um reator de  
polimerização de leito fluidizado inclui uma seção  
35 superior mais larga que serve para separar o polímero  
fluidizado de gás circulado continuamente pelo reator. O  
gás inclui propileno (gás e/ou líquido) sozinho ou em

combinação com um gás portador tal como hidrogênio, nitrogênio e/ou um gás nobre. O gás pode incluir adicionalmente um segundo gás de alfa-olefina, tal como gás de etileno, para a polimerização de um copolímero de propileno e alfa-olefina. O gás de propileno também pode incluir gás de propileno recirculado e gás portador sozinho ou em combinação com gás de propileno virgem.

A composição de catalisador é introduzida na corrente de gás. A composição de catalisador pode ser qualquer composição de catalisador Ziegler-Natta divulgada aqui. A composição de catalisador é introduzida na corrente de gás. O gás de propileno e a composição de catalisador se contatam e reagem exotermicamente no reator. O leito fluidizado é formado como um resultado de partículas de polímero crescentes, partículas de polímero formadas, e uma pequena quantidade de partículas de catalisador fluidizadas pelo fluxo contínuo do gás polimerizável (isto é, o gás de propileno) e gases modificadores opcionais presentes na reação. O leito é fluidizado passando continuamente gás através dele. O leito fluidizado tem uma aparência geral de uma massa densa de partículas móveis individualmente como criadas pela percolação do gás através do leito. O leito fluidizado é mantido essencialmente a uma altura constante extraíndo uma porção do leito como produto na taxa de formação do produto polimérico particulado. A taxa de geração de calor está diretamente relacionada com a taxa de produção. Portanto, a limitação primária na taxa de produção do polímero é a taxa na qual calor pode ser removido da zona de polimerização.

Como usado aqui, "incrustação do reator" é o crescimento ou adesão de polímero sobre as paredes do reator. "Incrustação do reator" também ocorre quando as partículas fluindo livres do leito fluidizado se aglomeram e formam grumos dentro do reator. Os Depositantes supreendentemente descobriram que a provisão da presente composição de catalisador no reator

vantajosamente permite um aumento na densidade aparente fluidizada do leito sem incrustação do reator. Em outras palavras, a densidade aparente do leito pode ser aumentada sem impactar adversamente a distribuição de partículas fluidizadas do leito.

5 A densidade aparente do leito fluidizado é aumentada reduzindo a pressão parcial no gás e/ou no reator. Foi descoberto que controlando a razão de alumínio para SCA total de 0,5:1 a 4,0:1. Quando o ALA é um ou alquil éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, um diéter, ou um poli(alqueno glicol)éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, a razão de Al para SCA total é 0,5:1 a 50:1. As presentes composições de catalisador vantajosamente permitem a capacidade de aumentar a densidade aparente do leito fluidizado sem 10 risco de incrustação do reator. Correspondentemente, um aumento na densidade aparente do leito fluidizado melhora vantajosamente a produtividade. Em uma configuração, a densidade aparente do leito fluidizado pode ser aumentada em cerca de 10% a cerca de 100% (ou qualquer valor entre 20 estes), ou em cerca de 20% a cerca de 80%, ou maior que 50% a 100%. Por exemplo, um reator pode ter uma densidade aparente do leito fluidizado de 10 t/cm<sup>3</sup>. A utilização da presente composição de catalisador pode aumentar esta densidade aparente de 10 t para cerca de 11 t/cm<sup>3</sup> 25 (aumento de 10%) para cerca de 20 t/cm<sup>3</sup> (aumento de 100%), ou qualquer valor entre estes.

A capacidade para reduzir a pressão parcial do propileno sem o risco de incrustação do reator tem uma vantagem adicional. Em uma configuração, a pressão parcial do propileno é reduzida para aumentar o tempo de residência da composição de catalisador no reator. Proporcionando ao catalisador mais tempo para reagir com o gás, o aumento do tempo de residência aumenta correspondentemente a atividade do catalisador e a produtividade do reator. Em 30 uma configuração, o tempo de residência da composição de catalisador pode ser aumentado em cerca de 10% a cerca de 100% (ou qualquer valor entre estes). Por exemplo, o 35

reator pode experimentar um tempo de residência do catalisador de uma hora. A utilização da presente composição de catalisador (que controla a razão de alumínio para SCA total entre 0,5:1 a 4:1, ou 0,5:1 a 50:1 quando o ALA é um ou alqui éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, um diéter, ou um poli(alqueno glicol)éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>), pode aumentar o tempo de residência do catalisador em cerca de 1,1 hora (aumento de 10%) a cerca de 2,0 horas (aumento de 100%).

10 A capacidade para reduzir a pressão parcial do propileno sem risco de incrustação do reator tem ainda uma vantagem adicional. Em uma configuração, a pressão parcial do propileno é reduzida sem reduzir ou diminuir a taxa de produção do polímero. Em outras palavras, aumentando a

15 densidade aparente fluidizada do leito, menos material inicial de propileno é requerido para produzir a mesma quantidade de produto polimérico. Por exemplo, um reator utilizando um catalisador Ziegler-Natta convencional pode ter uma taxa de produção de cerca de 15 t/h com uma

20 pressão parcial de propileno de cerca de 28 kg/cm<sup>2</sup>. Um reator utilizando a presente composição de catalisador pode ter uma taxa de produção de cerca de 15 t/h e requer uma pressão parcial de propileno menor que 28 kg/g/cm<sup>2</sup> ou cerca de 24-26 kg/f/cm<sup>2</sup>.

25 Em uma configuração, o gás tem uma temperatura de ponto de orvalho. Como usado aqui, a "temperatura de ponto de orvalho" é aquela temperatura na qual condensado de propileno líquido começa a se formar no gás de propileno. A "temperatura de orvalho menos leito" é a diferença

30 entre a temperatura do leito fluidizado e a temperatura do ponto de orvalho do gás de propileno. A aplicação da presente composição de catalisador no processo de polimerização produz uma diferença de 1-10°C ou maior que 1-2°C, ou 5-6°C entre a temperatura de ponto de orvalho

35 do gás de propileno e a temperatura do leito. Esta diferença de 1-10°C, também conhecida como o valor leito menos orvalho, carrega várias vantagens. Reatores

empregando sistemas catalisadores Ziegler-Natta convencionais tipicamente exibem um valor de leito menos orvalho de cerca de 1-2°C. Este valor de leito menos orvalho de 1-2°C resulta em uma quantidade de propileno líquido estar presente no reator. O propileno líquido serve para absorver calor da reação (particularmente durante picos de produção ou irregularidades da produção ou interrupção de produção) e evitam a incrustação do reator.

