(19) INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* **PT 632064 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)
C08F210/02 A C08F004/68 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1994.06.17

(30) *Prioridade:* 1993.06.28 US 84287

(43) *Data de publicação do pedido:* 1995.01.04

(45) *Data e BPI da concessão:* 1997.08.12

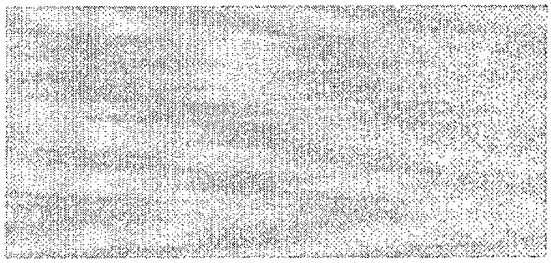
(73) *Titular(es):*
UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHN. CORP.
39 OLD RIDGEBURY ROAD, DANBURY,EST.CONNECT.06817-0001 US

(72) *Inventor(es):*
KEVIN JOSEPH CANN US

(74) *Mandatário(s):*
JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO
RUA DO SALITRE, 195 R/C DTO 1250 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* BORRACHAS DE COPOLÍMERO DE ETILENO/PROPILENO.

(57) *Resumo:*



DESCRIÇÃO

"BORRACHAS DE COPOLÍMERO DE ETILENO/PROPILENO"

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de borrachas de copolímero de etileno/propileno (EPRs), que incluem copolímeros de etileno/propileno (EPMs) e terpolímeros de etileno/propileno/etilideno norborneno (EPDMs), tendo na genarilidade um teor cristalino menor do que 15 % em peso.

Informação anterior

Os EPRs são copolímeros e terpolímeros elastoméricos utilizados em aplicações tais como mangueiras e tubagens, fios e cabos, empanques e simples revestimentos por dobragem. Eles são usualmente formulados com cargas, óleos, auxiliares de processamento e agentes estabilizantes, e endurecem mediante reacção dos polímeros com enxofre na presença de aceleradores ou com uma combinação de enxofre e um peróxido orgânico tal como o peróxido de dicumilo.

Estes polímeros são presentemente fabricados comercialmente mediante processos em solução e em suspensão com catalisadores de vanádio solúveis. Estes processos são bastante dispendiosos, requerem a eliminação do solvente e fases de eliminação do vapor. Além disso, estes catalisadores em solução não proporcionam uma morfologia de partículas satisfatória num leito

fluidizado. Seria desejável melhorar estes processos e, particularmente, o desenvolvimento de um processo em fase gasosa para produzir estes mesmos produtos que fosse mais atractivo sob o ponto de vista económico devido a incorrer-se num menor custo de post-reacção e em que fosse esperada uma melhoria da morfologia das partículas.

Um dos catalisadores escolhido para produzir os EPRs em fase gasosa encontra-se descrito na patente de invenção norte-americana nº 4 508 842. Tipicamente o catalisador é constituído por um precursor de catalisador, que é o produto da reacção de tricloreto de vanádio e um doador de electrões, fazendo-se reagir o precursor com o modificador que contém alumínio e impregnando-se num suporte de sílica; um promotor tal como o clorofórmio; e um co-catalisador de triisobutilalumínio. Este catalisador não permite uma boa morfologia das partículas, mas um produto geral fraco, nomeadamente, os EPRs feitos com este catalisador exibem um endurecimento fraco e contêm cristalinidade a muito alta temperatura. Julga-se que isto é o resultado da má distribuição do propileno e, no caso dos EPDMs, da má distribuição do dieno. Verificou-se que ajustamentos relativos ao cocatalisador e ao promotor melhoravam a distribuição do propileno e baixavam a cristalinidade a alta temperatura, mas apenas se conseguiu uma melhoria marginal no endurecimento ou cura.

Descrição da invenção

Um objecto da presente invenção consiste, por conseguinte, no processo para a preparação de EPRs tendo um rendimento de cura elevado.

Outros objectos e vantagens tornar-se-ão evidentes no seguimento.

De acordo com a presente invenção, o objecto anterior é conseguido através de um processo para a preparação de EPRs que compreende fazer contactar etileno, propileno e, eventualmente, um dieno, sob condições de polimerização, com um sistema catalítico que compreende :

(A) um precursor de catalisador que compreende :

(i) um composto de vanádio, que é o produto da reacção de

(a) um composto de fórmula geral VX_3 na qual cada um dos símbolos X representa independentemente um átomo de cloro, bromo ou iodo; e

(b) um doador de electrões, que é uma base de Lewis orgânica líquida na qual o composto de fórmula geral VX_3 é solúvel;

(ii) um modificador de fórmula geral BX_3 ou $AlR_{(3-a)}X_a$ em que cada um dos símbolos R representa independentemente um grupo alquilo com 1 a 14 átomos de carbono; cada um dos símbolos X tem o significado definido antes; e o símbolo a representa o número 1 ou 2; e

(iii) um suporte para o referido composto de vanádio e o modificador,

encontrando-se o referido precursor de catalisador presente num estado independente ou pré-polimerizado,

em que o referido precursor de catalisador independente ou o referido precursor de catalisador pré-polimerizado foram previamente oxidados com uma quantidade eficiente de oxidante para aumentar o estado de oxidação do vanádio de pelo menos um;

(B) um cocatalisador que consiste essencialmente em um composto de fórmula geral $AlR_{(3-a)}X_a$ e, eventualmente, um composto de fórmula geral AlR_3 na qual os símbolos R, X e a têm os significados definidos antes; e,

(C) eventualmente, um promotor, o qual é um éster clorado tendo pelo menos dois átomos de cloro; um halogenocarboneto alifático saturado ou insaturado comportando pelo menos 3 átomos de carbono e pelo menos 6 átomos de halogéneo; ou um hidrocarboneto aromático substituído por um grupo halogenoalquilo em que o substituinte halogenoalquilo comporta pelo menos 3 átomos de halogéneo.

Descrição da(s) forma(s) de realização preferida(s)

O catalisador à base de vanádio e o processo para a sua preparação encontram-se descritos na patente de invenção norte-americana nº 4 508 842. O tri-halogeneto de vanádio preferido (VX_3) é o tricloreto de vanádio. O doador de electrões é uma base orgânica de Lewis líquida na qual o tri-halogeneto de vanádio é solúvel. É, de uma maneira geral, líquida a temperaturas compreendidas na gama de 0°C a 200°C.

