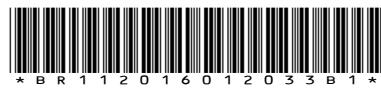




República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112016012033-7 B1



(22) Data do Depósito: 26/11/2014

(45) Data de Concessão: 09/02/2021

(54) Título: PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO PARA COPOLÍMEROS DE IMPACTO

(51) Int.Cl.: C08F 10/06.

(30) Prioridade Unionista: 27/11/2013 US 61/909,461.

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

(72) Inventor(es): JAN W. VAN EGMOND.

(86) Pedido PCT: PCT US2014067703 de 26/11/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/081254 de 04/06/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/05/2016

(57) Resumo: PARTÍCULAS DE PRÓ-CATALISADOR E PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO PARA COPOLÍMEROS DE IMPACTO A presente invenção refere-se a partículas de uma composição de pró-catalisador tendo um tamanho de partícula D50 de 19 a 30 micrões. Refere-se, também, a um processo de polimerização compreendendo halogenar, na presença de um diéster aromático de fenileno substituído, partículas de um precursor de pró-catalisador de MagTi para formar partículas de uma composição de pró-catalisador com um tamanho de partícula D50 de 19 a 30 micrões; um primeiro contato de um propileno e, opcionalmente, de um ou mais primeiros comonômeros, com uma composição de catalisador compreendendo as partículas da composição de pró-catalisador em um primeiro reator de polimerização para formar um polímero à base de propileno ativo; e um segundo contato do polímero à base de propileno ativo com ao menos um segundo comonômero, em um segundo reator de polimerização, para formar um copolímero de impacto de propileno.

## "PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO PARA COPOLÍMEROS DE IMPACTO"

### Campo da invenção

[001]A presente invenção refere-se a partículas de uma composição de pró-catalisador e a um processo de polimerização para copolímeros de impacto que emprega as partículas da mesma.

### Antecedentes

[002]Um copolímero de impacto (ICOP), por exemplo, o copolímero de impacto de propileno, é um polímero heterofásico caracterizado por apresentar uma fase contínua que é um polímero à base de propileno e uma fase elastomérica ou "borrachosa" descontínua dispersa por toda a fase contínua. Um processo de produção de copolímero de impacto de propileno convencional é conduzido em dois estágios. Um primeiro polímero (a fase contínua) é produzido em um primeiro reator de polimerização. O produto deste primeiro estágio é então movido do primeiro reator para um segundo reator (isto é, o reator de impacto), no qual o segundo polímero (a fase descontínua) é produzido. A fase descontínua é incorporada a uma matriz da fase contínua, formando assim o copolímero de impacto. O material resultante é conhecido como um copolímero de impacto e tem propriedades benéficas, como boa resistência ao impacto, enquanto grande parte de seu módulo de rigidez é mantido. A fração de peso do material de borracha no produto de ICOP final é chamada de copolímero fracional ou teor de borracha, abreviado como Fc.

[003]A fase descontínua é de natureza tipicamente elastomérica ou borrachosa. Isso impõe muitas dificuldades de processamento. Devido à pegajosidade e aderência do segundo polímero, a fluidez do copolímero de impacto diminui conforme aumenta a quantidade de elastômero (a fase descontínua), presente no copolímero de impacto. A fluidez reduzida é problemática, especialmente ao se produzir produtos de copolímero de alto impacto (HICOP), por exemplo, com Fc maior que ou igual a 30 por cento em peso (% peso). Por exemplo, a aderência de partícula e a fluidez insatisfató-

ria do copolímero de impacto de propileno com Fc maior que 30% pode causar vários problemas de produção, incluindo, mas sem limitar-se a, o acúmulo nas paredes do reator de impacto, aglomeração de pó, formação de pedaços grandes e/ou obstruções na caixa de purificação do produto, o que resulta em produtividade reduzida ou até mesmo paralisação da unidade de produção.

[004]Seria desejável um processo para produzir um copolímero de impacto, pelo qual a fluidez das partículas poliméricas fosse mantida ou melhorada conforme o Fc do copolímero de impacto aumentasse - particularmente quando o Fc para o copolímero de impacto fosse maior que 30%.

#### Sumário da invenção

[005]Consequentemente, um exemplo da presente invenção são partículas de uma composição de pró-catalisador formada de um precursor de pró-catalisador de MagTi (conforme definido abaixo) e um diéster aromático de fenileno substituído, sendo que as partículas da composição pró-catalisadora têm um tamanho de partícula D50 de 19 a 30 mícrons.

[006]Um outro exemplo da presente invenção é um processo de polimerização que compreende a halogenação, na presença de um diéster aromático de fenileno substituído, de partículas de um precursor de pró-catalisador de MagTi com um tamanho de partícula D50 de 19 a 30 mícrons para formar partículas de uma composição de pró-catalisador com um tamanho de partícula D50 de 19 a 30 mícrons. O processo de polimerização pode adicionalmente compreender, sob primeiras condições de polimerização, um primeiro contato de propileno e, opcionalmente, de um ou mais primeiros comonômeros, com uma composição de catalisador compreendendo as partículas da composição de pró-catalisador em um primeiro reator de polimerização para formar um polímero à base de propileno ativo e, um segundo contato, sob segundas condições de polimerização, do polímero à base de propileno ativo com ao menos um segundo comonômero, em um segundo reator de polimerização para formar um copolímero de im-

pacto de propileno. O ao menos um segundo comonômero pode ser olefina.

[007]Uma vantagem de uma modalidade da presente invenção é um processo para melhorar a fluidez para copolímero de impacto de propileno, particularmente copolímero de impacto de propileno com alto teor de borracha (HICOP) com Fc maior que 30%.

[008]Uma outra vantagem de uma modalidade da presente invenção é um processo para melhorar a fluidez para copolímero de impacto de propileno preparado com uma composição de catalisador Ziegler-Natta que contém um diéster aromático de fenileno substituído.

#### Descrição detalhada

[009]A presente invenção é descrita em relação a modalidades da invenção.

[010]Uma modalidade da presente invenção são partículas de uma composição de pró-catalisador formada a partir de um precursor de pró-catalisador de MagTi e de um diéster aromático de fenileno substituído, sendo que as partículas da composição de pró-catalisador têm um tamanho de partícula D50 de 19 a 30 micrões, preferivelmente de 25 a 30 micrões. As partículas do precursor de pró-catalisador de MagTi podem ter um D50 de 19 a 30 micrões, de preferência de 25 a 30 micrões. O diéster aromático de fenileno substituído pode ser dibenzoato de 3-metil-5-t-butil-1,2-fenileno.

[011]A composição de pró-catalisador e o precursor de pró-catalisador de MagTi podem, cada um, ser compostos de partículas com um tamanho de partícula D50 de 19 micrões, ou de 20 micrões, ou de 21 micrões, ou de 22 micrões, ou de 23 micrões, ou de 24 micrões, ou de 25 micrões, ou de 26 micrões, ou de 27 a 28 micrões, ou de 29 micrões, ou de 30 micrões. Em uma outra modalidade, as partículas de composição de pró-catalisador têm um D50 de 25 micrões, ou de 26 micrões, ou de 27 a 28 micrões, ou de 29 micrões, ou de 30 micrões.