5  
10 O uso da presente composição de catalisador evita o risco de incrustação do reator como discutido anteriormente. Conseqüentemente, o valor de leito menos orvalho pode ser aumentado sem qualquer impacto adverso na reação e/ou polímero. Aumentar o valor de leito menos orvalho reduz,  
15 ou elimina totalmente, a presença de propileno líquido no reator. Isto é vantajoso uma vez que menos propileno líquido presente no reator corresponde a mais propileno reciclado de volta na corrente de gás. Mais propileno reciclado corresponde a mais propileno disponível para  
20 polimerização. Portanto, reduzir a quantidade de propileno líquido no reator aumenta a quantidade de propileno disponível para a produção melhorando desta forma a eficiência da produção. Além disso, uma redução, ou eliminação, de propileno líquido no reator simplifica  
25 a recuperação do produto. Com a presença de menos (ou nenhum) propileno líquido no reator, menos (ou nenhum) propileno líquido é perdido com a isolação do polímero contendo propileno. De fato, com nenhum propileno líquido no reator, um processo de separação é eliminado  
30 totalmente.

A presente composição de catalisador produz várias vantagens de produtividade e operabilidade. A provisão da presente composição de catalisador no processo de polimerização: 1) permite uma redução na pressão parcial  
35 do gás de propileno reduzindo a quantidade de material inicial; 2) aumenta a densidade aparente do leito fluidizado que; 3) reduz a velocidade do gás através do

reator e aumenta o tempo de residência do catalisador; e 4) aumenta a taxa de produção; 5) aumenta a produtividade; enquanto 6) mantém a operabilidade administrável. Todas estas vantagens ocorrem sem o risco de incrustação do reator.

Em adição, a provisão da presente composição de catalisador permite a operação continuada por tempos transientes, e resulta em temperaturas consistentes de luvas do reator durante a operação do reator uma vez que nenhuma estática ou desordens de revestimento se formam na parede do reator.

Em uma configuração, o processo forma um homopolímero de polipropileno com teor de solúveis em xileno de cerca de 0,5% a cerca de 6% em peso. Em adição, o tempo de residência aumentado do gás de propileno contribui para a formação de uma composição contendo propileno com menos que 3 ppm, ou menos que 1 ppm, de titânio residual. Em uma configuração adicional, a composição de catalisador extingue a reação de polimerização quando a temperatura do leito fluidizado for maior que cerca de 100°C.

Em uma configuração, um outro processo de polimerização é provido. O processo inclui introduzir um gás de propileno, um gás de etileno e uma composição de catalisador em um reator de polimerização. A composição de catalisador contém uma composição de pró-catalisador Ziegler-Natta, um doador de elétrons interno de éster de ácido dicarboxílico aromático, um cocatalisador contendo alumínio, e um agente de controle de seletividade (SCA). O SCA inclui uma mistura de um agente limitante de atividade e uma composição de silano. O processo inclui adicionalmente manter uma razão de alumínio para SCA total de 0,5:1 a 4:1 (ou de 0,5:1 a 50:1 quando o ALA é um alquil éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, um diéter, ou um poli(alqueno glicol)éster de ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>), e formar um copolímero de propileno e etileno.

Em uma configuração, o processo inclui formar um copolímero randômico de propileno e etileno tendo um teor

de etileno maior que cerca de 4% em peso, ou de cerca de 4% a cerca de 10% em peso de etileno. Em ainda uma configuração adicional, o processo inclui formar partículas esféricas do copolímero de propileno e etileno.

Partículas de copolímero randômico de propileno-etileno com um teor de etileno maior que 4% produzidas por sistemas catalisadores Ziegler-Natta convencionais tendem a ter uma morfologia inconsistente, irregular ou de outra forma "igual a pipoca". Remédios para este problema incluem uma redução na pressão parcial do propileno durante a polimerização. A utilização do presente sistema catalisador não requer que a pressão parcial do propileno seja reduzida para eliminar a morfologia de "pipoca" das partículas de copolímero de propileno e etileno. O uso da presente composição de catalisador produz partículas de copolímero randômico de propileno e etileno esféricas ou quase esféricas.

Para fins de exemplo e não de limitação, exemplos da presente divulgação serão proporcionados.

#### EXEMPLOS

Um catalisador SHAC® 320 comercial foi usado. O pró-catalisador A foi produzido de acordo com a patente U.S. n° 5.093.415. Consequentemente,  $Mg(OEt)_2$  foi empastado em uma mistura 50/50 (vol/vol) de  $Ti/Cl_4/$ MCB (monoclorobenzeno) (20 litros/quilograma de  $Mg(OEt)_2$ ) com DIBP (ftalato de diisobutila) (0,3 litro/quilograma de  $Mg(OEt)_2$ ). Depois que a mistura foi aquecida para 106°C, por 60 minutos, ela foi filtrada. A massa úmida resultante foi empastada em uma mistura 50/50 (em volume) de  $TiCl_4/$ MCB (20 litros/quilograma de  $Mg(OEt)_2$ ) a 106°C, por 30 minutos, filtrada, e o processo repetido uma vez mais. O sólido resultante foi lavado com isopentano e então secado com nitrogênio quente fluindo. O pró-catalisador resultante continha 2,5 por cento de Ti em peso.

Polimerização em fase líquida em Reatores de

Polimerização em Paralelo (PPRs, por Symyx)

O tamanho de partícula de catalisador do pó de catalisador foi reduzido agitando o pó com uma barra de agitação por 30-45 minutos.

5 Todos os SCAs e ALAs foram diluídos para 0,005 M em Isopar E®, exceto S-191 que foi dissolvido em tolueno antes da injeção nos PPRs. TEAL foi preparado em Isopar E® e usado como soluções de 0,02 ou 0,1 M.

Os reatores PPR purgados foram aquecidos para 50°C, TEAL e solvente de constituição de Isopar E® foram adicionados a cada reator, seguido pela adição de H<sub>2</sub> a uma pressão estabilizada de 5 psig. Os reatores foram aquecidos para a temperatura designada (67, 100 ou 115°C). Propileno foi usado a 100 psig e deixado a estabilizar por 10 min. A cada reator foi adicionado SCA ou mistura de SCA e SLA e 15 500 µl de caçador de Isopar E® e imediatamente seguido pela adição de catalisador (275 µl) e 500 µl de um caçador de Isopar E®. As reações foram temperadas com CO<sub>2</sub> após 60 minutos ou quando a conversão máxima relativa de 20 110 foi alcançada.

Polimerização em fase gasosa:

O reator é um modelo de escala piloto, de 35 cm de diâmetro e 8,4 m de altura. O reator contém um leito fluidizado de pó de polipropileno, que é fluidizado por 25 meio de um compressor e corrente de gás de reciclagem. O controle da temperatura do reator é alcançado resfriando a corrente de gás de reciclagem por meio de um trocador de calor em linha.

Catalisador, TEAL e um agente de controle de atividade 30 (SCA) ou um doador são alimentados continuamente ao reator. As alimentações são controladas de modo tal a manter as razões molares específicas de alumínio para SCA e de TEAL para titânio.

Propileno, etileno (no caso da produção de copolímero 35 randômico de etileno) hidrogênio, e nitrogênio são adicionados continuamente para manter a pressão total e razões molares pretendidas de hidrogênio para propileno e

de etileno para propileno (no caso de produção de copolímero randômico de etileno). A pressão total e a pressão parcial de propileno estão listadas na Tabela bem como a razão molar de hidrogênio/propileno.

5 O produto resina é transferido do leito fluidizado para um tambor de recepção purgado continuamente com nitrogênio umidificado.