O doador de electrões pode ser um éster de alquilo de um ácido carboxílico alifático ou aromático, uma cetona alifática, uma amina alifática, um álcool alifático, um éter de alquilo ou de cicloalquilo, ou as suas misturas, tedo cada doador de electrões 2 a 20 átomos de carbono. Entre estes doadores de electrões, os preferidos são os ésteres de alquilo e cicloalquilo tendo 2 a 20 átomos de carbono; cetonas de dialquilo, diarilo e alquilarilo tendo 3 a 20 átomos de carbono; e ésteres de alquilo, alcoxi e alquilalcoxi de ácidos alquil- e

aril-carboxílicos com 2 a 20 átomos de carbono. O doador de electrões mais vantajoso é o tetra-hidrofurano. Outros exemplos de doadores de electrões apropriados são o formato de metilo, o acetato de etilo, o acetato de butilo, o éter etílico, o dioxano, o éter di-n-propílico, o éter dibutílico, o formato de etilo, o acetato de metilo, o anisato de etilo, o carbonato de etileno, o tetra-hidrofurano e o propionato de etilo.

Embora se utilize inicialmente um excesso de doador de electrões para se obter o produto da reacção do composto de vanádio e um doador de electrões, o produto de reacção contém finalmente 1 a 20 moles de doador de electrões por mole de composto de vanádio e de preferência 1 a 10 moles de doador de electrões por mole de composto de vanádio.

O modificador tem a fórmula geral BX_3 ou $AlR_{(3-a)}X_a$ em que cada um dos símbolos R representa independentemente um grupo alquilo com 1 a 14 átomos de carbono, cada um dos símbolos X representa independentemente um átomo de cloro, bromo ou iodo e o símbolo a representa o número 1 ou 2. Pode utilizar-se um ou mais modificadores. Os modificadores preferidos incluem mono- e di-cloretos de alquilalumínio em que cada radical alquilo comporta 1 a 6 átomos de carbono; tricloreto de boro; e os trialquilalumínios; pode utilizar-se entre 0,1 e 10 moles, e de preferência entre 0,2 e 2,5 moles de modificador por mole de doador de electrões. A razão molar de modificador para vanádio pode encontrar-se compreendida na gama de 1:1 a 10:1 e de preferência na gama de 2:1 a 5:1.

O promotor pode ser um éster clorado comportando pelo menos dois átomos de cloro ou um éster perclorado. Ésteres apropriados são $Cl_3CCOOC_2H_5$ (tricloroacetato de etilo); $Cl_3CCOOCH_3$ (tricloroacetato de metilo); $CCl_3CCl = CClCOOC_4H_9$; $C_6H_5CCl_2COOR$ em que o símbolo R representa um radical alquilo com 1 a 8 átomos de carbono; e $Cl_2C = CCl\text{-}CCl_2COOC_4H_9$. O promotor pode também ser um halogenocarboneto alifático saturado de fórmula geral $C_3(X)_a(F)_b(H)_c$ na qual cada um dos símbolos X representa independentemente um átomo de cloro, bromo ou iodo; o símbolo a representa um número inteiro compreendido entre 6 e 8; os símbolos b e c representam números inteiros de 0 a 2; e a + b + c é igual a 8. Exemplos destes promotores halogenocarbonados são hexacloropropano, heptacloropropano e octacloropropano. Estes promotores halogenocarbonados saturados encontram-se mencionados na patente de invenção norte-americana nº 4 892 853. Além disso, o promotor pode também ser um halogenocarboneto alifático insaturado tal como percloropropeno ou qualquer halogenocarboneto insaturado comportando um grupo de fórmula geral CX_3 ligado a um grupo C = C em que cada um dos símbolos X representa independentemente um átomo de cloro, bromo ou iodo, ou um hidrocarboneto aromático substituído por um grupo halogenoalquilo em que o substituinte halogenoalquilo comporta pelo menos 3 átomos de halogéneo tal como triclorotolueno e tricloroxileno. Mais uma vez, o átomo de halogénio pode ser cloro, bromo ou iodo. O número de átomos de carbono no halogenocarboneto ou no substituinte halogenoalquilo pode encontrar-se compreendido entre 1 e 14 e o número de núcleos benzénicos

no halogenocarboneto ou no hidrocarboneto aromático pode encontrar-se compreendido entre 1 e 3 mas é de preferência igual a 1.

Pode utilizar-se entre 0,01 e 10 moles, e de preferência entre 0,1 e 2 moles de promotor por mole de cocatalisador.

O cocatalisador pode ser um composto de fórmula geral $AlR_{(3-a)}X_a$ na qual cada um dos símbolos R representa independentemente um grupo alquilo com 1 a 14 átomos de carbono; cada um dos símbolos X representa independentemente um átomo de cloro, bromo ou iodo; e o símbolo a representa o número 1 ou 2 ou uma mistura de compostos de fórmulas gerais $AlR_{(3-a)}X_a$ e AlR_3 em que os símbolos R, X e a têm os significados definidos antes. A razão molar de halogento de alquilalumínio para trialquilalumínio, se utilizado, pode ser igual a pelo menos 0,5 : 1, e encontra-se de preferência na gama de 2,0:1 a 2,5:1. O cocatalisador total pode encontrar-se presente no sistema catalítico em uma quantidade de 10 a 500 moles de cocatalisador por átomo grama de vanádio, e é de preferência introduzido em uma quantidade compreendida entre 30 e 150 moles de cocatalisador por átomo grama de vanádio.

Exemplos de modificadores e cocatalisadores que contêm halogéneo são cloreto de dietilalumínio, sesquicloreto de etilalumínio; cloreto de di-n-butilalumínio; cloreto de diisobutilalumínio; sesquicloreto de metilalumínio; sesquicloreto de isobutilalumínio; cloreto de dimetilalumínio; cloreto de di-n-propilalumínio; dicloreto de metilalumínio; e dicloreto de isobutilalumínio.

Exemplos de cocatalisadores de hidrocarbilo são os seguintes : triisobutilalumínio, tri-hexilalumínio, di-isobutil-hexilalumínio, isobutil di-hexil-alumínio, trimetilalumínio, trietilalumínio, tripropilalumínio, triisopropilaluminio, tri-n-butilalumínio, trioctilalumínio, tridecilalumínio e tridodecilalumínio. Os cocatalisadores de hidrocarbilo preferidos são trietilalumínio, triisobutilalumínio e tri-hexilalumínio.

