



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

(11) PI 0710931-8 B1



(22) Data do Depósito: 04/05/2007

(45) Data de Concessão: 06/03/2018

(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR UM ANTIESTÁTICO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, ANTIESTÁTICO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, E, PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE 1-OLEFINAS

(51) Int.Cl.: C08K 5/00

(30) Prioridade Unionista: 11/05/2006 DE 10 2006 022 255.5

(73) Titular(es): BASELL POLYOLEFINE GMBH

(72) Inventor(es): SHAHRAM MIHAN

“PROCESSO PARA PREPARAR UM ANTIESTÁTICO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, ANTIESTÁTICO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS, E, PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE 1-OLEFINAS”

5 A invenção refere-se a um processo para preparar um antiestático para polimerização de olefinas, um antiestático correspondente e um processo para a polimerização de olefinas.

Na polimerização contínua de olefinas, antiestáticos são usados para evitar carga eletrostáticas. Os compostos de atuação antiestática 10 compreendidos nestes geralmente compreendem compostos orgânicos tendo grupos funcionais polares como grupos de ácido ou éster, grupos amina ou amida ou grupos hidroxila ou éster. Os exemplos dos constituintes de antiestáticos típicos são copolímeros de polissulfona, poliaminas poliméricas, ácidos sulfônicos solúveis em óleo, polissiloxanos, alcoxiaminas, poliglicol 15 éteres, etc.

Além disso, as alquilas de metal são geralmente usadas como removedores em polimerização de olefina a fim de proteger o catalisador de ser destruído pelos traços sempre presentes de compostos polares no reator. Os removedores reagem com as impurezas antes delas poderem ter um efeito 20 sobre o catalisador. Uma atividade satisfatória é assegurada deste modo.

Uma desvantagem de todos os antiestáticos anteriores é que eles não somente tem a ação antiestática desejada como também tem um efeito negativo pronunciado sobre a reatividade de virtualmente todos os catalisadores de polimerização de olefinas.

25 Para reduzir estes efeitos negativos, foi proposto, por exemplo, em EP-A-1 255 783, introduzir um ácido carboxílico e uma alquila de metal no reator em paralelo com catalisadores de metalloceno a fim de produzir um sal de carboxilato de metal, que é conhecido como tendo uma ação antiestática, *in situ* no reator.

Mesmo se a ação de envenenamento do antiestático puder ser reduzida deste modo, uma desativação pronunciada do componente do catalisador de metal de transição sensível ainda é sempre observada. Isto é mais pronunciado, quanto menor for a quantidade da alquila de metal ou 5 aluminoxano de metal usado.

Assim, é um objeto da presente invenção superar as desvantagens acima mencionadas da técnica anterior e prover um antiestático para a polimerização de olefinas que tem uma ação antiestático boa ou mesmo melhorada com uma ação de desativação reduzida sobre o catalisador.

10 Verificou-se agora, de modo surpreendente, que os compostos de atuação antiestática convencionais, que foram reagidos com alquilas de metal antes do uso demonstram uma ação de desativação significantemente reduzida com uma melhorada condutividade e, assim, ação antiestática.

Assim, este objeto é obtido por um processo para preparar um 15 antiestático para a polimerização de olefinas por contato de

a) pelo menos um composto de atuação antiestática compreendendo pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um heteroátomo não metálico com

b) pelo menos uma alquila de metal em uma quantidade que é 20 suficiente para reagir completamente com pelo menos um átomo de hidrogênio ligado em um heteroátomo,

em que pelo menos um composto de atuação antiestática e a pelo menos uma alquila de metal estão presentes cada em uma concentração de pelo menos 0,01% em peso durante o contato. Quando misturas de compostos 25 antiestáticos e/ou alquilas de metal são usadas, a concentração é baseada na soma dos compostos de atuação antiestática compreendendo pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um heteroátomo não metálico ou a soma das alquilas de metal.

Comparação à reação in situ comum das alquilas de metal com

um antiestático no próprio reator de polimerização, as concentrações do antiestático e da alquila de metal são significantemente maiores no processo da invenção. Este aumento na concentração leva a um aumento na constante de taxa por várias ordens de grandeza, de modo que uma reação 5 essencialmente completa dos átomos de hidrogênio ligados a um heteroátomo não metálico no antiestático, a seguir também referido como hidrogênio ativo, é provavelmente tornada cineticamente possível. Em segundo lugar, a falta de competição entre a alquila de metal e o catalisador pelo hidrogênio ativo no antiestático, que é do mesmo modo suprimida pelo contato anterior do 10 composto de atuação antiestática convencional com a alquila de metal, pode ser a razão para as propriedades melhoradas do antiestático preparado deste modo, sem desejar ser restringido por esta explicação.