O tempo de residência médio, baseado na taxa de produção e peso do leito do reator é aproximadamente 2 horas. A  
10 produtividade do catalisador é determinada a partir da análise de titânio do produto de polipropileno. Para comparar as produtividades obtidas em diferentes tempos de residência, os resultados são normalizados para um tempo de residência médio de 2 horas usando uma constante  
15 de deterioração de catalisador determinada experimentalmente.

As condições standard são tipicamente:

altura do leito de resina	32 kg
pressão parcial de propileno	2,206 kPa
20 velocidade do gás de reciclagem	0,36 m/s
temperatura do reator	65°C
pressão do reator	2,896 kPa.

Deve ser entendido que várias mudanças e modificações para as configurações presentemente preferidas descritas  
25 aqui serão aparentes àqueles experientes na técnica. Tais mudanças e modificações podem ser feitas sem se desviar do espírito e escopo da presente divulgação e sem diminuir sua vantagens pretendidas. É portanto intencionado que tais mudanças e modificações estejam  
30 cobertas pelas reivindicações anexas.

Para propósitos da prática de patentes dos Estados Unidos, os conteúdos de qualquer patente, pedido de patente ou publicação referenciada aqui são incorporados neste por referência em sua totalidade aqui,  
35 especialmente com relação à divulgação de estruturas, técnicas sintéticas e conhecimento geral na técnica. Deve ser entendido que várias mudanças e modificações para as

configurações presentemente preferidas descritas aqui serão aparentes àqueles experientes na técnica. Tais mudanças e modificações podem ser feitas sem se desviar do espírito e escopo da presente divulgação e sem 5 diminuir suas vantagens intencionadas. É portanto pretendido que tais mudanças e modificações estejam cobertas pelas reivindicações anexas.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de catalisador, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende:

uma ou mais composições de pró-catalisador Ziegler-Natta compreendendo um ou mais compostos de metal de transição e um ou mais ésteres de doadores de elétrons internos de ácido dicarboxílico aromático;

um ou mais cocatalisadores contendo alumínio; e

um agente de controle de seletividade (SCA) compreendendo uma mistura de

(i) um alquil éster de um ácido alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> como um agente limitante de atividade; e

(ii) uma composição de silano;

em que a composição de silano é uma mistura de dimetildimetoxisilano, e um membro selecionado do grupo consistindo em dicitlopentildimetoxisilano, metilciclohexildimetoxisilano e n-propiltrimetoxisilano, e

uma razão molar de alumínio para moles totais de SCA de 0,5:1 a 4:1.

2. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a razão molar de alumínio para SCA total é de 1:1 a 3:1.

3. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o alquil éster de um éster alifático C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> é selecionado do grupo consistindo em miristato de isopropila, sebacato de di-n-butila, e combinações dos mesmos.

4. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende miristato de isopropila e dicitlopentildimetoxisilano.

5. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende sebacato de di-n-butila e dicitlopentildimetoxisilano.

6. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição de catalisador tem uma razão de atividade normalizada A<sub>115</sub>/A<sub>67</sub> de 1% a 5%, em que a razão de atividade normalizada é definida como A<sub>115</sub>/A<sub>67</sub>, em que A<sub>115</sub> é a atividade na temperatura de

115°C e  $A_{67}$  é a atividade na temperatura de 67°C.

7. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o SCA compreende 60 a 97 por cento em moles do alquil éster de um éster alifático  $C_4-C_{30}$  e 3 a 40 por cento em moles da composição de silano.

8. Composição de catalisador, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição de catalisador tem uma razão de atividade normalizada  $A_{115}/A_{67}$  de 1% a 5%, em que a razão de atividade normalizada é definida como  $A_{115}/A_{67}$ , em que  $A_{115}$  é a atividade na temperatura de 115°C e  $A_{67}$  é a atividade na temperatura de 67°C.