O suporte pode ser inorgânico ou orgânico tal como sílica e alumina, ou polimérico; prefere-se a sílica. Exemplos de suportes poliméricos são poliestireno e polipropileno poroso reticulado. Um suporte típico de sílica ou alumina é um material poroso sólido em partículas essencialmente inerte em, relação à polimerização. É utilizado sob a forma de um pó seco tendo uma dimensão média de partículas compreendida entre 10 e 250 microns e de preferência entre 30 e 100 microns; uma área superficial de pelo menos 200 m^2 por grama e de preferência pelo menos cerca de 250 m^2 por grama; e um tamanho dos poros de pelo menos 100 angstroms e de preferência pelo menos 200 angstroms. De uma maneira geral, a quantidade de suporte utilizada é a que proporcionará entre 0,1 e 1,0 milimole de vanádio por grama de suporte e de preferência entre 0,4 e 0,9 milimole de vanádio por grama de suporte. A impregnação do precursor do catalisador mencionado anteriormente num suporte de sílica é conseguida mediante mistura do precursor e do gel de sílica no solvente doador de electrões ou outro solvente seguido pela eliminação do solvente sob pressão reduzida.

Dissolve-se normalmente o modificador num solvente orgânico tal como isopentano e impregna-se num suporte a seguir à impregnação do precursor, após o que se seca o precursor de catalisador suportado. Pode também impregnar-se o promotor no suporte de maneira análoga, se assim se desejar. O cocatalisador e o promotor são adicionados de preferência isolados separadamente ou sob a forma de soluções num solvente inerte, tal como o isopentano, ao reactor de polimerização ao mesmo tempo que se inicia a alimentação de etileno.

Como se indicou anteriormente, o precursor de catalisador ou o precursor de catalisador pré-polimerizado é previamente oxidado com uma quantidade suficiente de oxidante para elevar a valência ou o estado de oxidação do vanádio de pelo menos 1. Isto é conseguido após o precursor de catalisador ou o precursor de catalisador pré-polimerizado ter sido formado, mas antes da introdução do precursor no reactor em que a poliemrizçaão tem lugar. Assim, o precursor de catalisador, que compreende o produto da reacção de um tri-halogeneto de vanádio e um doador de electrões impregnado num suporte e que reagiu posteriormente, no suporte, com um modificador, e que pode encontrar-se no estado pré-polimerizado é ulteriormente submetido a oxidação com um oxidante tal como oxigénio; nitrobenzeno, para-nitrotolueno, orto-nitrotolueno, nitrometano, e nitroetano; um composto halogenocarbonado funcionalizado insaturado (de preferência um oxidante clorado forte) exemplificado pelo percloropropeno ou um hidrocarboneto perclorado insaturado tendo pelo menos 3 átomos de carbono, e hexaclorociclopentadieno;

e um halogenocarboneto saturado de fórmula geral $C_3(X)_a(F)_b(H)_c$ na qual cada um dos símbolos X representa independentemente um átomo de cloro, bromo ou iodo; o símbolo a representa um número inteiro compreendido entre 6 e 8; os símbolos b e c representam números inteiros compreendidos entre 0 e 2; e a+b+c é igual a 8. Exemplos destes oxidantes halogenocarbonados saturados são hexacloropropano, heptacloropropano e octacloropropano. Estes halogenocarbonetos saturados encontran-se referidos na patente de invenção norte-americana nº 4 892 853 mencionada anteriormente em relação com os promotores. Além disso, o oxidante pode ser um halogenocarboneto aromático tal como triclorotolueno, triclorobenzeno e tricloroxileno. Realiza-se tipicamente a oxidação mediante mistura do precursor de catalisador com um diluente hidrocarbonado inerte tal como o hexano; introduzindo a mistura no reactor; adicionando o oxidante, normalmente em excesso (mas pelo menos 1 mole de oxidante por átomo grama de vanádio); aquecendo a mistura a 50°C durante cerca de 60 minutos; eliminando o diluente sob pressão reduzida; e isolando o precursor do catalisador oxidado seco. O processo de oxidação é conduzido sob uma atmosfera inerte tal como azoto. O estado de oxidação de vanádio pode ser medido por titulação directa com $KMnO_4$ em ácido fosfórico aquoso a 10 %. No caso de oxigénio pode completar-se a pré-oxidação com um diluente.

O precursor catalítico descrito anteriormente pode ser utilizado numa forma de pré-polímero. Neste caso, contudo, o precursor catalítico pré-polimerizado é submetido ao processo de oxidação em vez de o precursor

catalítico de per si. A técnica para a pré-polimerização pode encontrar-se na patente de invenção norte-americana nº 4 970 279. Tipicamente, realiza-se a pré-polimerização na fase líquida de uma maneira semelhante a uma polimerizçaão com diluente em suspensão. O sistema catalítico utilziado na pré-polimerização é o mesmo que será utilizado na polimerização em leito fluidizado. A diferença reside nos monómeros utilizados e na razão em peso de monómero(s) para o precursor catalítico, que é igual a pelo menos 10:1, e é tipicamente igual a 50:1 até 300:1. Deve salientar-se que os números variam com o sistema catalítico particular escolhido. Exemplos de pré-polímeros apropriados são homopré-polímeros de etileno, co-pré-polímeros de etileno/propileno, co-pré-polímeros de etileno/1-hexeno, terpré-polímeros de etileno/propileno/1-hexeno e terpré-polímeros de etileno/propileno/dieno. O pré-polímero não tem de ser o mesmo que o produto de resina da polimerização principal.

A quantidade de pré-polímero formado, em termos de gramas de pré-polímero por grama de precursor catalítico, depende de uma maneira geral da composição do pré-polímero, da composição do polímero a ser produzido e da produtividade do catalisador utilizado. A carga de pré-polímero é escolhida de modo a minimizar o resíduo de pré-polímero na resina produzida. Quando se utiliza homopré-polímeros de etileno ou copré-polímeros de etileno/propileno, a carga de pré-polímero pode encontrar-se compreendida na gama de 10 a 500 gramas de pré-polímero por grama de precursor catalítico e encontra-se compreendida de preferência na gama de 50 a 300 gramas de pré-polímero por

grama de precursor catalítico.

Pode realizar-se uma pré-polimerização típica num pré-polimerizador em suspensão. O equipamento inclui um sistema de alimentação do monómero, um vaso de reacção e um peneiro inerte. O reactor apresenta-se como um recipiente sob pressão e com uma camisa possuindo um agitador de fita helicoidal para proporcionar uma boa mistura dos sólidos e com o fundo cónico para facilitar a descarga dos sólidos. O etileno é alimentado a partir de cilindros, encontrando-se a pressão regulada, através de peneiros moleculares de 4A ou 13X para remover impurezas e então através de um debímetro para medir o caudal. Outras olefinas, se necessário, são alimentadas a partir de cilindros através de um tubo de mergulho ou de imersão com pressão de azoto fornecida ao espaço superior do cilindro. Elas passam também através de peneiros moleculares de 4A ou 13X e através de um medidor de caudal. Pode alimentar-se os monómeros quer ao espaço superior do reactor ou à superfície inferior, preferindo-se a superfície inferior uma vez que ela aumenta a velocidade de reacção por eliminação de um passo de transferência de massa. Controla-se a temperatura com um sistema de água temperado em circuito fechado. Controla-se a pressão com um sistema de ventilação/composição.