[012]A composição de pró-catalisador e o precursor de pró-catalisador de

MagTi podem, cada um, ser uma pluralidade de partículas com um D90 de 19 mícrons, ou de 20 mícrons, ou de 21 mícrons, ou de 22 mícrons, ou de 23 mícrons, ou de 24 mícrons, ou de 25 mícrons, ou de 26 mícrons, ou de 27 a 28 mícrons, ou de 29 mícrons, ou de 30 mícrons. Em uma outra modalidade, as partículas de composição de pró-catalisador têm um D90 de 25 mícrons, ou de 26 mícrons, ou de 27 a 28 mícrons, ou de 29 mícrons, ou de 30 mícrons.

[013]A composição de pró-catalisador pode ser uma pluralidade de partículas de  $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$  complexadas com dibenzoato de 3-metil-5-t-butil-1,2-fenileno, sendo que as partículas da composição de pró-catalisador têm um D50 de 25 ou 26 mícrons, ou de 27 a 28 mícrons, ou de 29 mícrons, ou de 30 mícrons, sendo que Et representa etileno.

[014]Uma outra modalidade da presente invenção fornece um processo de polimerização. O processo de polimerização inclui a halogenação de um precursor de pró-catalisador de magnésio/titânio (ou “MagTi”) na presença de um diéster aromático de fenileno substituído (ou “SPAD”) para formar partículas de uma composição de pró-catalisador com um tamanho de partícula D50 de 19 a 30 mícrons. O precursor de pró-catalisador de MagTi tem a forma de um particulado sólido e um tamanho de partícula D50 de 19 a 30 mícrons. O processo de polimerização pode adicionalmente incluir, sob primeiras condições de polimerização, um primeiro contato de propileno e, opcionalmente, de um ou mais primeiros comonômeros, com uma composição de catalisador para formar um polímero à base de propileno ativo. A composição de catalisador pode incluir as partículas da composição de pró-catalisador da presente invenção, o cocatalisador e, opcionalmente, um doador de elétrons externo. O processo de polimerização pode adicionalmente incluir, sob segundas condições de polimerização, um segundo contato do polímero à base de propileno ativo com ao menos um segundo comonômero, em um segundo reator de polimerização para formar um copolímero de impacto de propileno. O ao menos um segundo comonômero pode ser olefina.

[015]O processo de polimerização é adicionalmente descrito na presente invenção em detalhes com referência às etapas específicas de halogenação, primeira polimerização e segunda polimerização, de acordo com as modalidades da invenção.

### 1. Halogenação

[016]Uma modalidade da presente invenção é um processo de polimerização que inclui a halogenação de precursor de pró-catalisador de MagTi na presença de um doador de elétrons interno, a saber, o diéster aromático de feníleno substituído, SPAD. O “precursor de pró-catalisador de magnésio/titânio”, ou “precursor de pró-catalisador de MagTi”, tem a fórmula  $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$  na qual  $R^e$  é um radical hidrocarboneto alifático ou aromático tendo de 1 a 14 átomos de carbono ou  $COR'$  no qual  $R'$  é um radical hidrocarboneto alifático ou aromático tendo 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo  $OR^e$  é igual ou diferente; X é independentemente cloro, bromo ou iodo, de preferência cloro; d é de 0,5 a 56, ou de 2 a 4; f é de 2 a 116, ou de 5 a 15; e g é de 0,5 a 116, ou de 1 a 3. O precursor de pró-catalisador de MagTi pode ser preparado por precipitação controlada mediante remoção de um álcool do meio de reação de precursor usado em sua preparação. O meio de reação pode compreender uma mistura de um líquido aromático, como um composto aromático clorado, ou clorobenzeno, com um alanol, especialmente etanol. Agentes de halogenação adequados podem incluir tetrabrometo de titânio, tetracloreto de titânio ou tricloreto de titânio, especialmente tetracloreto de titânio. A remoção do alanol da solução usada na halogenação resulta na precipitação do precursor sólido tendo área superficial e morfologia desejáveis.

[017]O precursor de pró-catalisador de MagTi pode ser uma pluralidade de partículas com tamanho de partícula uniforme, sendo que as partículas do precursor de pró-catalisador de MagTi têm um D50 de 19 micrões, ou de 20 micrões, ou de 21 micrões, ou de 22 micrões, ou de 23 micrões, ou de 24 micrões, ou de

25 mícrons, ou de 26 mícrons, ou de 27 a 28 mícrons, ou de 29 mícrons, ou de 30 mícrons. O termo “D50”, como usado aqui, é o diâmetro mediano de partícula, de modo que 50% do peso da amostra estejam acima do diâmetro de partícula estipulado. Em uma modalidade, as partículas do precursor de pró-catalisador de MagTi têm um D50 de 25 mícrons, ou de 26 mícrons, ou de 27 a 28 mícrons, ou de 29 mícrons, ou de 30 mícrons.

[018]Em uma modalidade, o precursor de pró-catalisador de MagTi é uma pluralidade de partículas com um D90 de 19 mícrons, ou de 20 mícrons, ou de 21 mícrons, ou de 22 mícrons, ou de 23 mícrons, ou de 24 mícrons, ou de 25 mícrons, ou de 26 mícrons, ou de 27 a 28 mícrons, ou de 29 mícrons, ou de 30 mícrons. O termo “D90”, como usado aqui, é o diâmetro mediano de partícula, de modo que 90% do peso da amostra estejam acima do diâmetro de partícula estipulado. Em uma outra modalidade, as partículas do precursor de pró-catalisador de MagTi têm um D90 de 25 mícrons, ou de 26 mícrons, ou de 27 a 28 mícrons, ou de 29 mícrons, ou de 30 mícrons.

[019]Em uma modalidade, o precursor de pró-catalisador de MagTi é uma pluralidade de partículas de  $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$ , sendo que as partículas têm um D50 de 25 a 30 mícrons, sendo que Et representa etileno.

[020]A halogenação (ou halogenar) pode ocorrer por meio de um agente de halogenação. Um “agente de halogenação”, como usado aqui, é um composto que converte o precursor de pró-catalisador (ou intermediário de pró-catalisador) em uma forma de haleto. Um “agente de titanação”, como usado aqui, é um composto que fornece a espécie de titânio cataliticamente ativo. A halogenação e a titanação podem converter a porção magnésio presente no precursor de pró-catalisador em um suporte de haleto de magnésio sobre o qual a porção titânio (como um haleto de titânio) é depositada.