Para os fins da presente invenção, um composto de atuação antiestática é um composto químico que é capaz de reduzir cargas 15 eletrostáticas negativas ou positivas no reator. Ele pode ser um composto químico único ou preferivelmente também uma mistura de uma pluralidade de compostos de atuação antiestática. De acordo com a invenção, o pelo menos um composto de atuação antiestática tem pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um heteroátomo não metálico, a seguir referido como um hidrogênio ativo. Os heteroátomos podem, em princípio, ser todos heteroátomos não 20 metálicos que são pelo menos divalentes e podem, assim, não somente formar uma ligação para um carbono mas podem adicionalmente ligar a pelo menos um átomo de hidrogênio. Os heteroátomos não metálicos preferidos são O, N, S e P.

25 O pelo menos um composto de atuação antiestática preferivelmente tem uma condutividade elétrica de pelo menos 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mais preferivelmente pelo menos 0,10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mais preferivelmente pelo menos 0,20 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mais preferivelmente 0,50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, particularmente preferivelmente 1,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. No caso de misturas, pelo menos um dos

componentes deve ter uma condutividade correspondente.

Os compostos de atuação antiestática preferidos são os tendo uma massa molar de pelo menos 100 g/mol, mais preferivelmente pelo menos 150 g/mol, particularmente preferivelmente pelo menos 200 g/mol, com misturas compreendendo pelo menos tal composto de atuação antiestática também sendo preferido.

Outra preferência é dada para os compostos de atuação antiestática orgânicos, com os tendo pelo menos 5, em particular pelo menos 10, átomos de carbono sendo particularmente vantajosos.

O composto de atuação antiestática preferivelmente tem grupos funcionais compreendendo hidrogênio selecionados dentre -OH, -COOH, -NH₂, -NHR¹, -SH, -PH₂, -PHR¹ e -SO₃H, onde R¹ é um radical alquila, arila, alquilarila ou arilalquila em que um ou mais átomos de carbono também podem ser substituídos por heteroátomos.

Além disso, outros grupos funcionais que não contém qualquer hidrogênio, por exemplo, -OR¹, -COOR¹, -SO₃R¹, -SiO₂R¹, -NR¹R², -CHO, -CO-R¹, onde R¹ e R² são, cada, independentemente um do outro, um radical alquila, arila, alquilarila ou arilalquila em que um ou mais átomos de carbono também podem ser substituídos por heteroátomos e os radicais R¹ e R² podem juntos formar um anel, preferivelmente também podem estar presente.

Os compostos de atuação antiestática particularmente preferidos são os compreendendo álcoois poliídricos superiores e seus éteres, por exemplo, sorbitol, polialcoois, éteres polialcool, álcoois polivinílicos, polietileno glicóis e seus éteres com álcoois graxos, ácidos carboxílicos, substâncias ativas em ânions, como -sabões de ácido graxo C₁₂-C₂₂ de metais alcalino ou alcalino terroso, sais de sulfatos de alquila de álcoois primários ou secundários superiores, tendo a fórmula geral ROSO₃M (M = metal alcalino, metal alcalino terroso, R = alquila, arila, arilalquila ou alquilarila) ou (RR')CHOSO₃M, sais de ésteres misturados de álcoois polifuncionais com

ácidos graxos superiores, e ácido sulfúrico, C₁₂-C₂₂-ácidos sulfônicos ou seus sais da fórmula geral R¹SO₃M, ácidos alquilarilsulfônicos ou seus sais, por exemplo, ácido dodecilbenzenossulfônico, derivados de ácido fosfórico como di(alcoxipolietoxietil) fosfatos da fórmula geral [RO(CH₂CH₂O)_n]₂POOM ou 5 derivados de ácido fitico como descrito, por exemplo, em EP-A 453116, desativadores ativos em cátions, como sais de amônio quaternário da fórmula geral R¹R²R³R⁴NX, onde X é um átomo de halogênio e R¹ a R⁴ são, independentemente um do outro, um radical alquila, preferivelmente um tendo pelo menos 8 átomos de carbono. Também são apropriados, por 10 exemplo, complexos de metal como as cianoftalocianinas descritas em WO 93/24562.

Os compostos de atuação antiestática particularmente utilizáveis são os compostos compreendendo nitrogênio não voláteis, como aminas ou amidas ou seus sais, em particular aminas e amidas poliméricas ou 15 oligoméricas. Exemplos que podem ser mencionados são polietoxialquilaminas ou polietoxialquilamidas da fórmula geral R¹N[(R²O)_mR][(R³O)_nH] ou R¹CON[(R₂O)_mR][(R³O)_nH], onde R¹ a R³ são radicais alquila, no caso de R¹ preferivelmente radicais alquila tendo pelo 20 menos 8 átomo de carbono, preferivelmente pelo menos 12 átomos de carbono, e n, m são iguais a ou maiores do que 1, como descrito em DE-A 31 088 43. Encontram-se também constituintes de antiestáticos comerciais (por exemplo, Atmer® 163; de Uniqema). Também é possível usar misturas de sal 25 compondo sais de cálcio de ácido medialânico e sais de cromo de ácido N-estearilantranílico, como descrito em DE-A 3543360, ou misturas de um sal de metal de ácido medialânico, um sal de metal de ácido antranílico e uma poliamina como descrito em EP-A 636 636.