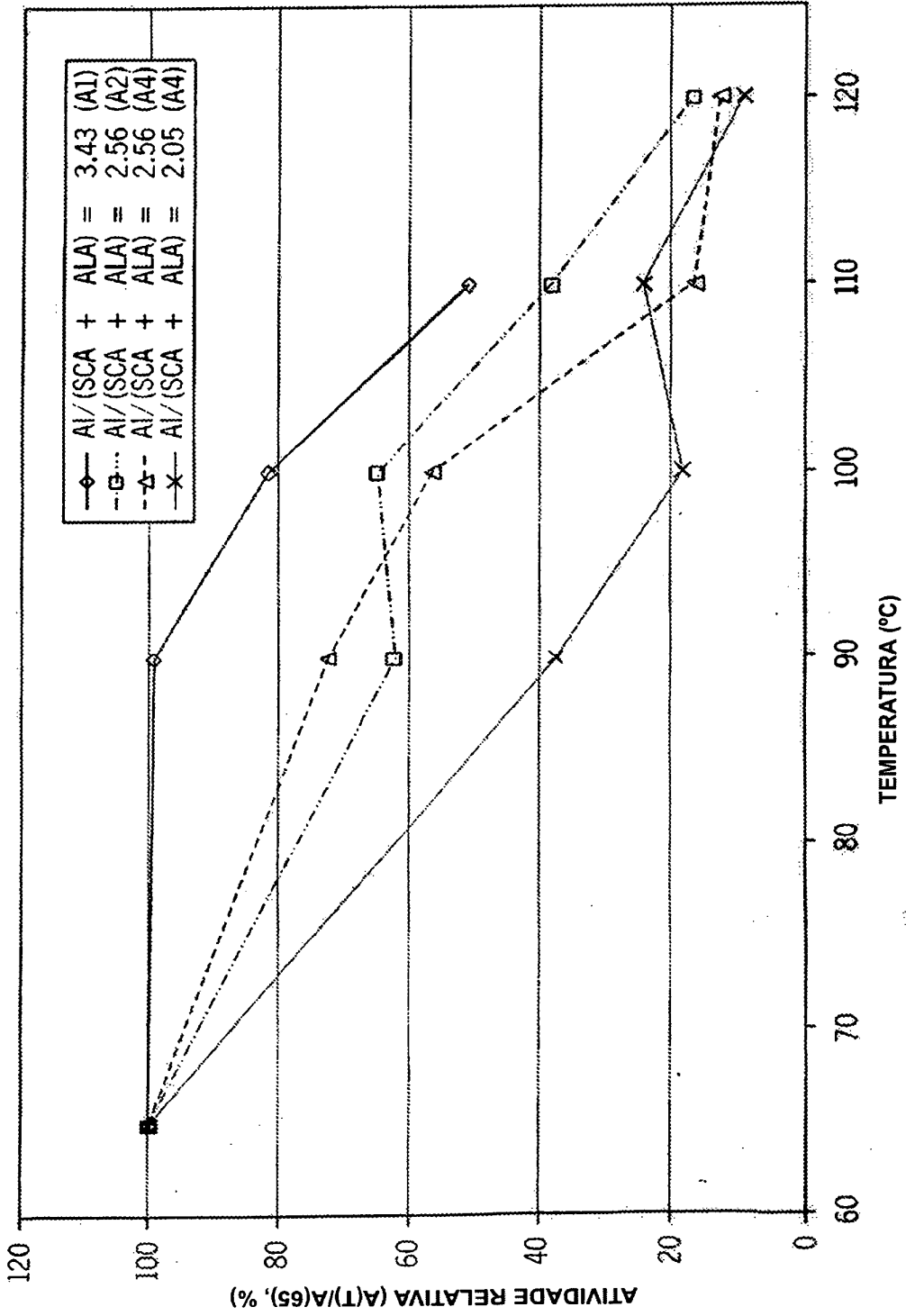


FIG.1

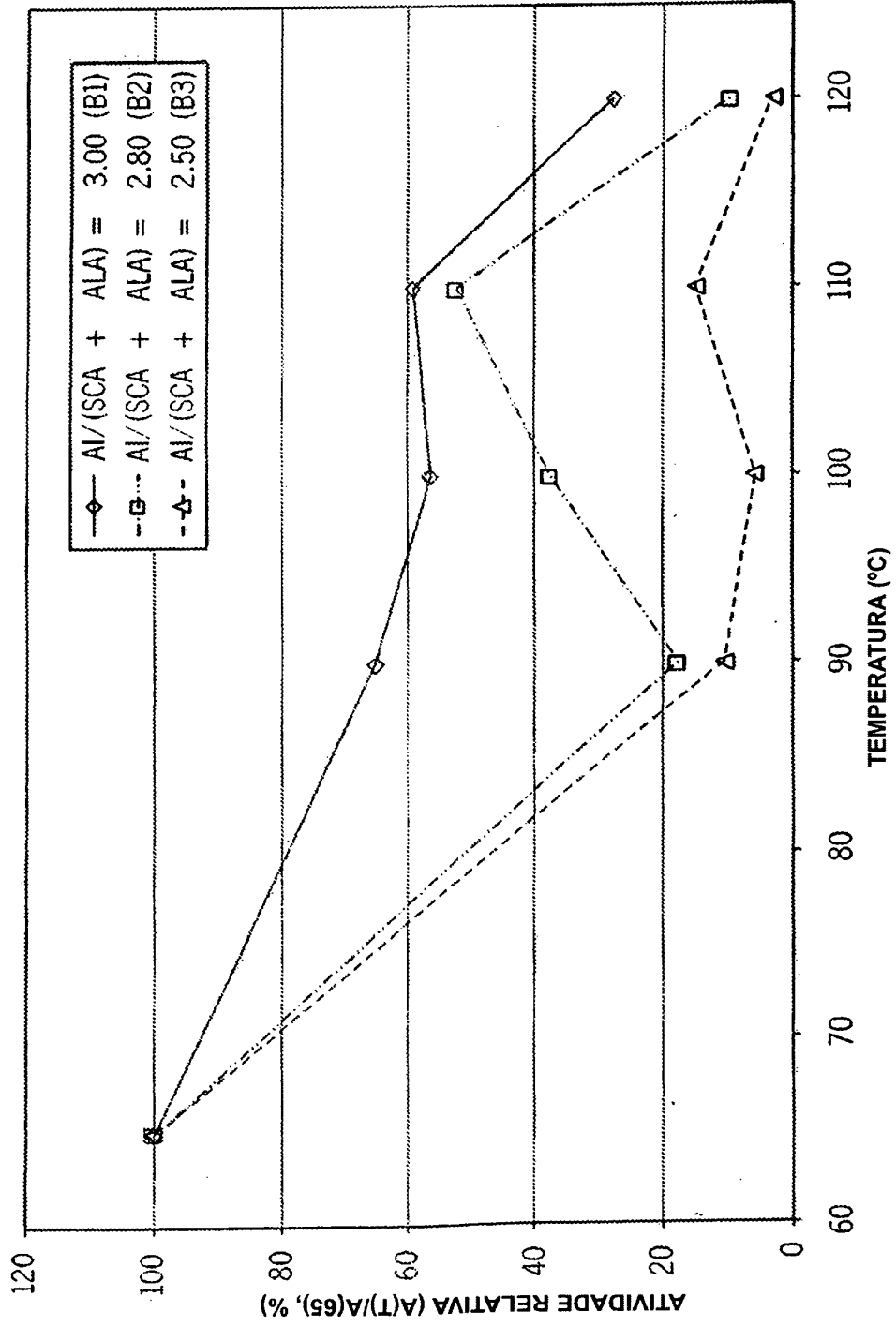


FIG.2