[021]O agente de halogenação pode ser um haleto de titânio que tem a

fórmula  $Ti(OR^e)_fX_h$ , em que  $R^e$  e  $X$  são definidos como acima,  $f$  é um número inteiro de 0 a 3;  $h$  é um número inteiro de 1 a 4; e  $f + h$  é 4. Desta forma, o haleto de titânio é simultaneamente o agente de halogenação e o agente de titanação. Em uma modalidade, o haleto de titânio é  $TiCl_4$  e a halogenação podem ocorrer através de cloração do precursor de pró-catalisador com o  $TiCl_4$ . A cloração (e titanação) pode ser conduzida na presença de um líquido aromático ou alifático clorado ou não clorado, como diclorobenzeno, o-clorotolueno, clorobenzeno, benzeno, tolueno, xileno, octano ou 1,1,2-tricloroetano. Em ainda uma outra modalidade, a halogenação e a titanação são conduzidas pelo uso de uma mistura de agente de halogenação e de líquido aromático clorado compreendendo de 40 a 60 volumes por cento de agente de halogenação, como  $TiCl_4$ .

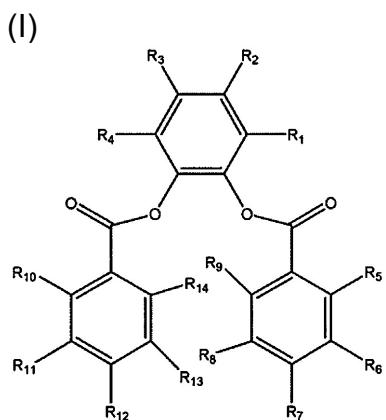
[022]Em uma modalidade, a mistura de reação é aquecida até uma temperatura de cerca de 30 a cerca de 150°C por um período de cerca de 2 a cerca de 100 minutos durante a halogenação (cloração).

[023]A reação de halogenação pode ser conduzida na presença do SPAD, que é o doador de elétrons interno. Como usado aqui, um “doador de elétrons interno” (ou “IED”) é um composto adicionado ou formado de maneira diferente durante a formação da composição de pró-catalisador que doa ao menos um par de elétrons a um ou mais metais presentes na composição de pró-catalisador resultante. Sem se ater a qualquer teoria específica, acredita-se que durante a halogenação (e titanação) o doador de elétrons interno (1) regula a formação de sítios ativos e, assim, aumenta a estereosseletividade catalítica, (2) regula a posição de titânio sobre o suporte à base de magnésio, (3) facilita a conversão das porções magnésio e titânio em nos respectivos haletos e (4) regula o tamanho do cristalito do suporte de haleto de magnésio durante a conversão. Dessa forma, o fornecimento do doador de elétrons interno produz uma composição de pró-catalisador com estereosseletividade intensificada.

[024]O doador de elétrons interno, SPAD, pode ser adicionado antes, du-

rante ou após o aquecimento da mistura de reação. O doador de elétrons interno pode ser adicionado antes, durante ou após a adição do agente de halogenação ao precursor de pró-catalisador. A halogenação do precursor de pró-catalisador de MagTi pode ser realizada na presença do SPAD.

[025]O doador de elétrons interno pode ser um diéster aromático de fenileno substituído. O diéster aromático de fenileno substituído pode ser um diéster aromático de 1,2-fenileno substituído, um diéster aromático de 1,3-fenileno substituído ou um diéster aromático de 1,4-fenileno substituído. Em uma modalidade, é fornecido um diéster aromático de 1,2-fenileno. O diéster aromático de 1,2-fenileno substituído tem a estrutura (I) abaixo.



na qual R<sub>1</sub> a R<sub>14</sub> são iguais ou diferentes. Cada um dentre R<sub>1</sub> a R<sub>14</sub> pode ser independentemente selecionado dentre um hidrogênio, um grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo alcoxila tendo 1 a 20 átomos de carbono, um heteroátomo e combinações dos mesmos. Ao menos um dentre R<sub>1</sub> a R<sub>14</sub> não é hidrogênio. Em outras palavras, ao menos um dentre R<sub>1</sub> a R<sub>14</sub> é um substituinte diferente de hidrogênio.

[026]Como aqui usados, os termos “hidrocarbila” e “hidrocarboneto” se referem aos substituintes que contêm apenas átomos de hidrogênio e de carbono, incluindo espécies ramificadas ou não ramificadas, saturadas ou insaturadas, cílicas, policíclicas, fusionadas, ou acíclicas, e combinações dos mesmos. Exemplos

não limitadores de grupos hidrocarbila incluem grupos alquila, cicloalquila, alquenila, alcadienila, cicloalquenila, cicloalcadienila-, arila, aralquila, alquilarila e alquinila.

[027]Como usados aqui, os termos “hidrocarbila substituído” e “hidrocarboneto substituído” referem-se a um grupo hidrocarbila que está substituído com um ou mais grupos substituintes não hidrocarbila. Um exemplo não limitador de um grupo substituinte não hidrocarbila é um heteroátomo. Como usado aqui, um “heteroátomo” refere-se a um átomo diferente de carbono ou hidrogênio. O heteroátomo pode ser um átomo de não carbono dentre os Grupos IV, V, VI, e VII da Tabela Periódica. Exemplos não limitadores de heteroátomos incluem: halogênios (F, Cl, Br, I), N, O, P, B, S, e Si. Um grupo hidrocarbila substituído inclui também um grupo halo-hidrocarbila e um grupo hidrocarbila contendo silício. Como usado aqui, o termo grupo “halo-hidrocarbila” refere-se a um grupo hidrocarbila que está substituído com um ou mais átomos de halogênio. Como usado aqui, o termo “grupo hidrocarbila contendo silício” se refere a um grupo hidrocarbila que está substituído com um ou mais átomos de silício. O(s) átomo(s) de silício pode(m) ou não estar na cadeia carbônica.

[028]Em uma modalidade, o SPAD com Estrutura (I) inclui cada um dentre R<sub>1</sub> a R<sub>14</sub> independentemente selecionado de um hidrogênio, um grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo alcoxila tendo 1 a 20 átomos de carbono, um heteroátomo e combinações dos mesmos. Ao menos um dentre R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> é um grupo hidrocarbila tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo alcoxi tendo 1 a 20 átomos de carbono, um heteroátomo e combinações dos mesmos. Em uma modalidade adicional, ao menos um dentre R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> é um grupo hidrocarbila tendo de 1 a 6 átomos de carbono.

[029]Em uma modalidade, o SPAD com Estrutura (I) inclui cada um dentre R<sub>1</sub> a R<sub>14</sub> independentemente selecionado dentre um hidrogênio, um grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não

substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo alcoxi tendo 1 a 20 átomos de carbono, um heteroátomo e combinações dos mesmos. Ao menos dois dentre R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> são um grupo hidrocarbila tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo alcoxi tendo 1 a 20 átomos de carbono, um heteroátomo e combinações dos mesmos. Em uma modalidade adicional, ao menos dois dentre R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> são um grupo hidrocarbila tendo de 1 a 6 átomos de carbono.