Outros compostos de atuação antiestática particularmente utilizáveis são as poliaminas ou copolímeros de poliamina ou misturas de tais compostos com outros compostos, em particular compostos poliméricos.

Além de poliaminas simples, como polivinilamina, poliaminas não voláteis apropriadas são vantajosamente obtidas a partir da reação de monoaminas primárias alifáticas como n-octilamina ou n-dodecilamina ou diaminas alifáticas N-alquil-substituídas como N-n-hexadecil-1,3-propanodiamina e 5 epiclorohidrina. Estes poliaminopolíois não têm somente grupos amino mas também grupos hidroxila. Um estudo geral de tais copolímeros de poliamina é dado em US 3.917.466. Os copolímeros de polissulfona são polímeros particularmente apropriados para usar junto com as poliaminas ou os copolímeros de poliamina. Os copolímeros de polissulfona são 10 preferivelmente de modo amplo não ramificados e são feitos até partir de olefinas e unidades de SO₂ em uma relação molar de 1:1. Um estudo geral de copolímeros de polissulfona apropriados também é dado em US 3.917.466. 1-Deceno de polissulfona pode ser mencionado a título de exemplo. Misturas compreendendo copolímeros de polissulfona, uma poliamina e um ácido 15 sulfônico de cadeia longa são descritos em US 5026795 e 4182810.

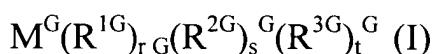
Em uma forma de realização particularmente preferida, pelo menos um composto de atuação antiestática compreende um copolímero de polissulfona, uma poliamina polimérica e um ácido sulfônico solúvel em óleo. Misturas deste tipo são descritas, por exemplo, em WO 00/68274 ou WO 20 20 02/040554. A reação destas misturas resulta, em particular, no ácido sulfônico solúvel em óleo compreendendo hidrogênio ativo sendo convertido em um composto que não compreende qualquer hidrogênio ativo. Os ácidos sulfônicos preferidos são ácidos naftilsulfônicos ou fenilsulfônicos monossubstituídos ou dissustituídos.

Outros compostos de atuação antiestática podem ser encontrados em FR 2478654, US 5026795, EP-A 453116, US 4675368, EP-A 25 584574 ou US 5391657.

Em uma forma de realização da presente invenção, os antiestáticos compreendem um alquilsulfonato de metal solúvel em óleo que

pode ser preparado por reação de uma alquila de metal com como um ácido sulfônico solúvel em óleo. O antiestático particularmente preferivelmente ainda compreende um copolímero de polissulfona e uma poliamina polimérica.

5 Para os fins da presente invenção, alquilas de metal são compostos de metais ou semi-metais com alquilas cíclicas ou lineares, arilas, alquilarilas e/ou arilalquilas que são capazes de reagir com o hidrogênio ativo dos antiestáticos. É também possível usar misturas de alquilas de metal aqui. Alquilas de metal apropriadas são as da fórmula geral (I),



10 onde

M^G é Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, boro, alumínio, gálio, índio, tálio, zinco, em particular Li, Na, K, Mg, boro, alumínio ou Zn,

15 R^{1G} é hidrogênio, C_1-C_{10} -alquila, C_6-C_{15} -arila, alquilarila ou arilalquila cada tendo de 1 a 10 átomos de carbono no radical alquila e de 6 a 20 átomos de carbono no radical arila,

R^{2G} e R^{3G} são cada hidrogênio, halogênio, C_1-C_{10} -alquila, C_6-C_{15} -arila, alquilarila, arilalquila ou alcóxi cada tendo de 1 a 20 átomos de carbono no radical alquila e de 6 a 20 átomos de carbono no radical arila, ou alcóxi com C_1-C_{10} -alquila ou C_6-C_{15} -arila,

20 r^G é um número inteiro de 1 a 3 e

s^G e t^G são números inteiros na faixa de 0 a 2, com a soma $r^G+s^G+t^G$ correspondendo a valência de M^G ,

25 com as alquilas de metal geralmente não sendo idênticas para os ativadores para os catalisadores. Também é possível usar misturas de várias alquilas de metal da fórmula (I).

Dentre as alquilas de metal da fórmula geral (I), a preferência é dada para as em que

M^G é lítio, magnésio, boro e alumínio e

R^{1G} é C_1-C_{20} -alquila.

As alquilas de metal particularmente preferidas da fórmula (I) são metil lítio, etil lítio, n-butil lítio, cloreto de metilmagnésio, brometo de metilmagnésio, cloreto de etilmagnésio, brometo de etilmagnésio, cloreto de butilmagnésio, dimetilmagnésio, dietilmagnésio, dibutilmagnésio, n-butil-n-octilmagnésio, n-butil-n-heptilmagnésio, em particular n-butil-n-octilmagnésio, tri-n-hexilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-butilalumínio, trietilalumínio, cloreto de dimetilalumínio, fluoreto de dimetilalumínio, dicloreto de metilalumínio, sesquicloreto de metilalumínio, cloreto de dietilalumínio e trimetilalumínio e misturas dos mesmos. Os produtos de hidrólise parcial de alquilas de alumínio com álcoois também podem ser usados.