Um catalisador pré-polimerizado acabado é peneirado para remover peles, aglomerados e outros tipos de partículas sobre-dimensionadas que poderiam causar dificuldades de alimentação no reactor em fase gasosa. Efectua-se a peneiração com um peneiro vibratório com uma peneira de 20 malhas. Mantém-se o dispositivo de peneiração sob atmosfera de azoto para

manter a actividade catalítica pré-polimerizada. Isola-se o material sobre-dimensionado para ser descartado. A fracção subdimensionada desejada é descarregada para um cilindro para armazenagem e expedição.

A pré-polimerização típica é uma polimerização em suspensão de etileno e, eventualmente, um comonómero sob condições suaves. Pode utilizar-se isopentano, hexano e heptano como solvente, sendo preferido o isopentano devido à sua maior volatilidade. São necessárias condições suaves para minimizar a desintegração do catalisador durante a pré-polimerização de modo que haja actividade suficiente para a polimerização subsequente em fase gasosa, a qual pode ocorrer meses após a pré-poliemrização. Tais condições variarão com diferentes sistemas catalíticos, mas são tipicamente temperaturas de 25 a 70°C, pressões parciais do monómero compreendidas entre 103,35 e 275,6 kPa (15 a 40 psi) e níveis de cocatalisador e de promotor catalítico compreendidas entre 1 e 5 moles por mole de vanádio. A carga de pré-polímero varia entre 10 e 500 gramas por grama de precursor de catalisador suportado, de preferência entre 50 e 300 gramas por grama. O teor de comonómero do pré-polímero varia entre 0 e 15 % em peso. Pode adicionar-se hidrogénio, ou outros agentes de transferência da cadeia, no início da polimerização ou no decurso da polimerização para controlar o peso molecular. Pode adicionar-se também outras olefinas ou dienos. Uma vez terminada a polimerização, interrompe-se o funcionamento do agitador e deixa-se assentar os sólidos de modo que se possa remover o excesso de solvente por decantação. Elimina-se o solvente em excesso por secagem, utilizando temperaturas baixas para evitar a

desintegração do catalisador. Descarrega-se o catalisador de pré-polímero seco para um cilindro de armazenagem através de um dispositivo de peneiração inerte, para remover o material subdimensionado (+ 20 malhas).

Pode realizar-se a polimerização numa solução ou numa suspensão conforme se descreveu anteriormente para a pré-polimerização, ou em fase gasosa, de preferência num leito fluidizado obtido a partir de EPM ou EPDM em partículas. O leito fluidizado pode ser um reactor de leito fluidizado agitado ou um reactor de leito fluidizado, o qual não é agitado. Em termos do leito fluidizado, pode utilizar-se uma velocidade superficial de 0,305 a 1,37 metros por segundo (1 a 4,5 pés por segundo) e de preferência de 0,46 a 1,07 metros por segundo (1,5 a 3,5 pés por segundo). A pressão total no reactor pode encontrar-se compreendida na gama de 1134,82 kPa a 4235,32 kPa (150 a 600 psia) e de preferência na gama de 1823,82 a 3546,32 kPa (250 a 500 psia). A pressão parcial do etileno pode encontrar-se compreendida na gama de 172,25 a 2411,5 kPa (25 psi a cerca de 350 psi) e de preferência na gama de 551,2 a 1722,5 kPa (80 psi a 250 psi). A temperatura pode encontrar-se compreendida entre 0° a 100°C. As correntes de alimentação gasosas de etileno, propileno e hidrogénio (ou outro agente de transferência de cadeia) são de preferência alimentadas ao reactor através da linha de reciclagem enquanto o etilideno-norborneno líquido ou outro dieno, quando utilizado, e a solução cocatalítica são alimentados de preferência directamente ao reactor do leito fluidizado para aumentar a mistura e a dispersão. O precursor de catalisador que contém o pré-polímero é transferido para o leito fluidizado a partir do

alimentador do catalisador. A composição do produto de EPM ou EPDM pode ser variada mediante alteração da razão molar de propileno/etileno na fase gasosa e da concentração de dieno no leito fluidizado. O produto é descarregado intermitentemente do reactor à medida que o nível do leito aumenta com a polimerização. A velocidade de produção é controlada mediante ajustamento da velocidade de alimentação do catalisador.

A razão molar de monómeros no reactor será diferente para diferentes sistemas catalíticos, como é do conheciemnto geral dos especialistas da técnica. Ajusta-se a razão molar de propileno/etileno para controlar o nível de propileno incorporado no terpolímero. Para o catalisador de vanádio descrito anteriormente, prefere-se uma gama de 0,35:1 a 3:1. Ajusta-se a razão molar de hidrogénio/etileno para controlar os pesos moleculares médios do terpolímero. Para o sistema catalítico, prefere-se uma gama de 0,001:1 a 0,3:1. O nível de dieno no leito, se for utilizado, encontra-se compreendido na gama de 1 a 15 % em peso com base no peso do leito, e encontra-se de preferência na gama de 2 a 10 % em peso. Exemplos de dienos úteis, além do etilideno-norborneno (ENB), são 1,4-hexadieno e diciclopentadieno dímero.

Podem tomar-se medidas para reduzir a aglomeração. Por exemplo, podem proporcionar-se auxiliares de fluidização tal como descrito na patente de invenção norte-americana nº 4 994 534. Também a linha de descarga do produto entre o reactor e o vaso do produto é frequentemente entupida com pedaços de material entre intervalos de queda de produtos. Uma purga de fluxo continuo de azoto na canalização evita o problema do entupimento. De igual

modo, o revestimento da superfície do reactor com o material de baixa energia superficial é indicado para reduzir de maneira benéfica a velocidade de formação de incrustações. Além disso, o controlo do nível electrostático no leito evita a aglomeração de partículas induzidas estaticamente. Pode ajustar-se a estática até um nível satisfatório pela utilização controlada da velocidade de reacção, alteração rápida da composição do gás, um uso selectivo de produtos químicos neutralizantes da estática e passivação superficial com alquilos de alumínio.