[030] Exemplos não limitadores de SPAD adequados para o doador de elétrons interno são fornecidos na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1

Composto	Estrutura
dibenzoato de 3-metil-5-ter-butil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3,5-diisopropil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3,6-dimetil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 4-t-butil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 4-metil 1,2-fenileno	
dibenzoato de 1,2-naftaleno	
dibenzoato de 2,3-naftaleno	
di(4-etilbenzoato) de 3-metil-5-ter-butil-1,2-fenileno	

Composto	Estrutura
di(2,4,6-trimetilbenzoato de 3-metil-5-ter-butil-1,2-fenileno)	
di(4-fluorobenzoato) de 3-metil-5-ter-butil-1,2-fenileno	
di(4-clorobenzoato) de 3-metil-5-ter-butil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3-metil-6-isopropil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3,6-dimetil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3,6-di-ter-butil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3,4,6-triisopropil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3,6-dimetil-4-isopropil -1,2-fenileno	
dibenzoato de 3-metil-1,2-fenileno	
dibenzoato de 3-ter-butil-1,2-fenileno	

[031]Em uma modalidade, o diéster aromático de fenileno substituído é di-benzoato de 3-metil-5-t-butil-1,2-fenileno.

[032]O produto de reação da etapa de halogenação é uma composição de pró-catalisador. A composição de pró-catalisador pode ser uma composição de catalisador Ziegler-Natta. A composição de pró-catalisador pode ser formada a partir de um precursor de pró-catalisador de MagTi e do doador de elétrons interno SPAD. A

composição de pró-catalisador pode ser uma combinação de uma porção magnésio, uma porção titânio, complexada com o diéster aromático de fenileno substituído (isto é, o doador de elétrons interno). A composição de pró-catalisador pode ser composta de partículas com um tamanho de partícula D50 de 19 micrões, ou de 20 micrões, ou de 21 micrões, ou de 22 micrões, ou de 23 micrões, ou de 24 micrões, ou de 25 micrões, ou de 26 micrões, ou de 27 a 28 micrões, ou de 29 micrões, ou de 30 micrões. Em uma modalidade, as partículas de composição de pró-catalisador têm um D50 de 25 micrões, ou de 27 a 28 micrões, ou de 29 micrões, ou de 30 micrões.

[033]Em uma modalidade, a composição de pró-catalisador é uma pluralidade de partículas com um D90 de 19 micrões, ou de 20 micrões, ou de 21 micrões, ou de 22 micrões, ou de 23 micrões, ou de 24 micrões, ou de 25 micrões, ou de 26 micrões, ou de 27 a 28 micrões, ou de 29 micrões, ou de 30 micrões. Em uma outra modalidade, as partículas de composição de pró-catalisador têm um D90 de 25 micrões, ou de 26 micrões, ou de 27 a 28 micrões, ou de 29 micrões, ou de 30 micrões.

[034]Em uma modalidade, a composição de pró-catalisador é uma pluralidade de partículas de  $Mg_3Ti(OEt)_8Cl_2$  complexada com dibenzoato de 3-metil-5-t-butil-1,2-fenileno, sendo que as partículas da composição de pró-catalisador têm um D50 de 25 ou 26 micrões, ou de 27 a 28 micrões, ou de 29 micrões, ou de 30 micrões.

## 2. Primeira polimerização

[035]Uma modalidade da presente invenção é um processo de polimerização que inclui um primeiro contato, sob primeiras condições de polimerização, de propileno e, opcionalmente, de um ou mais primeiros comonômeros, com uma composição de catalisador compreendendo as partículas da composição de pró-catalisador da presente invenção em um primeiro reator de polimerização para formar um polímero à base de propileno ativo. A composição de catalisador pode incluir

as partículas da composição de pró-catalisador da presente invenção (formada a partir de precursor de pró-catalisador de MagTi e SPAD com tamanho de partícula D50 de 19 a 30 mícrons, conforme descrito acima), um cocatalisador e, opcionalmente, um doador de elétrons externo.

[036]Como usado aqui, um “polímero à base de propileno ativo” é um polímero à base de propileno contendo uma quantidade de catalisador ativo que é capaz de polimerização adicional pela exposição a uma olefina, sob condições de polimerização.

[037]A composição de catalisador pode incluir um cocatalisador. O cocatalisador pode ser um composto de organoalumínio, como compostos de hidreto de trialquilalumínio, dialquialumínio, di-hidreto de alquilalumínio, haleto de dialquilalumínio, haleto de alquilalumínio, alcóxido de dialquilalumínio, e dialcóxido de alquilalumínio, contendo de 1 a 10, de preferência de 1 a 6 átomos de carbono em cada grupo alquila ou alcóxido. Em uma modalidade, o cocatalisador é um composto de trialquilalumínio C<sub>1-4</sub>, como trietilalumínio(TEA).

[038]A composição de catalisador opcionalmente inclui também um doador de elétrons externo. Em uma modalidade, a composição de catalisador inclui um doador de elétrons externo misto (MEED) composto de um ou mais agentes de controle de seletividade (SCA) e um ou mais agentes limitadores de atividade (ALA). O SCA é um alcoxissilano que tem a fórmula geral: SiR<sub>m</sub>(OR')<sub>4-m</sub> (I) em que R, independentemente de cada ocorrência, é hidrogênio ou um grupo hidrocarbila ou amino opcionalmente substituído com um ou mais substituintes que contêm um ou mais heteroátomos do Grupo 14, 15, 16, ou 17, em que o dito R contém até 20 átomos sem contar hidrogênio e halogênio, R' é um grupo alquila C<sub>1-20</sub>, e m é 0, 1, 2 ou 3. Em uma modalidade, R é um grupo arila, alquila ou aralquila C<sub>6-12</sub>, um grupo cicloalquila C<sub>3-12</sub>, um grupo alquila C<sub>3-12</sub> ramificado, um grupo amino cíclico C<sub>3-12</sub>, e R' é um alila C<sub>1-4</sub>, e m é 1 ou 2.

[039]Exemplos não limitadores de composições de alcoxissilano adequa-

das incluem diciclopentildimetoxissilano, 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, etiltrietoxissilano, tetrametoxissilano, tetraetoxissilano, ciclopentilpirrolidinodimetoxissilano, bis(pirrolidino)dimetoxissilano, bis(peridroisoquinolino)dimetoxissilano, e dimetildimetoxissilano.

[040]O SCA pode ser selecionado de diciclopentildimetoxissilano, metilciclohexildimetoxissilano e n-propiltrimetoxissilano e combinações dos mesmos.