As alquilas de metal as mais utilizáveis são trietilalumínio, trimetilalumínio, tri-hexilalumínio e butil lítio.

O composto de atuação antiestática e a alquila de metal são levadas ao contato em uma concentração em cada caso de pelo menos 0,01% em peso, preferivelmente pelo menos 0,05% em peso, particularmente preferivelmente pelo menos 0,1% em peso, a fim de assegurar uma reação suficiente. Uma concentração relativamente elevada é particularmente importante no caso de tempos de contato curtos. O composto de atuação antiestática e a alquila de metal podem ser usados na forma diluída ou não diluída, com o uso de uma solução sendo preferida. Uso em um hidrocarboneto inerte ou o monômero ou um dos monômeros é particularmente preferido.

O composto de atuação antiestática e a alquila de metal podem, por exemplo, estar presentes na forma pura, em solução ou em suspensão durante o contato. Um dos dois componentes também podem estar presentes na forma suportada.

A alquila de metal é usada em uma quantidade que é suficiente

para ligar o hidrogênio ligado aos heteroátomos, abaixo também referido como hidrogênio ativo. Resultados particularmente bons são obtidos quando a alquila de metal é usada em pelo menos uma quantidade estequiométrica relativa para o hidrogênio ativo composto no composto antiestático. A 5 preferência particular é dada para um excesso de 1,1 a 1,5 vezes a quantidade estequiométrica.

O antiestático preparado neste modo pode ser introduzido no reator com o auxiliar de todos os métodos comuns. O antiestático pode ser introduzido no reator separadamente dos outros materiais. No entanto, ele é 10 preferivelmente introduzido como uma solução em um solvente inerte como alcanos.

Ele pode ser introduzido diretamente no reator ou em uma linha levando ao reator.

A 15 preparação do antiestático por contato do composto de atuação antiestática com uma alquila de metal pode ser realizada em um aparelho separado antes da polimerização, mas a preferência é dada para preparar o antiestático no reator imediatamente antes do uso. A preferência particular é dada para realizar o contato em uma linha levando ao reator ou um vaso conectado em tal linha.

O 20 contato é realizado antes do composto antiestático poder entrar em contato com o catalisador e o tempo de contato deve ser suficiente para assegurar uma reação completa do hidrogênio ativo. O contato do composto de atuação antiestática com a alquila de metal é preferivelmente realizado durante pelo menos 5 s antes da introdução no reator. A preferência 25 é dada para um tempo de contato de 10 s a 10 h, mais preferivelmente de 15 s a 1 h, particularmente preferivelmente de 20 s a 30 min, antes da introdução no reator.

A presente invenção ainda provê um processo para a polimerização de monômeros insaturados, em particular, 1-olefinas, em

temperaturas de 20 a 200 °C e pressões de 0,1 a 20 MPa na presença de um catalisador de polimerização usando a mistura antiestática da invenção.

O processo é apropriado, em particular, para a polimerização de olefinas e especialmente para a polimerização de 1-olefinas (α -olefinas),
5 isto é, hidrocarbonetos tendo ligações duplas terminais, sem ser restrito à mesma. Os monômeros apropriados podem ser compostos olefinicamente insaturados funcionalizados como éster ou derivados de amida de ácido metacrílico ou acrílico, por exemplo, acrilatos, metacrilatos, ou acrilonitrila. A preferência é dada para compostos olefínicos não polares, incluindo 1-
10 olefinas aril-substituídas. As 1-olefinas particularmente preferidas são C₂-C₁₂-1-alquenos ramificado ou linear, em particular, C₂-C₁₀-1-alquenos linear como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno ou C₂-C₁₀-1-alquenos ramificados como 4-metil-1-penteno, dienos
15 não conjugados e conjugados como 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno ou 1,7-octadieno ou compostos vinilaromáticos como estireno ou estireno substituído. Também é possível polimerizar misturas de várias α -olefinas. As olefinas apropriadas também incluem as em que a ligação dupla é parte de uma estrutura cíclica que pode ter um ou mais sistemas de anel. Exemplos são ciclopenteno, norborneno, tetraciclododeceno ou metilnorborneno ou dienos
20 como 5-etilideno-2-norborneno, norbornadieno ou etilnorbornadieno. Também é possível polimerizar misturas de duas ou mais olefinas.

O processo pode ser usado em particular para a homopolimerização ou copolimerização de etileno ou propileno. Como comonômeros em polimerização de etileno, a preferência é dada para usar até
25 40% em peso de C₃-C₈-1-alquenos, em particular, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e/ou 1-octeno. Os comonômeros preferidos em polimerização de propileno são até 40% em peso de etileno e/ou buteno. A preferência particular é dada para um processo em que etileno é copolimerizado com até 20% em peso de 1-hexeno e/ou 1-buteno.