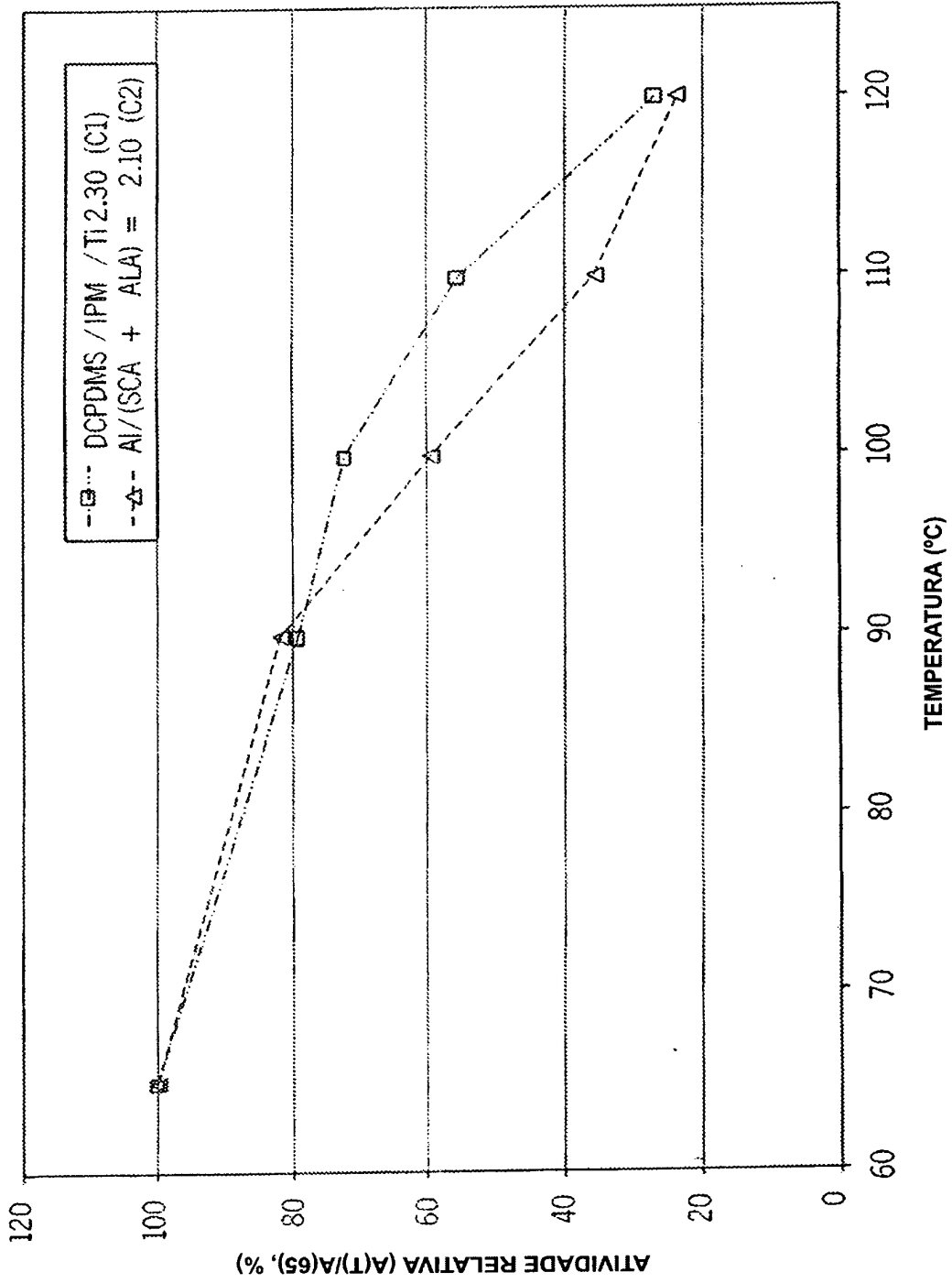


FIG.3

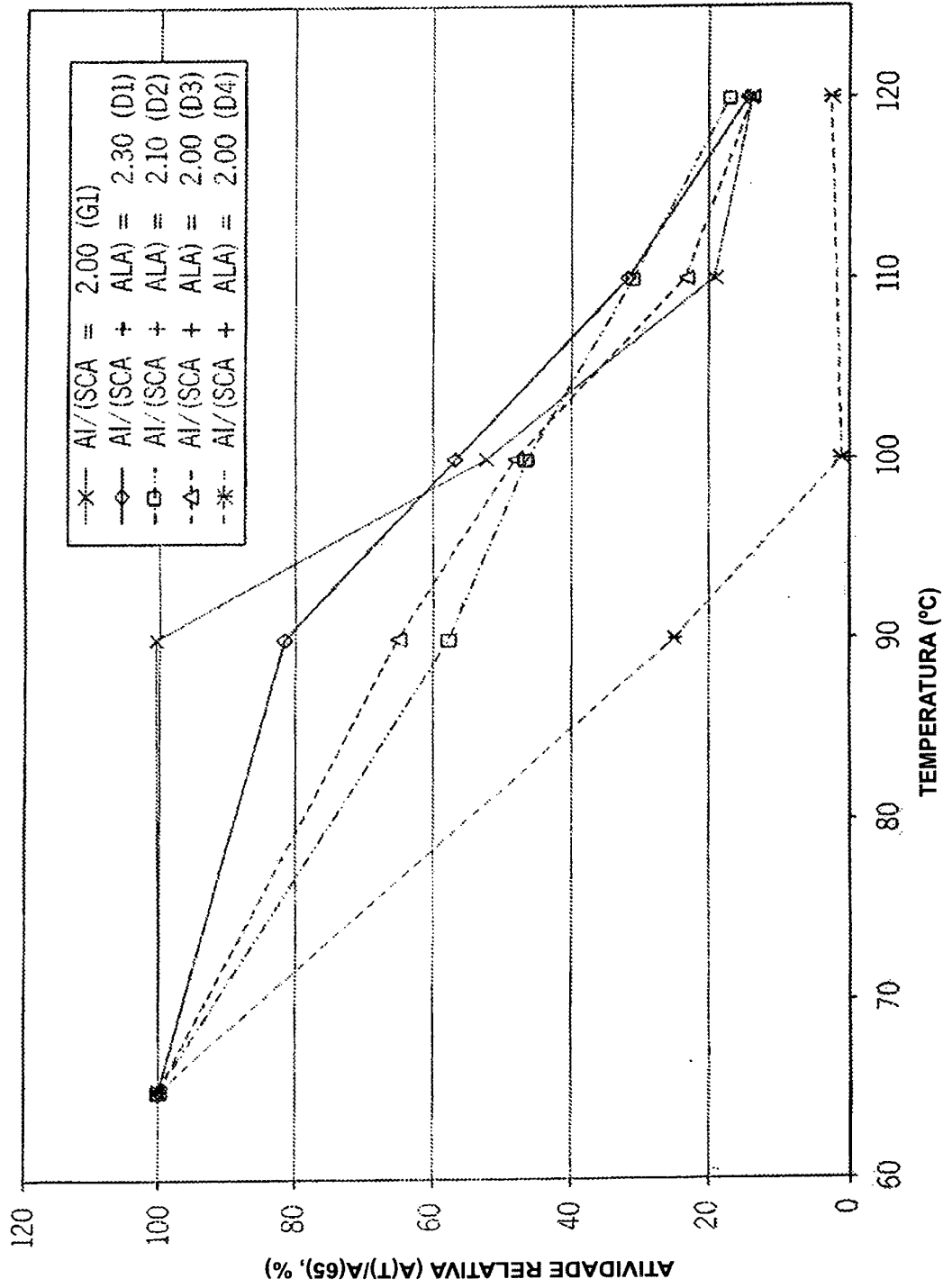


FIG.4