Pode igualmente controlar-se a estática utilizando pequenas quantidades de um material em partículas inerte condutor tal como negro-de--fumo. A quantidade de material em partículas inerte é tal que é suficiente para o controlo estático, isto é entre 0,5 e 1,5 % em peso com base no peso do leito fluidizado. Prefere-se o negro-de-fumo como material anti-estático. O tamanho médio das partículas do material em partículas condutor inerte encontra-se compreendido na gama de 0,01 a 150 mícrons, de preferência 10 mícrons. O tamanho médio das partículas pode ser referido à partícula de per si ou a um agregado como acontece com o negro-de-fumo. Os materiais de negro-de-fumo utilizados podem ter um tamanho primário de partícula compreendido entre 10 e 100 nanómetros e um tamanho médio de agregado (estrutura primária) compreendido entre 0,1 e 10 mícrons. A área superficial do negro-de-fumo pode ser igual a 30 até 1500 m^2 por grama e pode apresentar uma absorção de ftalato de dibutilo (DBP) compreendida entre 80 e 350 cm^3 por 100 gramas. É vantajoso tratar o material em partículas antes da sua introdução no reactor para

eliminar vestígios de humidade e oxigénio. Isto pode conseguir-se mediante purga do material com azoto gasoso e aquecendo mediante utilização de técnicas convencionais. Verificou-se também que outros agentes anti-estáticos eram eficazes para manter o nível estático sob controlo conforme se mencionou, por exemplo, na patente de invenção norte-americana nº 5 194 526.

O tempo de residência da mistura de comonómeros, resina, catalisador e líquido no leito fluidizado pode encontrar-se compreendido na gama de 1,5 a 8 horas e encontra-se de preferência compreendido na gama de 2 a 4 horas. O produto final de EPM ou EPDM pode conter as quantidades seguintes de comonómeros que reagiram : entre 35 e 80 % em peso de etileno; entre 18 e 50 % em peso de propileno; e entre 0 e 15 % em peso de dieno. A cristalinidade, também expressa em percentagem em peso com base no peso total do EPM ou EPDM, pode encontrar-se compreendida na gama de 0 (essencialmente amorfo) a 15 % em peso (quase amorfo). A viscosidade Mooney pode encontrar-se compreendida na gama de 10 até 150 e de preferência entre 30 e 100. A viscosidade Mooney é medida mediante introdução do EPM ou EPDM num recipiente com um rotor largo, promovendo o pré-aquecimento durante um minuto à temperatura de 100°C e promovendo em seguida a agitação durante 4 minutos à mesma temperatura. Mede-se a viscosidade a 100°C pela maneira habitual.

O reactor de leito fluidizado pode ser aquele que se encontra descrito na patente de invenção norte-americana nº 4 482 687 ou outro reactor convencional para a produção em fase gasosa de, por exemplo, polietileno. O

leito é normalmente feito da mesma resina granular que se encontra a ser produzida no reactor. Assim, no decurso da polimerização, o leito compreende partículas de polímero, partículas de polímero em crescimento, e partículas de catalisador fluidizado pelos componentes gasosos polimerizáveis e em modificação introduzidos com um caudal ou velocidade suficientes para fazer com que as partículas se separem e actuem como um fluido. O gás de fluidização é obtido a partir da alimentação inicial, composição da alimentação e gás de ciclo (reciclagem), isto é, o monómero e, eventualmente, modificadores e/ou um veículo gasoso inerte. Um gás de ciclo típico compreende etileno, azoto, hidrogénio e propileno, quer isoladamente ou em combinação. Pode realizar-se o processo de maneira descontínua ou contínua, sendo esta última a preferida. As partes essenciais do primerio reactor são o recipiente ou vaso, o leito, a placa de distribuição de gás, a tubagem de entrada e de saída, um compressor, um refrigerante do gás de ciclo e um sistema de descarga do produto. No vaso, por cima do leito, existe uma zona de redução da velocidade e no leito uma zona reaccional. Ambas se encontram por cima da placa de distribuição do gás.

Eventualmente podem introduzir-se variações no reactor. Uma envolve a recolocação do compressor do gás de ciclo de montante para jusante do refrigerante e a outra envolve a adição de uma canalização de ventilação do topo do vaso de descarga do produto (tanque do produto agitado) para o topo do reactor por forma a melhorar o nivel de carga do vaso de descarga do produto.

As vantagens da presente invenção encontram-se no melhoramento do rendimento de cura; melhoramento da cristalinidade a alta temperatura; a previsão de um sistema catalítico, que é igual ou melhor do que os sistemas catalíticos em solução disponíveis no comércio para a produção de EPM e EPDM; e uma boa morfologia das partículas. Além disso, o sistema catalítico pode ser utilizado vantajosamente para a produção de resinas de polietileno.

Estes polietilenos são homogéneos, caracterizado por distribuições apertadas de pesos moleculares e distribuições apertadas de comonómeros. Um processo típico no qual o sistema catalítico descrito anteriormente pode ser utilizado encontra-se descrito na patente de invenção norte-americana nº 4 508 842 que foi citada anteriormente. O precursor de catalisador pode ser utilizado na forma de pré-polímero na produção de polietileno tal como na produção de EPR. A temperatura preferida para a produção de polietilenos homogéneos encontra-se compreendida entre 35°C e 85°C. Os polietilenos são, de uma maneira geral, copolímeros de etileno e uma ou mais α-olefinas comportando 3 a 12 átomos de carbono e de preferência 3 a 8 átomos de carbono. Exemplos das α-olefinas são propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1--penteno e 1-octeno. Razões molares típicas de comonómeros são as seguintes : a razão de propileno/etileno pode encontrar-se compreendida na gama de 0,05:1 a 2,5:1 e de preferência na gama de 0,25:1 a 1,5:1. A razão molar de 1-hexeno/etileno pode encontrar-se compreendida na gama de 0,005:1 a 0,050:1 e de preferência na gama de 0,008:1 a 0,012:1.

A invenção é ilustrada pelos exemplos seguintes.

Exemplos 1 a 12

Nos exemplos, o reactor utilizado para a preparação do precursor catalítico, a oxidação do precursor catalítico, a pré-polimerização e a polimerização é um reactor agitado. Tanto a pré-polimerização como a polimerização são realizadas numa suspensão em hexano.

O sistema catalítico para ambas as polimerizações inclui um precursor catalítico à base de vanádio, em forma pré-oxidada ou não pré-oxidada; um cocatalisador e, eventualmente, um promotor. Prepara-se primeiramente o precursor catalítico utilizando técnicas convencionais tais como as que se encontram descritas na patente de invenção norte-americana nº 4 508 842, isto é, tricloreto de vanádio e um doador de electrões (tetra-hidrofurano) que são suportados sobre sílica desidratada seguida por uma fase de modificação para reduzir o precursor suportado com cloreto de dietilalumínio (DEAC).

O processo de pré-oxidação que utiliza diversos oxidantes encontra-se descrito como segue :

(1) Coloca-se vários gramas de precursor catalítico seco numa atmosfera inerte. Faz-se passar um grande excesso de oxigénio anidro sobre a amostra até que a atmosfera seja essencialmente oxigénio puro. Mantém-se a amostra nesta atmosfera durante 60 minutos. Determinou-se que o estado de oxidação do vanádio a granel é + 4,3. De salientar que não se utilizou qualquer diluente neste caso.