A polimerização de olefinas pode ser realizada usando todos catalisadores de polimerização de olefina comuns. A preferência é dada para usar os catalisadores de sítio único. Para os fins da presente invenção, os catalisadores de sítio único são catalisadores com base nos compostos de coordenação de metal de transição quimicamente uniformes. Os catalisadores de sítio único particularmente apropriados são os compreendendo ligandos orgânicos ligados por sigma ou pi, volumosos, por exemplo, catalisadores com base em complexos bis-cp ou mono-cp, abaixo também referidos coletivamente como catalisadores de metalloceno, ou catalisadores com base em complexos de metal de transição posterior, em particular, complexos de ferro-bisimina.

Além disso, também é possível usar catalisadores Phillips com base em óxido de cromo ou catalisadores Ziegler com base em Ti. A preparação e uso dos catalisadores conhecidos em polimerização de olefina são geralmente conhecidos.

A preferência é dada para o processo em combinação com catalisadores híbridos. Para os fins da presente invenção, os catalisadores híbridos são sistemas de catalisador que tem pelo menos dois tipos diferentes de sítios ativos derivados de pelo menos dois materiais de partida quimicamente diferentes. Os sítios ativos diferentes podem ser sítios ativos que são compostos de vários catalisadores de sítio único. No entanto, também é possível usar sítios ativos que são derivados de catalisadores Ziegler-Natta ou catalisadores com base em cromo, por exemplo, catalisadores Phillips.

Os catalisadores híbridos particularmente preferidos são os compreendendo complexos de metal de transição tardia, em particular, complexos de ferro-bisimina, e pelo menos um outro metalloceno de mono-cp ou bis-cp ou um catalisador Ziegler.

O processo pode ser realizado usando todos os métodos de polimerização de pressão baixa industrialmente conhecidos, em temperaturas

na faixa de 0 a 200 °C, preferivelmente de 25 a 150 °C e particularmente preferivelmente de 40 a 130 °C, e sob pressões de 0,05 a 10 MPa e particularmente preferivelmente de 0,3 a 4 MPa. A polimerização pode ser realizada em batelada ou preferivelmente continuamente em um ou mais 5 estágios. Processos em solução, processos em suspensão, processos em fase de gás agitado e processos de fase de gás em leito fluidizado são todos possíveis. Processos deste tipo são geralmente conhecidos do versado na técnica. Dentre os processos de polimerização mencionados, polimerização 10 em fase de gás, em particular, em reatores de fase de gás de leito fluidizado, polimerização em solução e polimerização em suspensão, em particular, em reatores de circuito e reatores de tanque agitados, são preferidos.

No caso de polimerizações em suspensão, a polimerização é geralmente realizada em um meio em suspensão, preferivelmente em um hidrocarboneto inerte como isobutano ou misturas de hidrocarbonetos ou 15 também nos próprios monômeros. As temperaturas de polimerização em suspensão estão geralmente na faixa de -20 a 115 °C, e a pressão está na faixa de 0,1 a 10 MPa. O teor em sólidos da suspensão está geralmente na faixa de 10 a 80%. A polimerização pode ser realizada tanto em batelada, por exemplo, em autoclaves de agitação, e continuamente, por exemplo, em 20 reatores de tubo, preferivelmente em reatores de circuito. Em particular, ela pode ser realizada pelo processo Phillips PF, como descrito em US-A 3 242 150 e US-A 3 248 179.

Os meios de colocação em suspensão apropriados são todos meios que são geralmente conhecidos para usar em reatores de suspensão. O 25 meio de suspensão deve ser inerte e ser líquido ou supercrítico sob as condições de reação e deve ter um ponto de ebulação que é显著mente diferente do dos monômeros e comonômeros usados a fim de tornar possível que estes materiais de partida sejam recuperados da mistura de produto por destilação. Os meios de suspensão comuns são hidrocarbonetos saturados

tendo de 4 a 12 átomos de carbono, por exemplo, isobutano, butano, propano, isopentano, pentano e hexano, ou uma mistura dos mesmos, que também é conhecida como óleo diesel.

Em um outro processo preferido de polimerização em suspensão, a polimerização ocorre em uma cascata de 2 ou preferivelmente 3 ou 4 vasos agitados na presença de um catalisador Ziegler. A massa molar da fração de polímero preparada em cada dos reatores é preferivelmente fixada por adição de hidrogênio na mistura de reação. O processo de polimerização é preferivelmente realizado com a maior concentração de hidrogênio e a menor concentração de comonômero, com base na quantidade de monômero, sendo fixada no primeiro reator. Nos outros reatores subseqüentes, a concentração de hidrogênio é gradualmente reduzida e a concentração de comonômeros é alterada, em cada caso uma vez novamente com base na quantidade de monômero. Etileno ou propileno é preferivelmente usado como monômero e uma 1-olefina tendo de 4 a 10 átomos de carbono é preferivelmente usada como comonômero.