[041]O MEED pode incluir um ou mais agentes limitadores de atividade. Como usado aqui, um “agente limitador de atividade” (“ALA”) é um material que reduz a atividade do catalisador em temperatura elevada (isto é, temperatura maior que cerca de 85°C). Um ALA inibe ou, diferentemente, evita o descontrole do reator de polimerização e garante a continuidade do processo de polimerização. Tipicamente, a atividade de catalisadores Ziegler-Natta aumenta conforme sebe a temperatura do reator. Os catalisadores Ziegler-Natta tipicamente mantêm também atividade alta próxima da temperatura de ponto de fusão do polímero produzido. O calor gerado pela reação de polimerização exotérmica pode fazer com que as partículas de polímero formem aglomerados e pode, finalmente, resultar na interrupção da continuidade do processo de produção de polímero. O ALA reduz a atividade do catalisador à temperatura elevada, evitando, assim, o descontrole do reator, reduzindo (ou evitando) a aglomeração de partículas, e garantindo a continuidade do processo de polimerização.

[042]O ALA pode ser um éster de ácido carboxílico alifático. O éster de ácido carboxílico alifático pode ser um éster de ácido alifático C<sub>4</sub> a C<sub>30</sub>, pode ser um monoéster ou um poliéster (dois ou mais), pode ser de cadeia linear ou ramifi-

cada, pode ser saturado ou insaturado e qualquer combinação dos mesmos. O éster de ácido alifático C<sub>4</sub> a C<sub>30</sub> pode também ser substituído com um ou mais substituintes contendo heteroátomo dos Grupos 14, 15 ou 16. Exemplos não limitadores de ésteres de ácido alifático C<sub>4</sub> a C<sub>30</sub> adequados incluem esteres alquílicos C<sub>1-20</sub> de ácidos monocarboxílicos C<sub>4-30</sub> alifáticos, ésteres alquílicos C<sub>1-20</sub> de ácidos monocarboxílicos C<sub>8-20</sub> alifáticos, monoésters e diésteres alílicos C<sub>1-4</sub> de ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos C<sub>4-20</sub> alifáticos, ésteres alquílicos C<sub>1-4</sub> de ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos C<sub>8-20</sub> alifáticos, e derivados de monocarboxilato ou policarboxilato C<sub>4-20</sub> de (poli)glicóis C<sub>2-100</sub> ou de éteres (poli)glicólicos C<sub>2-100</sub>. Em uma modalidade, o éster de ácido alifático C<sub>4</sub> a C<sub>30</sub> pode ser um laurato, um miristato, um palmitato, um estearato, um oleato, um sebacato, monoacetatos ou diacetatos de (poli)(alquileno glicol), monomiristato ou dimiristatos de (poli)(alquileno glicol), monolauratos ou dilauratos de (poli)(alquileno glicol), monooleatos ou di-oleatos de (poli)(alquileno glicol), tri(acetato) de glicerila, tri-éster glicerílico de ácidos carboxílicos alifáticos C<sub>2-40</sub>, e misturas dos mesmos. Em uma outra modalidade, o éster alifático C<sub>4</sub> a C<sub>30</sub> é miristato de isopropila ou sebacato de di-n-butila.

[043]Em uma modalidade, ALA é miristato de isopropila.

[044]Em uma modalidade, ALA é sebacato de di-n-butila.

[045]Em uma modalidade, o MEED é qualquer combinação de (i) n-propiltrimetoxissilano, metilciclohexildimetoxissilano, diciclopentildimetoxissilano e/ou diisopropildimetoxissilano com (ii) qualquer combinação de miristato de isopropila e/ou de sebacato de di-n-butila.

[046]Em uma modalidade, o MEED é n-propiltrimetoxissilano e miristato de isopropila.

[047]Em uma modalidade, o MEED é n-propiltrimetoxissilano e sebacato de di-n-butila.

[048]Em uma modalidade, o MEED é metilciclohexildimetoxissilano e sebacato de di-n-butila.

[049]Em uma modalidade, o MEED é metilciclohexildimetoxissilano e miristato de isopropila.

[050]Em uma modalidade, o MEED é diciclopentildimetoxissilano e miristato de isopropila.

[051]Em uma modalidade, o MEED é diciclopentildimetoxissilano e sebacato de di-n-butila.

[052]Em uma modalidade, o MEED é diisopropildimetoxissilano e miristato de isopropila.

[053]Em uma modalidade, o MEED é diisopropildimetoxissilano e sebacato de di-n-butila.

[054]A composição de catalisador pode compreender duas ou mais modalidades reveladas no presente documento.

[055]Em uma modalidade da presente invenção, o processo de polimerização inclui, sob condições de primeira polimerização, o contato de propileno com a composição de catalisador em um primeiro reator de polimerização para formar um polímero à base de propileno ativo. Como usado aqui, “condições de polimerização” são parâmetros de temperatura e pressão dentro de um reator de polimerização adequado para promover a polimerização entre a composição de catalisador e uma olefina, para formar o polímero desejado. O processo de polimerização pode ser um processo de polimerização em fase gasosa, um processo de polimerização em pasta aquosa, ou um processo de polimerização em massa, operando em um ou mais de um reator. Consequentemente, o reator de polimerização pode ser um reator de polimerização em fase gasosa, um reator de polimerização em fase líquida, ou uma combinação dos mesmos.

[056]A polimerização pode ser executada em dois reatores de polimerização

em fase gasosa conectados em série. Como usado aqui, “polimerização em fase gasosa” (ou “condições de polimerização em fase gasosa) é a passagem de um meio de fluidização ascendente, sendo que o meio de fluidização contém um ou mais monômeros, na presença de um catalisador através de um leito fluidizado de partículas poliméricas mantidas em estado fluidizado através do meio de fluidização. O contato entre o monômero de propileno e a composição de catalisador Ziegler-Natta ocorre em uma zona de reação do reator.

[057]O reator de polimerização em fase gasosa pode ser um reator de polimerização de leito fluidizado em fase gasosa. “Fluidização”, “fluidizado”, ou “fluidizar” é um processo de contato gás-sólido no qual um leito de partículas poliméricas finamente divididas é suspenso e agitado por um fluxo de gás crescente. A fluidização ocorre em um leito de particulados quando um fluxo ascendente de fluido, através dos interstícios do leito de partículas, alcança um incremento no diferencial de pressão e na resistência friccional que ultrapassa o peso do particulado. Deste modo, um “leito fluidizado” é uma pluralidade de partículas poliméricas suspensas em um estado fluidizado através de um fluxo de um meio de fluidização. Um “meio de fluidização” é um ou mais gases olefínicos, opcionalmente, um gás de arrasto (como N<sub>2</sub>) e, opcionalmente, um líquido (como um hidrocarboneto) que se eleva através do reator de fase gasosa.

[058]Um reator de polimerização de leito fluidizado em fase gasosa (ou reator em fase gasosa) pode incluir um recipiente (isto é, o reator), o leito fluidizado, uma placa distribuidora, uma entrada e uma saída, tubulação, um compressor, um resfriador por ciclo de gás ou trocador de calor, e um sistema de descarga de produto. O recipiente pode incluir uma zona de reação e uma zona de redução de velocidade, cada uma das quais localizada acima da placa distribuidora. O leito fluidizado pode estar localizado na zona de reação. O meio de fluidização pode passar pelo reator de polimerização em fase gasosa a uma velocidade suficiente para manter o

leito de partículas sólidas em uma condição suspensa. O fluxo gasoso contendo o monômero gasoso não reagido pode ser removido do reator de forma contínua, comprimido, resfriado e reciclado de volta ao reator. O produto pode ser removido do reator e o monômero de composição é adicionado ao fluxo de reciclagem.