(2) Colocou-se 5,0 gramas de precursor catalítico (2,28 % em peso de vanádio; 2,23 milimoles) num reactor de 50 mililitros com 45 mililitros de hexano sob atmosfera de azoto. Adiciona-se oxigénio ao sistema até que a atmosfera seja essencialmente constituída por 100 % de oxigénio. Agita-se a mistura durante 60 minutos e seca-se então sob alto vazio.

(3) Trata-se um precursor catalítico pré-polimerizado contendo 120 g de polímero (9 % em peso de C3) por grama de precursor catalítico com um excesso de oxigénio essencialmente puro durante 10 minutos. Não se utilizou qualquer diluente.

(4) Colocou-se 3,0 g de precursor catalítico (2,28 % em peso de vanádio; 1,34 milimoles) em um reactor de 50 mililitros com 50 mililitros de hexano sob atmosfera de azoto. Adiciona-se lentamente 5 milimoles de nitrobenzeno. A mistura escurece imediatamente. Agita-se a mistura à temperatura de 50°C durante 30 minutos e elimina-se então o solvente sob alto vazio. O estado de oxidação do vanádio a granel é maior do que +4.

(5) Coloca-se 3,0 gramas de precursor catalítico (2,28 % em peso de vanádio; 1,34 milimoles) em um reactor de 50 mililitros com 35 mililitros de hexano sob atmosfera de azoto. Adiciona-se percloropropileno (PCP) (7,0 mililitros sob a forma de uma solução de hexano 1 molar). Agita-se a mistura durante 60 minutos à temperatura de 50°C. Elimina-se o solvente sob alto vazio. O estado de oxidação do vanádio a granel é igual a +3. Pode utilizar-se o precursor catalítico como tal ou pode eliminar-se o oxidante em excesso mediante lavagens com hexano. Em qualquer caso, o estado de oxidação do

vanádio a granel permanece no valor +3.

Nos exemplos 1 a 4 e 7, o precursor é pré-oxidado. Nos exemplos 8 e 9 o precursor não é pré-oxidado. Realiza-se a pré-polimerização nos exemplos 5 e 6 utilizando os precursores catalíticos pré-polimerizados preparados para esses exemplos. O precursor pré-polimerizado do exemplo 6 é pré-oxidado enquanto o precursor pré-polimerizado do exemplo 5 não é. Realiza-se a polimerizaão para todos os exemplos.

Pré-polimerização

Prepara-se um precursor catalítico, tal como anteriormente, a partir de tricloreto de vanádio (VCl_3), sílica desidrata e cloreto de dietilalumínio (DEAC) com uma composição de 0,43 milimole de VCl_3 por grama de precursor catalítico, um excesso de tetra-hidrofurano (THF) e 1,2 milimoles de DEAC por grama de precursor catalítico. Carrega-se um reactor, tal como descrito anteriormente, com 270 mililitros de isopentano seguido por 1600 g de uma solução a 20 % em peso de TIBA (cocatalisador) em isopentano. Aquece-se a mistura até 50°C durante uma hora para promover a reacção do cocatalisador com qualquer água presente no isopentano. Terminado o aquecimento, arrefece-se o lote até uma temperatura inferior a 25°C, adiciona-se 1590 milimoles de DFTCA como promotor catalítico, seguindo-se imediatamente 530 ml de precursor catalítico.

Inicia-se então a pré-polimerização submetendo o reactor a uma pressão de 206,7 kPa (30 psig) com etileno. A polimerização tem lugar após 5 minutos, como se verifica pela alimentação estável de etileno necessária para

manter a pressão no reactor e por um aumento da temperatura de reacção para 30°C. Aumenta-se gradualmente a pressão do reactor para 344,5 kPa (50 psig) e aumenta-se gradualmente a temperatura de reacção para 50°C. Uma vez tendo sido adicionada a quantidade suficiente de etileno para se obter uma carga teórica de pré-polímero igual a 60 g de polímero por grama de precursor catalítico suportado, interrompe-se então a alimentação e deixa-se reagir o monómero remanescente no reactor. Logo que a pressão no reactor atinge o valor estacionário e o lote arrefeceu até 30°C, desliga-se o agitador e deixa-se assentar o polímero após o que se elimina o líquido sobrenadante por um tubo de imersão. Elimina-se o isopentano remanescente mediante aquecimento do banho ou lote até 40°C a uma pressão de 0 kPa (0 psig) com a aspersão de azoto. Peneira-se o pré-polímero seco através de um peneiro 20 com malhas mantido inerte mediante purga de azoto e isola-se o pré-polímero peneirado. No exemplo 11 o precursor catalítico pré-polimerizado é pré-oxidado conforme se descreveu anteriormente.

Polimerização

Carrega-se um reactor descontínuo agitado de 1 litro, sob atmosfera de azoto, com 600 ml de hexano anidro. Carrega-se então o precursor catalítico seguido por uma carga de uma só vez de hidrogénio para controlo do peso molecular. Submete-se o reactor a pressão até 826,8 kPa (120 psi) à temperatura de reacção desejada com etileno e propileno para se estabelecer uma razão de 1:1 molar da composição gasosa. Carrega-se seguidamente o ENB, se utilizado. A carga inicial de ENB é igual a 5 ml. Carrega-se o

promotor e baixa-se a temperatura da solução no reactor 5 a 10°C antes da adição do cocatalisador. Adiciona-se o cocatalisador e leva-se a solução no reactor até à temperatura desejada. Alimenta-se propileno e etileno com uma razão molar C3/C2 de modo a manter uma pressão no reactor igual a 826,8 kPa (120 psi). O ENB, se utilizado, é adicionado como uma necessidade de manter constante a concentração no reactor. No final de um período de reacção de 60 minutos, injecta-se etanol na solução reaccional para extinguir a reacção de polimerização. Isola-se o polímero mediante coagulação em metanol seguido por filtração.

Nos exemplos 5 e 6, o polímero contém pré-polímero residual. A quantidade residual de pré-polímero e a produtividade de catalisador são determinadas mediante equilíbrio de massa e determina-se a composição do polímero mediante análise de RMN (ressonância magnética nuclear). As variáveis do processo e as diversas propriedades da resina produzida encontram-se indicadas no Quadro.