Porque o catalisador Ziegler geralmente sofre uma redução em sua atividade de polimerização com elevação da concentração de hidrogênio e porque uma diluição relacionada com o processo da suspensão com conversão total crescente ocorre, as partículas do polímero reagindo no primeiro reator tem o tempo de residência médio mais longo. Por esta razão, a maior conversão do monômero adicionado para homopolímero ou do monômero e comonômero adicionado para copolímero é obtida no primeiro reator, comparado com os reatores a jusante.

Nos reatores de circuito, a mistura de polimerização é bombeada continuamente através de um tubo de reator cíclico. Como um resultado da circulação bombeada, misturação contínua da mistura de reação é obtida e o catalisador introduzido e os monômeros alimentados são distribuídos na mistura de reação. Além disso, a circulação bombeada evita a

sedimentação do polímero em suspensão. A remoção do calor de reação via a parede do reator é também promovida pela circulação bombeada. Em geral, estes reatores consistem essencialmente de um tubo de reator cíclico tendo uma ou mais pernas ascendentes e uma ou mais pernas descendentes que são 5 encerradas por camisas de resfriamento para remoção do calor de reação e também seções de tubos horizontais que conectam as pernas verticais. A bomba impulsora, as instalações de alimentação do catalisador e as instalações de alimentação do monômero e também as instalações de descarga, assim em geral as pernas de assentamento, são geralmente 10 instalados na seção de tubo inferior. No entanto, o reator também pode ter mais do que duas seções de tubo vertical, de modo que uma disposição sinuosa é obtida.

O polímero é geralmente descartado continuamente do reator de circuito vias as pernas de assentamento. As pernas de assentamento são 15 fixações verticais que se ramificam da seção do tubo do reator inferior e em que as partículas do polímero podem sedimentar. Após sedimentação do polímero ter ocorrido em um grau particular, uma válvula na extremidade inferior das pernas de assentamento é brevemente aberta e o polímero sedimentado é descarregado descontinuamente.

Em uma forma de realização preferida, a polimerização em suspensão é realizada em um reator de circuito em uma concentração de etileno de pelo menos 10 mols%, preferivelmente 15 mols%, particularmente preferivelmente 17 mols%, com base no meio de suspensão. Para o fim destas cifras, o meio de suspensão não é o meio de suspensão de entrada, como 20 isobutano sozinho, mas ao contrário a mistura deste meio de suspensão de entrada com os monômeros dissolvidos dentro da mesma. A concentração de etileno pode ser facilmente determinada por análise cromatográfica de gás do meio de suspensão.

Um processo de polimerização preferido é o realizado em uma

fase de gás agitada ou fluidizada horizontalmente ou verticalmente.

A preferência particular é dada para polimerização em fase de gás em um reator de leito fluidizado, em que o gás do reator circulado é alimentado na extremidade inferior de um reator e é retirado novamente em

5 sua extremidade superior. Quando este processo é empregado para a polimerização de 1-olefinas, o gás do reator circulado é geralmente uma mistura da 1-olefina a ser polimerizada, se desejado um regulador de peso molecular como hidrogênio e gases inertes como nitrogênio e/ou alcanos inferior como etano, propano, butano, pentano ou hexano. O uso de propano,

10 se apropriado em combinação com outros alcanos inferior, é preferido. A velocidade do gás no reator precisa ser suficientemente elevada primeiro para fluidizar o leito misto de polímero finamente dividido presente no tubo e servindo como zona de polimerização e segundo para remover o calor de polimerização efetivamente (modo não condensado). A polimerização

15 também pode ser realizada no modo condensado ou supercondensado, em que parte do gás circulante é resfriada a abaixo do ponto de névoa e retornada para o reator junto como uma mistura em duas fases ou separadamente como uma fase líquida e uma gás a fim de fazer um uso adicional de entalpia de vaporização para o resfriamento do gás de reação.

20 Nos reatores de leito fluidizado em fase de gás, é aconselhável trabalhar em pressões de 0,1 a 10 MPa, preferivelmente de 0,5 a 8 MPa e em particular de 1,0 a 3 MPa. Além disso, a capacidade de resfriamento depende da temperatura em que a (co) polimerização no leito fluidizado é realizada. O processo é vantajosamente realizado em temperaturas de 30 a 160 °C, 25 particularmente preferivelmente de 65 a 125 °C, com temperaturas na parte superior desta faixa sendo preferidas para copolímeros de densidade e temperaturas relativamente elevadas na parte inferior desta faixa sendo preferidas para copolímeros de menor densidade.

Também é possível usar um reator de múltiplas zonas em que

duas zonas de polimerização são ligadas uma na outra e o polímero é passado alternadamente uma pluralidade de vezes através destas duas zonas, com as duas zonas também sendo capazes de ter diferentes condições de polimerização. Este reator é descrito, por exemplo, em WO 97/04015 e WO
5 00/02929.

Os processos de polimerização diferentes ou de outra forma idênticos também podem, se desejado, ser conectados em série e assim formar uma cascata de polimerização. Uma disposição paralela de reatores usando dois ou mais processos idênticos ou diferentes também é possível. No entanto,
10 a polimerização é preferivelmente realizada em um reator único.