[059]O meio de fluidização pode incluir gás de monômero de propileno e ao menos um outro gás, como um gás olefínico e/ou gás de arrasto, como nitrogênio. O meio de fluidização pode também incluir gás hidrogênio. Durante a polimerização, o hidrogênio pode ser um agente de transferência de cadeia e pode afetar o peso molecular (e, consequentemente, o índice de fluidez) do polímero resultante.

[060]Muitos parâmetros operacionais podem ser monitorados e controlados durante a polimerização em fase gasosa. Um dos parâmetros é a densidade aparente de leito fluidizado. A “densidade aparente de leito fluidizado” (ou “FBD”) é o peso de sólidos (isto é, de partículas poliméricas) por volume de unidade no leito fluidizado. FBD é um valor médio que pode ser maior ou menor que a densidade aparente localizada em qualquer ponto na porção do reator fixo. FBD é um indicador direto da saúde operacional do reator em fase gasosa. Alterações inesperadas no FBD frequentemente indicam que o reator pode estar enfrentando problemas. O FBD pode incluir uma densidade aparente de leito fluidizado superior (UFBD) e uma densidade aparente de leito fluidizado inferior (LFBD). Um outro parâmetro é a densidade aparente estabelecida.

[061]O reator de polimerização de leito fluidizado em fase gasosa pode ser um reator de escala comercial. Um “reator de escala comercial” é um reator de polimerização capaz de produzir 40 gigagramas (Gg) (40 quilotoneladas anualmente (KTA)) ou mais de 5 megagramas/h (5 toneladas métricas/h) de polímero à base de propileno. Um exemplo não limitador de reator de polimerização em fase gasosa de escala comercial é um reator UNIPOL™.

[062]A composição de catalisador pode ser alimentada para uma seção in-

ferior do reator. A reação pode ocorrer quando do contato entre a composição de catalisador e o meio de fluidização, produzindo partículas poliméricas crescentes. O meio de fluidização pode passar ascendentemente pelo leito fluidizado, fornecendo um meio para transferência de calor e fluidização. O reator pode incluir uma seção expandida, localizada acima da zona de reação. Na seção expandida, partículas com uma velocidade terminal maior que a velocidade do meio de fluidização podem se desprender do fluxo de meio de fluidização. Após deixar o reator, o meio de fluidização pode passar pelo compressor e por um ou mais trocadores de calor para remover o calor de polimerização antes que este seja reintroduzido na seção de reação do reator. O meio de fluidização pode ou não conter uma quantidade de líquido após resfriamento e condensação.

[063]Opcionalmente, um ou mais monômeros olefínicos podem ser introduzidos em um reator de polimerização juntamente com o propileno para reagir com o pró-catalisador, cocatalisador e EED, e para formar um polímero, ou um leito fluidizado de partículas poliméricas. Exemplos não limitadores de monômeros olefínicos adequados incluem etileno (para os propósitos da presente revelação, etileno é considerado uma alfa-olefina), α-olefins C<sub>4-20</sub>, como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno 1-hepteno 1-octeno 1-deceno 1-dodeceno e similares. Em uma modalidade, o propileno é introduzido como α-olefina única no primeiro reator de polimerização para formar um homopolímero de propileno.

[064]Em uma modalidade, o processo de polimerização inclui a formação, no primeiro reator, de um polímero à base de propileno tendo de 0,1% em peso ou 0,5% em peso, ou 1,0% em peso, ou 1,5% em peso, ou 2,0% em peso, ou 2,5% em peso, ou 3,0% em peso, ou 3,5% em peso a 4,0% em peso, ou 5,0% em peso a menos que 6,0% em peso de xilenos solúveis (XS). A porcentagem em peso de XS é baseada no peso total do polímero.

[065]A reação de polimerização pode formar um homopolímero de propile-

no ou um copolímero de propileno. Em uma modalidade, a reação de polimerização forma homopolímero de propileno.

[066]Em uma modalidade, o processo inclui a formação, no primeiro reator, de um polímero à base de propileno ativo, tendo uma ou mais das seguintes propriedades: (i) um MFR maior que 100 g/10 min, ou de 100 g/10 min a 200 g/10 min, medido de acordo com ASTM D 1238, 2,16 kg, 230 °C; (ii) um teor de solúveis em xileno menor que 3,0% em peso, ou de cerca de 0,1% em peso a menos que 2,0% em peso; e/ou (iii) uma  $T_{ME}$  maior que cerca de 165 °C, ou maior que 170 °C. Em uma modalidade adicional, o polímero à base de propileno, com uma ou mais propriedades de (i) a (iii) é homopolímero de propileno.

### 3. Segunda polimerização

[067]Em uma modalidade da presente invenção, o polímero à base de propileno ativo do primeiro reator de polimerização é introduzido em um segundo reator de polimerização e colocado em contato, sob segundas condições de polimerização, com ao menos um segundo comonômero no segundo reator, para formar um copolímero de impacto de propileno. O ao menos um segundo comonômero pode ser uma olefina. Como usado aqui, um “polímero à base de propileno ativo” é um polímero à base de propileno contendo uma quantidade de catalisador ativo que é capaz de polimerização adicional por exposição a uma olefina, sob condições de polimerização. O segundo reator de polimerização pode ser um segundo reator de polimerização em fase gasosa.

[068]Em uma modalidade, o processo inclui o contato do polímero à base de propileno ativo com propileno e etileno no segundo reator de polimerização, sob condições de polimerização, e a formação de uma fase descontínua de copolímero de propileno/etileno e adicionalmente a formação de um copolímero de impacto de propileno com um índice de fluidez de 40 g/10 min, ou de 60 g/10 min, ou de 80 g/10 min a 100 g/10 min, medido de acordo com ASTM D1238, 2,16 kg, 230 °C.

[069]Em uma modalidade, o processo inclui a formação de um copolímero de impacto de propileno tendo um valor Fc de 5% em peso ou de 10% em peso, ou de 20% em peso, ou de 25% em peso, ou de 30% em peso a 35% em peso, ou de 40% em peso, ou de 45 a 50% em peso, ou 55% em peso. Como usado aqui, “copolímero fracional” (“Fc”) é a porcentagem em peso da fase descontínua presente no copolímero heterofásico. O valor de Fc se baseia no peso total do copolímero de impacto de propileno.

[070]Em uma modalidade, o processo inclui a formação de um copolímero de impacto de propileno com um valor de Fc maior que 30% em peso ou de 35 a 40% em peso, ou de 45% em peso, ou de 50% em peso ou de 55% em peso.