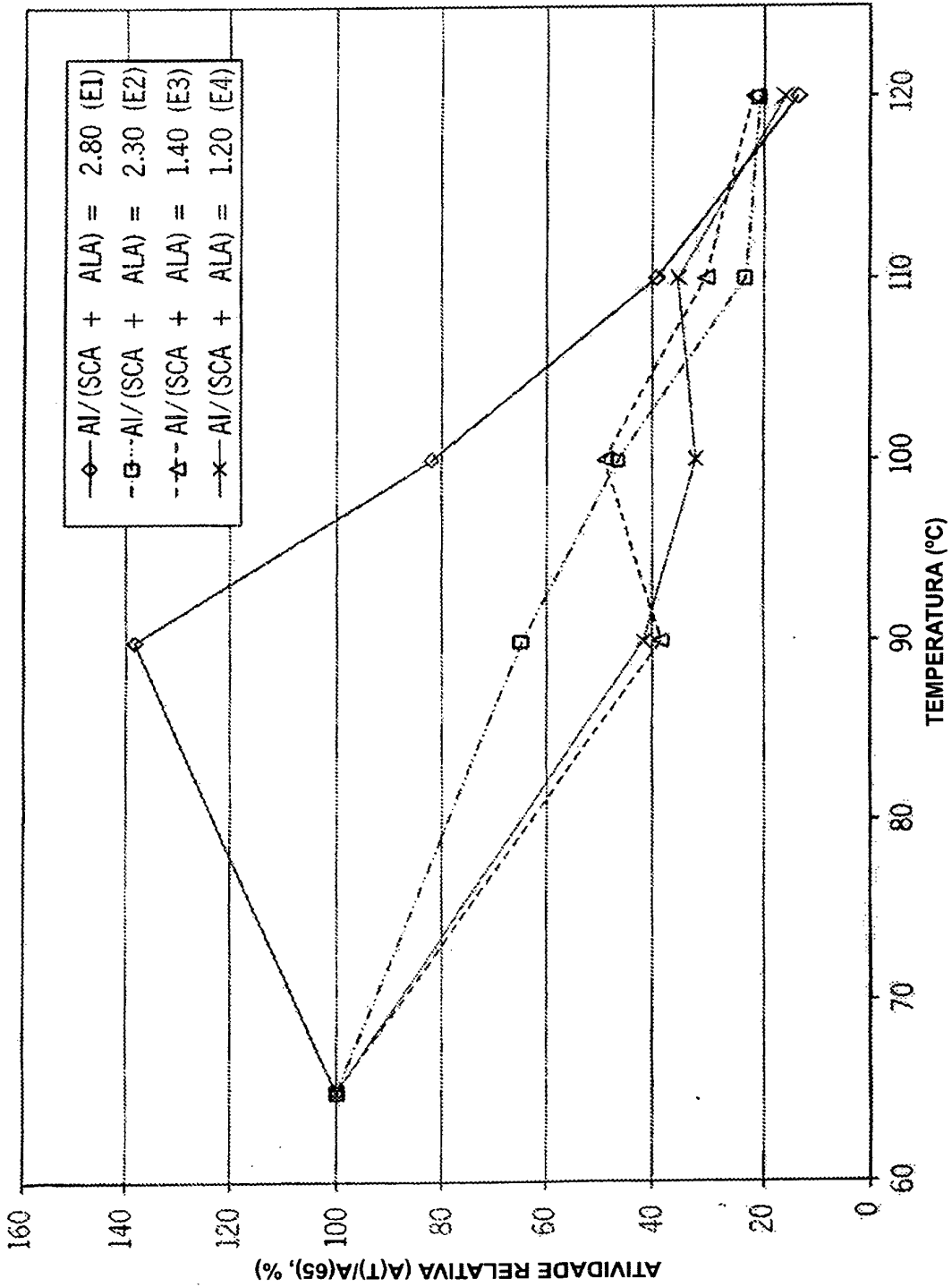


FIG.5

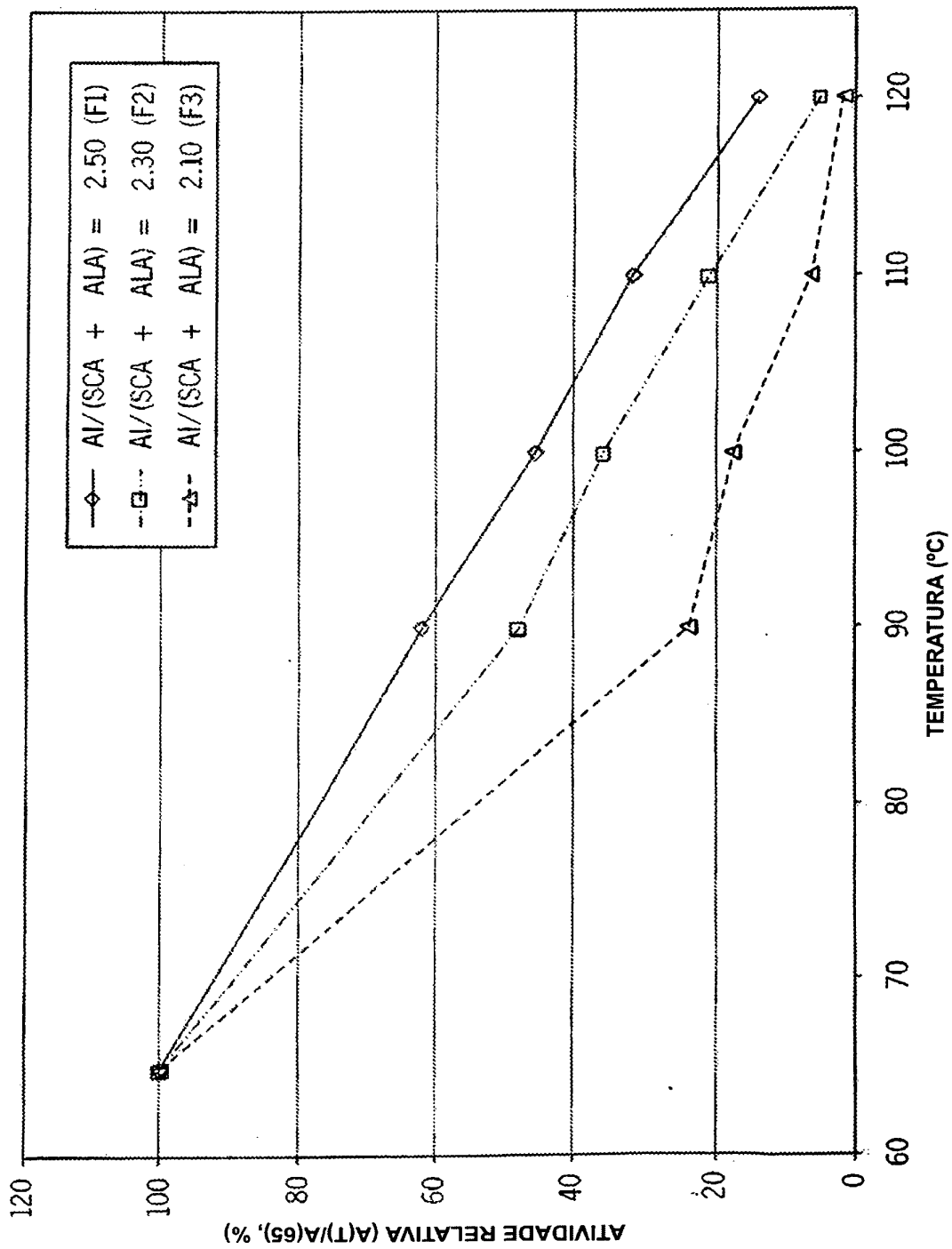


FIG.6