Todos os documentos mencionados são expressamente incorporados por referência no presente pedido de patente. Todas as proporções e relações no pedido de patente presente são expressas em peso com base no peso total das misturas correspondentes, salvo se as misturas de
15 gás estiverem envolvias ou salvo se indicado ao contrário. No caso de misturas de gás, todas as cifras são expressas por volume, salvo indicado em contrário.

O teor de cromo do catalisador foi determinado fotometricamente via o complexo de peróxido.

20 A densidade das amostras de polímero foi determinada de acordo com DIN EN ISO 1183-1, variante A.

A determinação da viscosidade intrínseca η , que indica o valor limite do número de viscosidade em extração da concentração de polímero para zero, foi realizada usando um viscosímetro Ubbelohde
25 automático (Lauda PVS 1) em uma concentração de 0,001 g/ml, com decalina como solvente a 135 °C de acordo com ISO 1628-1:1998.

As massas molares foram determinadas por cromatografia de permeação em gel em temperatura elevada por meio de um método com base em DIN 55672 usando 1,2,4-triclorobenzeno como solvente e um fluxo de 1

ml/min a 140 °C. A calibração foi realizada por meio de padrões PE em um dispositivo Waters 150C. Avaliação dos dados foi realizada usando o software Win-GPC de HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim. A determinação das distribuições de massa molar e o meio M_n , M_w e M_w/M_n derivado da mesma foi realizada por meio de cromatografia de permeação em gel de temperatura elevada usando um método com base em DIN 55672 em um dispositivo Waters 150 C com as seguintes colunas conectadas em série: 3x SHODEX AT 806 MS, 1x SHODEX UT 807 e 1x SHODEX AT-G sob as seguintes condições: solvente: 1,2,4-triclorobenzeno (estabilizado com 0,025% em peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol), fluxo: 1 ml/min, 500 µl volume de injeção, temperatura: 135 °C, calibração usando padrões PE. A avaliação foi realizada por meio de WIN-GPC. As colunas foram calibradas por meio de padrões de polietileno tendo massas molares de 100 a 10^7 g/mol. As massas molares de peso médio (M_w) e as massas molares de número médio (M_n) dos polímeros e também as relações de massa molar de peso médio para massa molar de número médio (M_w/M_n) foram determinadas.

A densidade em massa foi medida sobre o pó de polímero de acordo com DIN 53468.

As vazões de massa em fusão MFR_2 (MI), MFR_{21} (HLM) foram determinadas em uma temperatura de 190 °C e um peso de 2,16 ou 21,6 kg de acordo com ISO 1133.

O teor de poeira fina é a proporção de partículas de polímero que tem um tamanho de partícula menor do que 125 µm. O tamanho de partícula foi determinado por análise de peneiração.

A invenção é ilustrada abaixo por meio de exemplos, sem ser restrita à mesma.

Exemplo 1 e exemplo comparativo 1

a) Preparação do catalisador

O catalisador tendo um teor de 1% em peso de cromo foi preparado como descrito em EP A 0 589 350.

b) Ativação:

A ativação do precursor do catalisador foi realizada em 5 temperaturas de calcinação indicadas na tabela 1. 2,5% em peso de hexafluorosilicato de amônio (ASF), com base na massa total do catalisador, foram adicionados. Para realizar a ativação, o precursor de catalisador foi aquecido a 350 °C durante um período de uma hora, mantido nesta temperatura durante 1 hora, subsequentemente aquecido na temperatura de 10 calcinação, mantido nesta temperatura durante 2 horas e subsequentemente resfriado, com resfriamento abaixo uma temperatura de 350 °C sendo realizado sob nitrogênio.

c) Polimerização

As polimerizações foram realizadas como processos em 15 suspensão em isobutano em um reator de circuito de 0,2 m³ PF. A vazão de massa em fusão (MFR₂₁) e a densidade foram fixadas via a concentração de etileno ou concentração de hexeno. A pressão do reator foi de 3,9 MPa.

No exemplo comparativo C1, Costelan AS 100 puro (0,44% em peso em hexano) foi usado na polimerização, e no exemplo 1 um 20 antiestático que tinha sido preparado por misturação de 2 partes de uma potência de 0,44% em peso de solução de Costelan AS 100 (de Costenoble, Eschborn, Alemanha) em hexano com 1 parte de uma potência de 0,40% em peso de solução de trihexilalumínio (THA) em hexano foi usado. As condições de polimerização e resultados são sumarizadas na tabela 1.