[071]Em uma modalidade, o processo inclui a formação de um copolímero de impacto de propileno tendo um valor de Ec de 10% em peso ou de 20% em peso, ou de 30% em peso, ou de 40% em peso, ou de 50% em peso a 60% em peso, ou de 70% em peso, ou de 80% em peso, ou de 90% em peso. Como usado aqui, “teor de etileno” (“Ec”) é a porcentagem em peso de etileno presente na fase descontínua do copolímero de impacto de propileno. O valor de Ec se baseia no peso total da fase descontínua (ou elastomérica).

[072]Em uma modalidade, o processo inclui a formação de um copolímero de impacto de propileno tendo (i) um valor de Fc de 5% em peso ou de 10% em peso, ou de 20% em peso, ou de 25% em peso, ou de 30% em peso a 35% em peso, ou de 40% em peso, ou de 45%, ou de 50% em peso, ou de 55% em peso e (ii) um valor de Ec de 10% em peso, ou de 20% em peso, ou de 30% em peso, ou de 40% em peso, ou de 50% em peso a 60% em peso, ou de 70% em peso, ou de 80% em peso ou de 90% em peso.

[073]Em uma modalidade, o processo inclui a formação de um copolímero de impacto de propileno (i) tendo um valor de Fc maior que 30% em peso ou de 35% em peso a 40% em peso, ou de 50% em peso, ou de 55% em peso, sendo que o

copolímero de impacto de propileno também tem (ii) uma fluidez de abertura mínima de caixa de purga para fluxo livre em um tempo de armazenamento zero de 0,2 metro (m), ou de 0,30 m a 0,46 m, ou de 0,61 m, ou de 0,76 m, ou de 0,91 m; (0,5 pé (pé), ou 1,0 pé a 1,5 pé, ou 2,0 pés, ou 2,5 pés, ou 3,0 pés;) ou (iii) uma fluidez de abertura mínima de caixa para fluxo livre em um tempo de armazenamento de 5 minutos a partir de 0,3 m, ou de 0,6 m, ou de 0,9 m, ou de 1 m, ou de 1,5 m a 1,8 m, ou de 2,1 m, ou de 2,4 m, ou de 2,7 m, ou de 3 m; (1 pé, ou 2 pés, ou 3 pés, ou 4 pés, ou de 5 a 6 pés, ou de 8 pés, ou de 9 pés, ou de 10 pés;) (iv) e também tendo uma densidade aparente estabelecida maior que 272 kg/m<sup>3</sup> ou 288 kg/m<sup>3</sup>, ou 304 kg/m<sup>3</sup> a 336 kg/m<sup>3</sup>, ou de 352 kg/m<sup>3</sup>, ou de 368 kg/m<sup>3</sup> (17 lbs/pé cúbico, ou 18 lbs/pé cúbico, ou 19 lbs/pé cúbico, ou 20 lbs/pé cúbico a 21 lbs/pé cúbico, ou 22 lbs/pé cúbico, ou 23 lbs/pé cúbico.) e (v) qualquer combinação dentre (i), (ii), (iii) e (iv).

[074]Sem se ater a nenhuma teoria específica, acredita-se que o precursor de MagTi com o tamanho de partícula D50 citado (19 a 30 microns) pode produzir uma composição de pró-catalisador com morfologia melhorada. A morfologia é melhorada em termos da porosidade aumentada, quando comparada a composições de pró-catalisador preparadas com um precursor de MagTi com um D50 menor que 18 microns. O pró-catalisador com porosidade melhorada pode melhorar a fluidez no copolímero de impacto de propileno. Além disso, a porosidade melhorada não afeta negativamente a densidade aparente estabelecida do copolímero de impacto de propileno formado.

[075]Qualquer um dos processos anteriormente mencionados pode compreender duas ou mais modalidades reveladas no presente documento.

[076]O copolímero de impacto de propileno pode compreender duas ou mais modalidades reveladas no presente documento.

### Definições

[077]Todas as referências à Tabela Periódica dos Elementos devem referir-se à Tabela Periódica dos Elementos publicada e protegida por direitos autorais pela CRC Press, Inc., 2003. Da mesma forma, quaisquer referências a um Grupo ou Grupos deve se referir ao Grupo ou Grupos refletidos na dita Tabela Periódica dos Elementos, usando-se o sistema IUPAC para numerar os grupos. Exceto quanto afirmado o contrário, implícito pelo contexto ou costumeiro na técnica, todas as partes e porcentagens são definidas em peso. Para os propósitos da prática de patente dos Estados Unidos, o conteúdo de qualquer patente, pedido de patente ou publicação referido(a) está aqui incorporado(a) a título de referência em sua totalidade (ou a versão norte-americana equivalente também está incorporada a título de referência) especialmente em relação à revelação de técnicas sintéticas, definições (na medida em que não seja inconsistente com quaisquer definições aqui fornecidas ), e conhecimento geral na técnica.

[078]Os valores e faixas numéricos na presente invenção são aproximados e, deste modo, podem incluir valores fora da faixa, salvo indicação em contrário. Faixas numéricas (por exemplo, como “de X a Y” ou “X ou mais” ou “Y ou menos”), incluem todos os valores desde e inclusive os valores mais baixos e os valores mais altos, em incrementos de uma unidade, desde que exista uma separação de ao menos duas unidades entre qualquer valor mais baixo e qualquer valor mais alto. Como exemplo, se uma propriedade composicional, física ou outra propriedade, como, por exemplo, temperatura, for de 100 a 1.000, então todos os valores individuais, como 100, 101, 102, etc., e subfaixas, como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc., são expressamente enumerados. Para faixas contendo valores que são menores que um ou contendo números fracionários maiores que um (por exemplo, 1,1, 1,5, etc.), uma unidade é considerada como sendo 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1, conforme apropriado. Para faixas contendo números de um só dígito menores que dez (por exemplo, de 1 a 5), uma unidade é tipicamente considerada como sendo 0,1. Para faixas contendo valores explícitos (por exemplo, 1 ou 2, ou de 3 a 5, ou 6, ou 7), qualquer subfaixa entre quaisquer

dois valores explícitos está incluída (por exemplo, de 1 a 2; de 2 a 6; de 5 a 7; de 3 a 7; de 5 a 6; etc.).

[079]O termo “alquila”, como usado aqui, refere-se a um radical hidrocarboneto acíclico, ramificado ou não ramificado, saturado ou insaturado. Exemplos não limitadores de radicais alquila adequados incluem, por exemplo, metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, t-butila, i-butila (ou 2-metilpropila), etc. Os alquilas têm de 1 a 20 átomos de carbono.

[080]O termo “arila”, como usado aqui, refere-se a um substituinte aromático que pode ser um anel aromático simples ou anéis aromáticos múltiplos que são fundidos entre si, ligados covalentemente, ou ligados a um grupo comum, como uma porção metíleno ou etíleno. O(s) anel(is) aromático(s) podem incluir fenila, naftila, antracenila e bifenila, entre outros. Os arilas têm de 1 a 20 átomos de carbono.