Quadro

Exemplo	precursor (mmol)	cocatalisador/ /mmol	promotor/ /mmol	temp. (°C)	processo de pré- -oxidação
1	0,12	DEAC/2,25	--	20	1
2	0,077	DEAC/1,5	ETCA/2,1	35	1
3*	0,10	TIBA/1,74	$CHCl_3$/1,0	20	1
4	0,10	EASC/1,5	--	20	4
5*	0,058	DEAC/1,5	ETCA/0,8	35	nenhum
6	0,058	DEAC/1,5	ETCA/0,8	35	3
7	0,052	DEAC/1,5	ETCA/0,8	35	5
8*	0,085	TIBA/1,74	$CHCl_3$/1,0	35	nenhum
9*	0,053	DEAC/1,5	ETCA/2,1	35	nenhum

* comparativo

Quadro (continuação)

Exemplo	C2 (% em peso de produto)	C3 (% em peso de produto)	ENB (% em peso de produto)
1	73,46	19,25	7,39
2	69,2	19,6	11,2
3*	--	--	--
4	65,9	22,7	11,4
5*	72,3	17	10,7
6	69,5	18,1	12,4
7	74,8	14,9	10,3
8*	58,5	40,1	1,4
9*	67,6	21,6	10,8

* comparativo

Quadro (continuação)

Exemplo	Cat Prod (g/mmol V/hr)	Índice de Fluxo (g/10 min)	MOONEY (EST ODR)	Cura : M(H) menos M(L)
1	183	21,89	10	33,5
2	603	20,2	12	36
3*	47	--	--	--
4	250	1,86	110	35
5*	582	12,81	20	24,2
6	704	25,65	13	31,8
7	550	6,37	56	36
8*	363	7,07	42	14
9*	593	13,2	21	24,1

* comparativo

Notas dos Exemplos e Quadro :

1. DEAC = cloreto de dietilalumínio

   TIBA = triisobutilalumínio

   $CHCl_3$ = clorofórmio

   ETCA = tricloroacetato de etilo

   DFTCA = difluorotetracloroetano

   EASC = sesquicloreto de etilalumínio

   C2 = etileno

   C3 = propileno

   ENB = etilideno-norborneno

   NB = nitrobenzeno

PCP = percloropropeno ou percloropropileno

mmol = milimole

EPDM = borracha de terpolímero de etileno/propileno/etilideno norborneno.

2. Processo de pré-oxidação = ver processos acima (1) a (5), anteriormente.

3. Cat Prod (g/mmol V/hr) = as gramas de EPDM produzidas por milimole de vanádio por hora.

4. Índice de Fluxo (g /10 min) = índice de fluxo que é determiando de acordo com ASTM-1238, Condição F, a 190°C e 21,6 kg.

5. MOONEY (EST ODR) = A viscosidade Mooney é calculada utilizando um reómetro de disco oscilante (ODR). É calculada a partir de uma correlação linear da viscosidade de goma Mooney sob condições padrão [M(L) (resistência ao binário mínima) 1+4 a 125°C] com M(L) medida de acordo com ASTM D-3568 fórmula nº 1 utilizando um ODR a 160°C e um arco de 1° a 100 cpm.

6. Cura : M(H) menos M(L) = utiliza-se a Fórmula nº 1 de ASTM D-3568 seguindo o procedimento 6.1.2 para o misturador interno miniatura e a prática D-3182. Utiliza-se um misturador Brabender™ com uma cabeça de mistura mantida a 90°C. Medem-se as características de vulcanização seguindo a norma ASTM D-2084 para os métodos de ensaio do ODR. A cavidade do ensaio de medição da cura é mantida a 160°C. O disco oscila através de um arco rotacional de 1° de amplitude a 100 cpm. A força requerida para rodar o

disco à máxima amplitude é medida continuamente. Regista-se a diferença entre a resistência máxima do binário, M(H), e M(L).

7. Os exemplos 3, 5, 8 e 9 são exemplos comparativos. O exemplo 3, utilizando o cocatalisador TIBA e um promotor de clorofórmio, tem um valor de produtividade catalítica muito baixo. O exemplo 5 (que utiliza um precursor pré-polimerizado, o qual não se encontra oxidado) produz um EPDM com um valor de cura apenas satisfatório.

Os valores de cura menores do que 20 são considerados maus; os valores de cura compreendidos entre 20 e 25 são considerados satisfatórios; e os valores de cura superiores a 25, especialmente superiores a 30, são considerados excelentes.

O exemplo 8 tem uma fraca incorporação de dieno conforme se indica pela percentagem em peso de ENB no produto, e um valor de cura fraco. O Exemplo 9 tem uma incorporação de dieno aumentada, mas um valor de cura apenas satisfatório.

Lisboa, 5 de Maio de 2000

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

JOSÉ DE SAMPAIO
A.O.P.I.
Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.
1250 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de EPRs que compreende fazer contactar etileno, propileno e, eventualmente, um dieno, sob condições de polimerização, com um sistema catalítico que compreende :

(A) um precursor de catalisador que compreende :

(i) um composto de vanádio, que é o produto da reacção de

(a) um composto de fórmula geral VX_3 na qual cada um dos símbolos X representa independentemente um átomo de cloro, bromo ou iodo; e

(b) um doador de electrões, que é uma base de Lewis orgânica líquida na qual o composto de fórmula geral VX_3 é solúvel;

(ii) um modificador de fórmula geral BX_3 ou $AlR_{(3-a)}X_a$ em que cada um dos símbolos R representa independentemente um grupo alquilo com 1 a 14 átomos de carbono; e cada um dos símbolos X tem o significado definido antes; e o símbolo a representa o número 1 ou 2; e

(iii) um suporte para o referido composto de vanádio e modificador,

encontrando-se o referido precursor de catalisador no estado independente ou pré-polimerizado,

em que o referido precursor de catalisador independente ou o referido precursor catalítico pré-polimerizado foram previamente oxidados com um oxidante em uma quantidade suficiente para aumentar o estado de oxidação do vanádio de pelo menos um;

(B) um cocatalisador que consiste essencialmente em um composto de fórmula geral $AlR_{(3-a)}X_a$ e, eventualmente, um composto de fórmula geral

AlR_3 na qual os símbolos R, X e a têm os significados definidos antes; e,

(C) eventualmente, um promotor, o qual é um éster clorado tendo pelo menos dois átomos de cloro; um halogenocarboneto alifático saturado ou insaturado comportando pelo menos 3 átomos de carbono e pelo menos 6 átomos de halogéneo; ou um hidrocarboneto aromático substituído por um grupo halogenoalquilo em que o substituinte halogenoalquilo comporta pelo menos 3 átomos de halogéneo.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1 em que o precursor catalítico ou precursor catalítico pré-polimerizado foi previamente oxidado com pelo menos uma mole de oxidante por átomo grama de vanádio.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2 em que o oxidante é oxigénio, nitrobenzeno, percloropropeno ou triclorotolueno.

4. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores o qual tem lugar em fase gasosa num leito fuidizado.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1 para a produção de EPR's que compreende fazer contactar etileno, propileno e, eventualmente, um dieno, sob condições de polimerização, com um sistema catalítico que compreende :

(A) um precursor de catalisador que compreende :

(i) um composto de vanádio, que é o produto da reacção de VCl_3 e tetra-hidrofurano;

(ii) um modificador, que é cloreto de dietilalumínio ou sesquiclorto de etilaluminio; e

(iii) um suporte de sílica para o referido composto de vanádio e modificador,

encontrando-se o referido precursor catalítico num estado independente ou pré-polimerizado,

em que o referido precursor catalítico independente ou o referido precursor catalítico pré-polimerizado foram previamente oxidados com oxigénio ou percloropropeno em uma quantidade suficiente para aumentar o estado de oxidação do vanádio de pelo menos um;

(B) como cocatalisador, cloreto de dietilalumínio ou uma mistura de cloreto de dietilalumínio e trietilalumínio; e

(C) eventualmente, como promotor, tricloroacetato de eitlo.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5 o qual tem lugar em fase gasosa num leito fluidizado.

7. Sistema catalítico que compreende :

(A) um precursor de catalisador que compreende :

(i) um composto de vanádio, que é o produto da reacção de

(a) um composto de fórmula geral VX_3 na qual cada um dos símbolos X representa independentemente um átomo de cloro, bromo ou iodo; e

(b) um doador de electrões o qual é uma base de Lewis orgânica líquida na qual o composto de fórmula geral VX_3 é solúvel;

(ii) um modificador de fórmula geral BX_3 ou $AlR_{(3-a)}X_a$ em que cada um dos símbolos R representa independentemente um grupo alquilo com 1 a 14 átomos de carbono; cada um dos símbolos X tem o significado definido antes; e

o símbolo a representa o número 1 ou 2; e

(iii) um suporte para o referido composto de vanádio e modificador,

encontrando-se o referido precursor catalítico num estado independente ou pré-polimerizado,

em que o referido precursor catalítico independente ou o referido precursor catalítico pré-polimerizado foram previamente oxidados com um oxidante em uma quantidade suficiente para aumentar o estado de oxidação do vanádio de pelo menos um;

(B) um cocatalisador que consiste essencialmente em um composto de fórmula geral $AlR_{(3-a)}X_a$ e, eventualmente, um composto de fórmula geral AlR_3 na qual os símbolos R, X e a têm os significados definidos antes; e,

(C) eventualmente, um promotor, o qual é um éster clorado comportando pelo menos dois átomos de cloro; um halogenocarboneto alifático saturado ou insaturado comportando pelo menos 3 átomos de carbono e pelo menos 6 átomos de halogéneo; ou um hidrocarboneto aromático substituído por um grupo halogenoalquilo em que o substituinte halogenoalquilo comporta pelo menos 3 átomos de halogéneo.

8. Sistema catalítico de acordo com a reivindicação 7 que compreende :

(A) um precursor catalítico que compreende :

(i) um composto de vanádio, o qual é o produto da reacção de VCl_3 com tetra-hidrofurano;

(ii) um modificador, que é cloreto de dietilalumínio ou sesquicloreto de etilalumínio; e

(iii) um susporte de sílica para o referido composto de vanádio e modificador,

encontrando-se o referido precursor catalítico num estado independente ou pré-polimerizado,

em que o referido precursor catalítico independente ou o referido precursor catalítico pré-polimerizado foram previamente oxidados com oxigénio ou percloropropeno em uma quantidade suficiente para aumentar o estado de oxidação do vanádio de pelo menos um;

(B) como cocatalisador, cloreto de dietilalumínio ou uma mistura de cloreto de dietilalumínio e trietilalumínio; e

(C) eventualmente, como promotor, tricloroacetato de etilo.

9. Processo para a produção de polietileno homogéneo que compreende fazer contactar uma mistura que compreende etileno e uma ou mais olefinas, sob condições de polimerização, com um sistema catalítico que compreende :

(A) um precursor catalítico que compreende :

(i) um composto de vanádio, o qual é o produto da reacção de

(a) um composto de fórmula geral VX_3 na qual cada um dos símbolos X representa independentemente um átomo de cloro, bromo ou iodo; e

(b) um doador de electrões o qual é uma base de Lewis orgânica líquida na qual o composto de fórmula geral VX_3 é solúvel;

(ii) um modificador de fórmula geral BX_3 ou $AlR_{(3-a)}X_a$ em que cada um dos símbolos R representa independentemente um grupo alquilo com 1 a 14 átomos de carbono; cada um dos símbolos X tem o significado definido antes; e o símbolo a representa o número 1 ou 2; e

(iii) um suporte para o referido composto de vanádio e modificador,

encontrando-se o referido precursor catalítico num estado independente ou pré-polimerizado,

em que o referido precursor catalítico independente ou o referido precursor catalítico pré-polimerizado foram previamente oxidados com um oxidante em uma quantidade suficiente para aumentar o estado de oxidação do vanádio de pelo menos um;

(B) um cocatalisador que consiste essencialmente em um composto de fórmula geral $AlR_{(3-a)}X_a$ e, eventualmente, um composto de fórmula geral AlR_3 na qual os símbolos R, X e a têm os significados definidos antes; e,

(C) eventualmente, um promotor, o qual é um éster clorado comportando pelo menos dois átomos de cloro; um halogenocarboneto alifático saturado ou insaturado comportando pelo menos 3 átomos de carbono e pelo menos 6 átomos de halogéneo; ou um hidrocarboneto aromático substituído por um grupo halogenoalquilo em que o substituinte halogenoalquilo comporta pelo menos 3 átomos de halogéneo.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9 o qual tem lugar em fase gasosa num leito fluidizado.

Lisboa, 2 de Maio de 2000

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

JOSÉ DE SAMPAIO
A.O.P.I.
Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.
1250 LISBOA

RESUMO

"BORRACHAS DE COPOLÍMERO DE ETILENO/PROPILENO"

Um processo para a produção de EPRs compreende fazer contactar etileno, propileno e, eventualmente, um dieno, sob condições de polimerização, com um sistema catalítico que compreende :

(A) um precursor catalítico que compreende :

um composto de vanádio;

um modificador; e

um suporte,

em que o referido precursor catalítico foi previamente oxidado com um oxidante em uma quantidade suficiente para aumentar o estado de oxidação do vanádio de pelo menos um;

(B) um cocatalisador; e

(C) eventualmente um promotor.

Lisboa, 2 de Maio de 2000

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

JOSÉ DE SAMPAIO
A.O.P.I.
Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.
1250 LISBOA