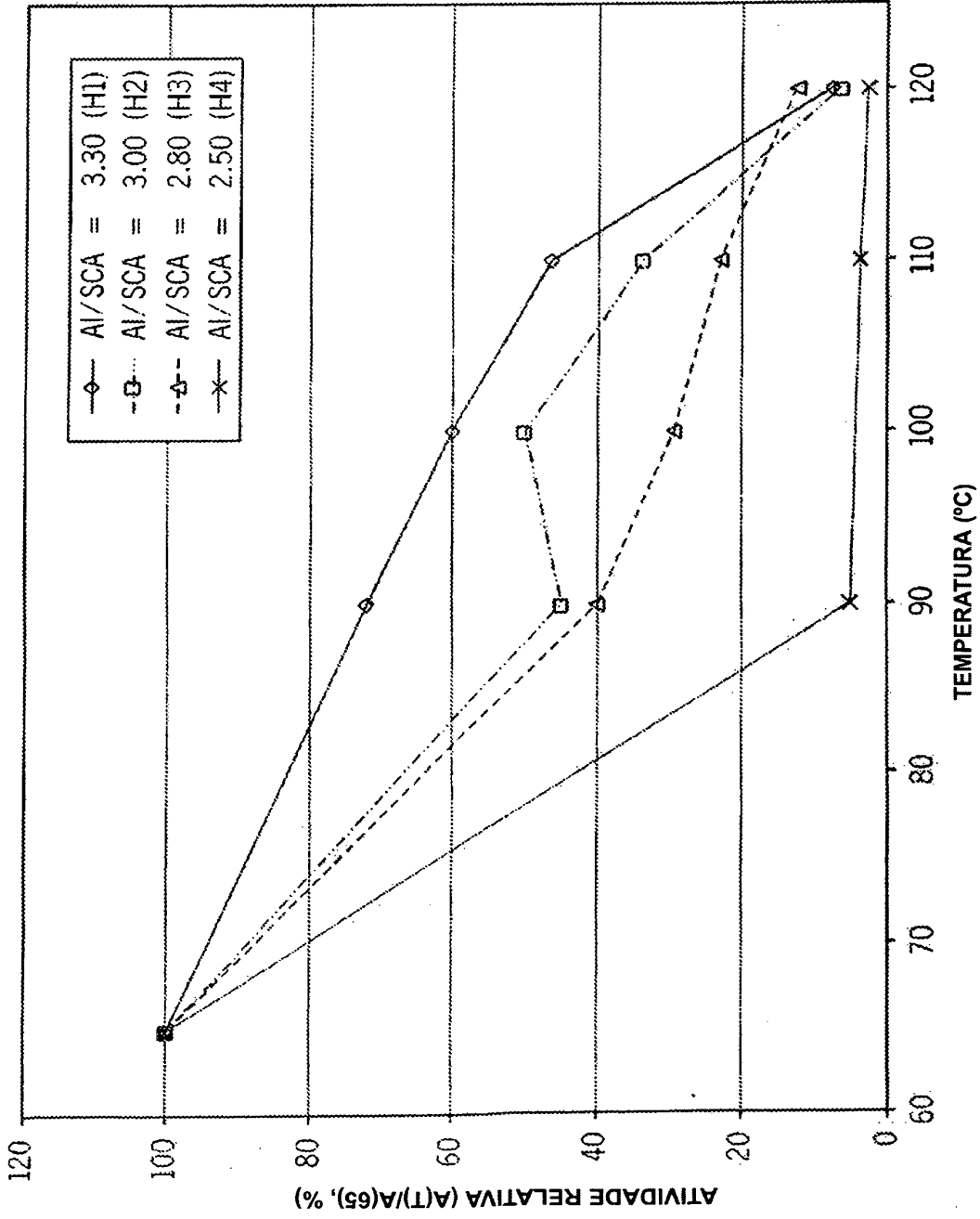


FIG.7

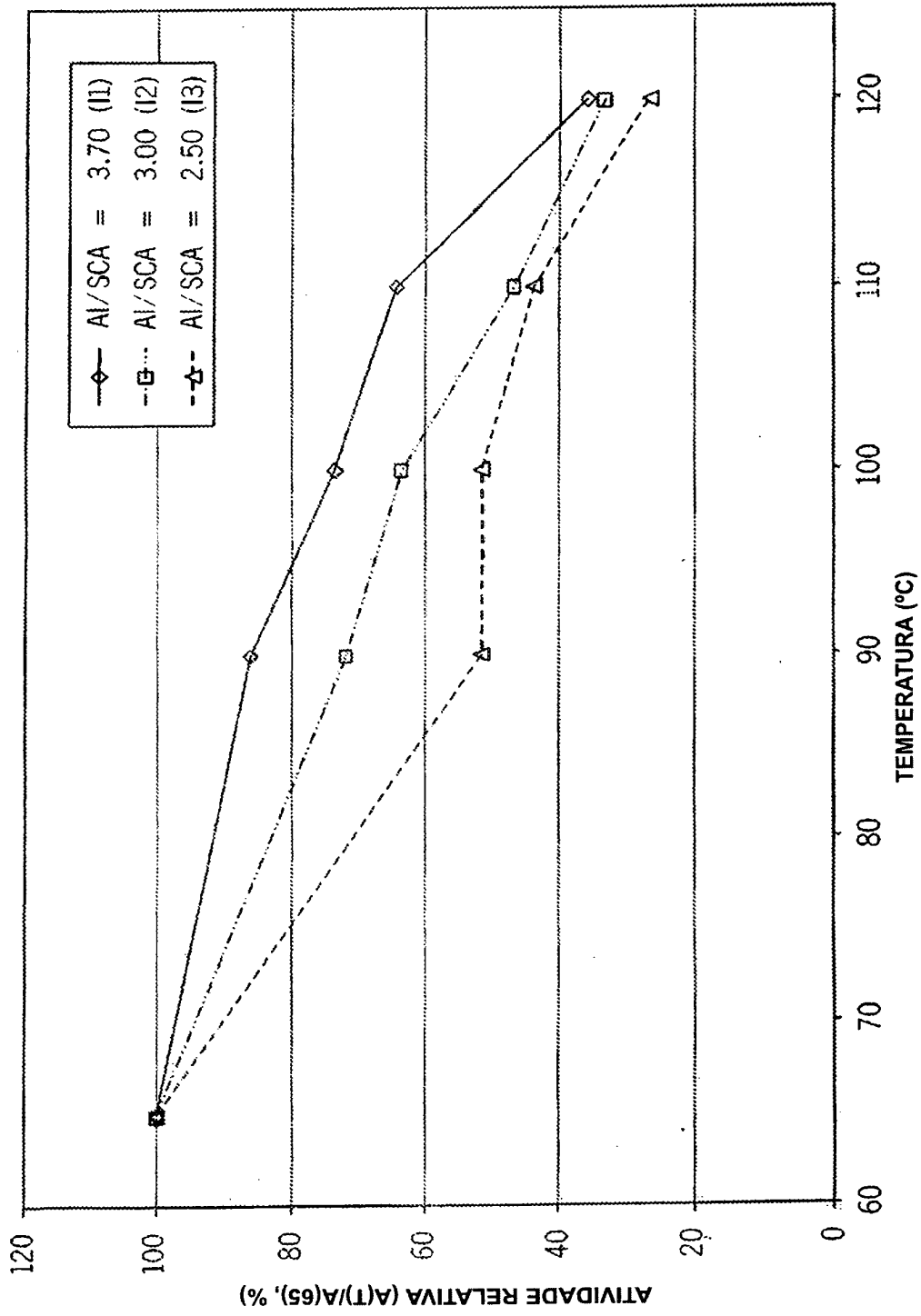


FIG.8