Tabela 1

Exemplo	1	C1
Temperatura [°C]	104	104
Eteno [% por volume]	16	15,9
Hexeno [% por volume]	0,44	0,49
Produção [kg/h]	30	30
Produtividade [g/kg]	6900	3900
MFR ₂₁ [g/10 min] (pó)	2,3	2,7
MFR ₂₁ [g/10 min] (grânulos)	1,9	2,0
Densidade [kg/m ³]	949	949
Densidade em volume [kg/m ³]	500	480
M _w / 1000 [g/mol]	503	513
M _w /M _n	15,5	18
Viscosidade intr. [dl/g]	4,5	4,4
Teor Cr [% em peso]	1	1
Teor ASF [% em peso]	2,5	2,5
Temp. de ativação [°C]	520	520
Teor de poeira fina [% em peso]	0,6	1,5
Costelan AS 100* [ppm]	0	9
Costelan AS 100/THA* [ppm]	9	0

* com base em Costelan AS 100 no polietileno, relação em peso de Costelan AS 100:THA = 2:1

Pode-se notar da tabela 1 que a mistura antiestática da invenção leva a uma maior produtividade e densidade em massa combinados com um teor de poeira fina menor e uma queda de MFR (diferença entre o MFR medido sobre os grânulos após homogeneização e a medida no pó) do material de amassamento. O efeito de envenenamento da mistura antiestática com THA sobre o catalisador é显著mente menor do que o de antiestático puro, e a ação antiestática é surpreendentemente ainda melhorada.

A mistura da invenção permite que os custos de produção sejam consideravelmente diminuídos como um resultado da maior eficiência do catalisador e a maior densidade em bruto (isto é, maior densidade do polímero no reator) e ao mesmo tempo permite que seja obtida uma melhorada qualidade do produto. Os processos do pó de polímero não granulado podem aumentar a produção de plantas de processamento como um resultado da maior densidade em massa.

Exemplo 2

Misturas de Costelan AS 100 com trihexilalumínio (THA) foram preparadas. Ambos Costelan AS 100 e também THA estavam presentes como soluções diluídas em hexano, e as soluções foram misturadas em uma relação de 2:1. Uma solução homogênea foi obtida em todos os casos. Todas as medições foram realizadas em uma temperatura de 20 °C. As concentrações de Costelan AS 100 e THA em hexano na mistura são mostradas na tabela 2.

imediatamente após misturação, a condutividade das soluções foi medida. Os resultados são mostrados na tabela 2.

10

Tabela 2: Condutividade das soluções de THA/Costelan

Antiestático	Costelan AS 100% por peso em hexano	THA % em peso em hexano	Condutividade
THA	0	0,4	0,003 µS/cm
Costelan AS 100	0,44	0	0,026 µS/cm
Costelan AS 100/THA	0,44	0,4	0,043 µS/cm
Costelan AS 100	0,77	0	0,043 µS/cm
Costelan AS 100/THA	0,77	0,4	0,055 µS/cm

15

Pode-se notar a partir da tabela 2 que a nova formulação tem uma condutividade显著mente melhorada em baixas concentrações. Verificou-se de modo surpreendente que as misturas de THA e Costelan AS 100 tem uma condutividade que é maior do que a soma dos componentes individuais.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar um antiestático para a polimerização de olefinas, caracterizado pelo fato de ser por contato de

5 a) pelo menos um composto de atuação antiestática compreendendo pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um heteroátomo não metálico que o composto de atuação antiestática (1) compreende um copolímero de polissulfona, uma poliamina polimérica e um ácido sulfônico solúvel em óleo, com

10 b) pelo menos uma alquila de metal em uma quantidade que é suficiente para reagir completamente com pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um heteroátomo, em que o pelo menos um composto de atuação antiestática e a pelo menos uma alquila de metal estão presentes cada em uma concentração de pelo menos 0,01% em peso durante o contato.

15 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a alquila de metal é selecionada dentre alquilas de alumínio, alquilas de lítio, alquilas de boro e alquilas de zinco.

20 3. Antiestático para a polimerização de olefinas, caracterizado pelo fato de ser obtenível por um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 ou 2.

4. Antiestático de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que compreende o alquilsulfonato de metal de um ácido sulfônico solúvel em óleo.

25 5. Antiestático de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de compreender um copolímero de polissulfona e uma poliamina polimérica.

6. Processo para a polimerização de 1-olefinas, caracterizado pelo fato de ocorrer em temperaturas de 20 a 200 °C e pressões de 0,1 a 20 MPa em um reator de polimerização na presença de um catalisador de

polimerização e um antiestático como definido em qualquer uma das reivindicações 3 a 5.

5 7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o contato da alquila de metal com o composto antiestático é realizado imediatamente antes ou durante a introdução no reator.

8. Processo de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que o tempo de contato da alquila de metal com o composto antiestático é de 10 s a 10 h até entrada no reator de polimerização.

10 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 8, caracterizado pelo fato de que o catalisador de polimerização compreende pelo menos um catalisador Ziegler-Natta, um catalisador Phillips ou um catalisador compreendendo um composto de coordenação de metal de transição, em particular, um metalloceno e/ou um complexo de metal de transição tardio.

15 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 9, caracterizado pelo fato de que o etileno é homopolimerizado ou etileno é copolimerizado com até 40% em peso, com base no polímero total, de propileno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno.

20 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 9, caracterizado pelo fato de que o propileno é homopolimerizado ou propileno é copolimerizado com até 40% em peso, com base no polímero total, de etileno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno.

25 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 11, caracterizado pelo fato de que o reator de polimerização compreende um leito fluidizado em fase de gás.