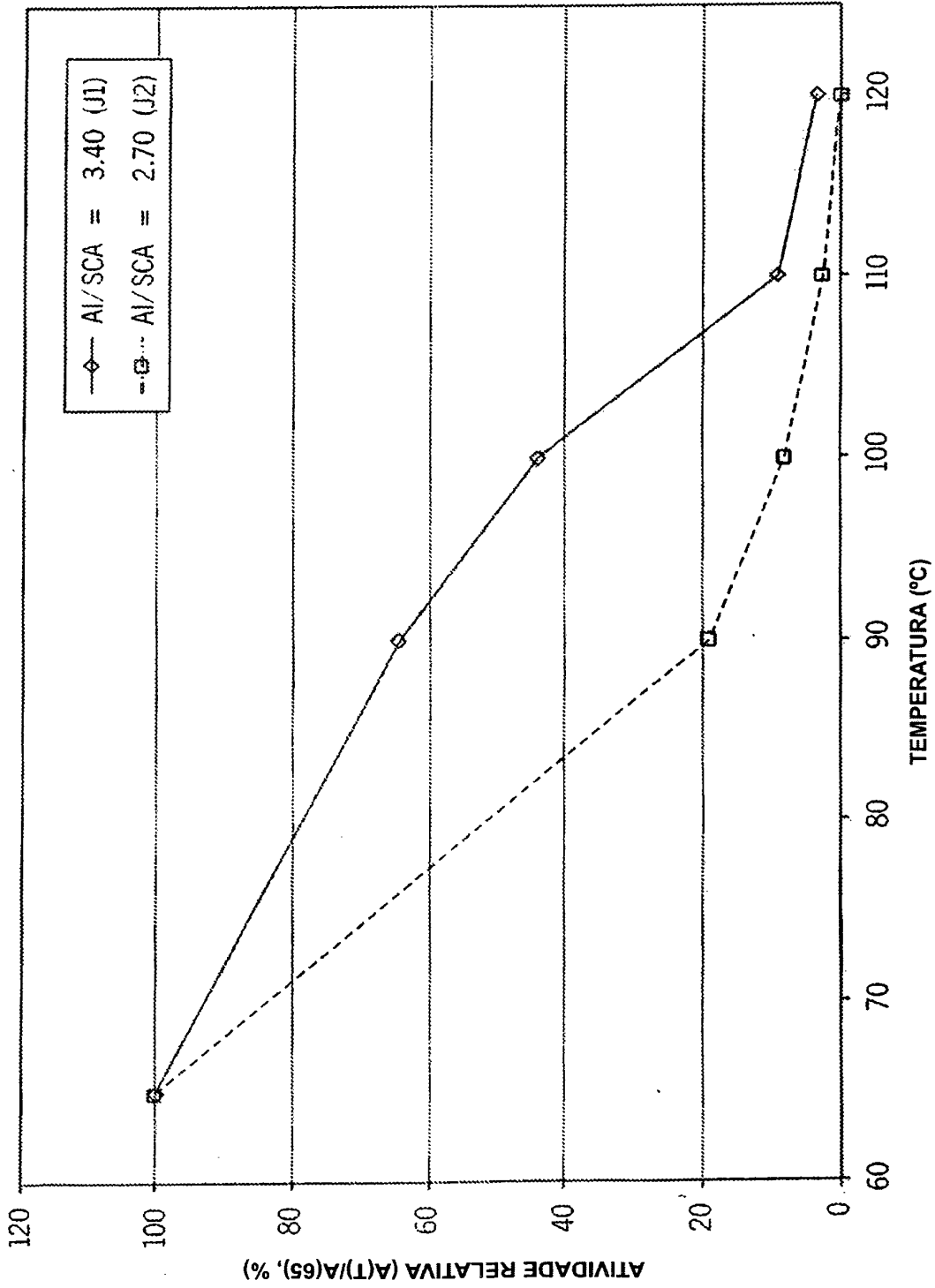


FIG.9

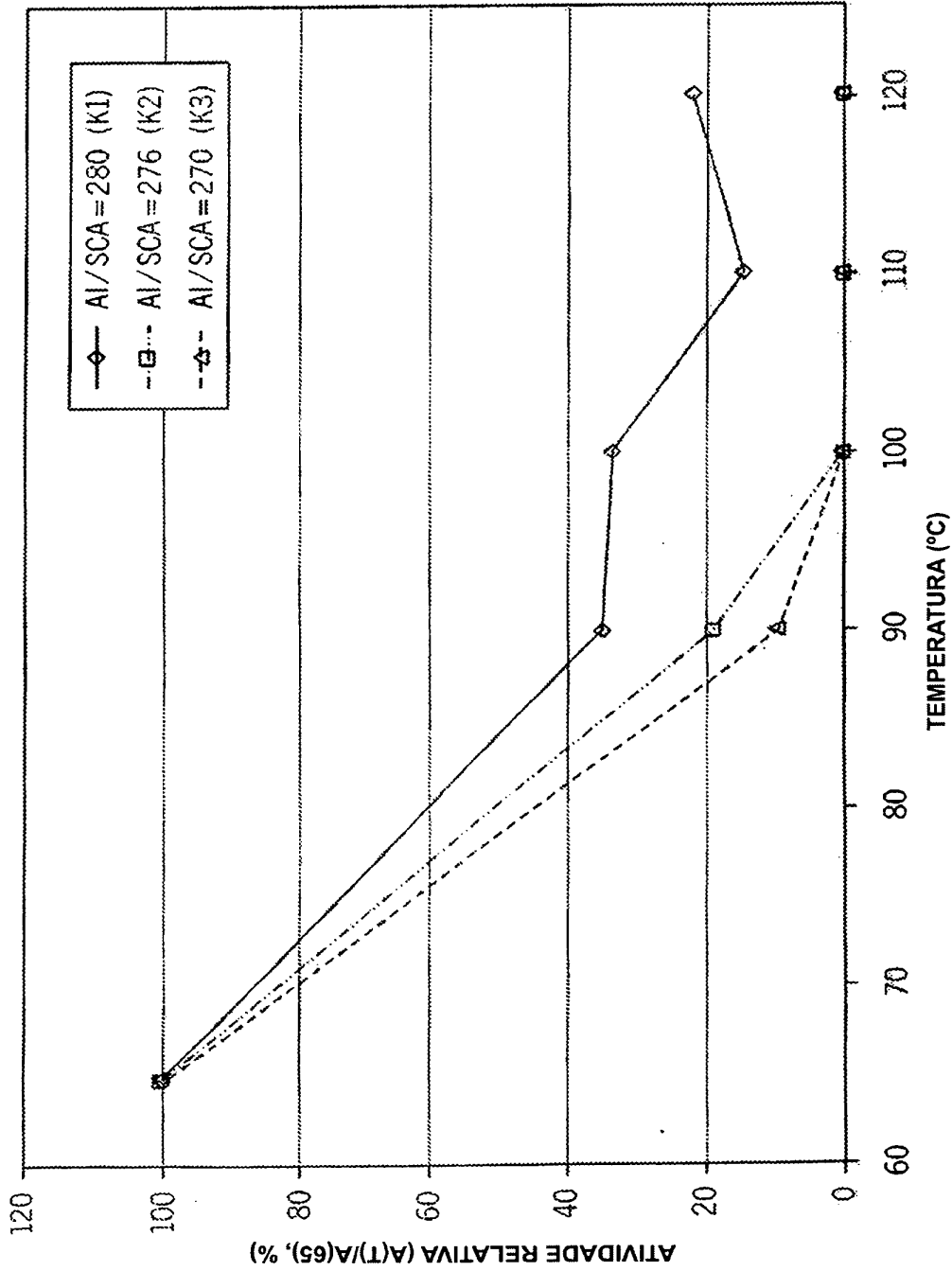


FIG.10