[081]O termo “densidade aparente”, (ou “BD”), como usado aqui, é a densidade do polímero produzido. A densidade aparente é determinada por despejamento da resina polimérica através de um funil de pó padrão para dentro de um cilindro padrão de aço e por determinação do peso da resina para um dado volume do cilindro preenchido, de acordo com o método de teste ASTM D 1895B ou equivalente.

[082]O termo “composição”, como usado aqui, inclui uma mistura de materiais que compreendem a composição, bem como produtos de reação e produtos de decomposição formados a partir dos materiais da composição.

[083]O termo “compreende” e seus derivados não são destinados a excluir a presença de qualquer componente, etapa ou procedimento adicionais, se os mesmos forem ou não especificamente aqui revelados. Com o objetivo de evitar dúvida, todas as composições aqui reivindicadas através do uso do termo “compreende” podem incluir qualquer aditivo, adjuvante ou composto adicional, polimérico ou não, exceto quando afirmado o contrário. Em contraste, o termo, “que con-

siste essencialmente em" exclui do escopo de qualquer citação sucessiva qualquer outro componente, etapa ou procedimento, exceto aqueles que não são essenciais para a operabilidade. O termo "consiste em" exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não delineado ou listado especificamente. O termo "ou", salvo citação em contrário, refere-se a números individualmente relacionados, assim como em qualquer combinação.

[084]O termo "polímero à base de etileno", conforme usado no presente documento, se refere a um polímero que compreende um monômero de etileno polimerizado de percentual em peso maior (com base na quantidade total de monômeros polimerizáveis), e opcionalmente, pode compreender ao menos um co-monômero polimerizado.

[085]O termo "interpólmero", como usado aqui, refere-se a polímeros preparados através da polimerização de ao menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico interpólmero inclui, assim, copolímeros geralmente empregados para se referir a polímeros preparados a partir de dois monômeros diferentes, e polímeros preparados a partir de mais de dois tipos diferentes de monômeros.

[086]O termo "polímero à base de olefina" refere-se a um polímero que contém, em forma polimerizada, um percentual em peso maior de uma olefina, por exemplo, etileno ou propileno, com base no peso total do polímero. Exemplos não limitadores de polímeros à base de olefina incluem polímeros à base de etileno e polímeros à base de propileno.

[087]O termo "polímero" é um composto macromolecular preparado por polimerização de monômeros de tipos iguais ou diferentes. "Polímero" inclui homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros e assim em diante. O termo "interpólmero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos de monômeros ou comonômeros. Ele inclui, mas não se limita a copolímeros (que se referem comumente a polímeros preparados a partir de tipos diferentes de monômeros).

ros ou comonômeros), terpolímeros (que se referem comumente a polímeros preparados a partir de três tipos diferentes de monômeros ou comonômeros), tetrapolímeros (que se referem comumente a polímeros preparados a partir de quatro tipos diferentes de monômeros ou comonômeros) e similares.

[088]Um “grupo alquila primário” tem a estrutura  $-\text{CH}_2\text{R}_1$ , na qual  $\text{R}_1$  é hidrogênio ou um grupo hidrocarbila substituído/não substituído.

[089]O termo “polímero à base de propileno”, conforme usado no presente documento, se refere a um polímero que compreende homopolímero de propileno ou um percentual em peso maior de monômero de propileno polimerizado (com base na quantidade total de monômeros polimerizáveis), e opcionalmente pode compreender ao menos um comonômero polimerizado.

[090]Um “grupo alquila secundário” tem a estrutura  $-\text{CH}_1\text{R}_2$ , na qual  $\text{R}_1$  é um grupo hidrocarbila substituído/não substituído.

[091]O termo “alquila substituído”, como usado aqui, refere-se a um alquila conforme descrito, no qual um ou mais átomos de hidrogênio ligados a qualquer carbono do alquila é substituído com um outro grupo como um halogênio, arila, arila substituído, cicloalquila, cicloalquila substituído, heterocicloalquila, heterocicloalquila substituído, halogênio, haloalquila, hidroxi, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro e combinações dos mesmos. Alquilas substituídos adequados incluem, por exemplo, benzila, trifluorometila e similares.

[092]Um “grupo alquila terciário” tem a estrutura  $-\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ , na qual cada de  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ , e  $\text{R}_3$  é um grupo hidrocarbila substituído/não substituído.

[093]Doravante, a presente invenção será descrita em mais detalhes com referência aos exemplos. Entretanto, o escopo da presente invenção não é limitado aos exemplos a seguir.

### Exemplos

### Métodos de teste

[094]O índice de fluidez (MFR) é medido de acordo com o método de teste ASTM D 1238 a 230°C com um peso de 2,16 kg para polímeros à base de propileno.

[095]A porção solúvel em xileno é determinada através de um método adaptada do método de teste ASTM D5492-06. O procedimento consiste em pesar 2 g de amostra e dissolvê-los em 200 mL de o-oxileno em um frasco de 400 mL com junta 24/40. O frasco é conectado a um condensador resfriado a água e os conteúdos são agitados e aquecidos para refluxar sob N<sub>2</sub> e, então, são mantidos sob refluxo por 30 minutos adicionais. A solução é então resfriada em um banho de água de temperatura controlada a 25°C durante um mínimo de 45 minutos para permitir a cristalização da fração insolúvel em xileno. Quando a solução é resfriada e a fração insolúvel em xileno precipita da solução, a separação da porção solúvel em xileno (XS) da porção insolúvel em xileno (XI) é realizada por filtração através de um papel filtro de 25 micrômetros. 100 mL do filtrado são coletados para um recipiente de alumínio pré-pesado, e o o-xileno é evaporado a partir destes 100 mL de filtrado sob um fluxo de nitrogênio. Quando o solvente é evaporado, o recipiente e os conteúdos são colocados em um forno a vácuo a 100°C durante 30 minutos ou até secar. O recipiente é então resfriado até a temperatura ambiente e pesado. A porção solúvel em xileno é calculada como XS (% em peso) = [(m<sub>3</sub>-m<sub>2</sub>)\*2/m<sub>1</sub>]\*100, em que m<sub>1</sub> é o peso original da amostra usada, m<sub>2</sub> é o peso do recipiente de alumínio vazio e m<sub>3</sub> é o peso do recipiente de alumínio e do resíduo.

[096]O Índice de Teste de Copo é determinado através de um método desenvolvido internamente para medir a fluidez de pó do pó de copolímero de impacto de polipropileno com alto teor de borracha. Este teste é especialmente útil quando a resina tende a ficar pegajosa e os métodos sob ângulo de repouso são difíceis. O procedimento de teste consiste de encher um copo de poliestireno (tipicamente usado para café) com pó de resina. O copo é então virado sobre uma superfície plana durante 10

minutos. O copo é então retirado e o técnico observa então o formato do pó e o tempo decorrido até que este se deformasse e tomasse outro formato em comparação com o formato inicial do copo. Os resultados de teste do copo também estão associados com questões operacionais em uma unidade de polimerização de fase gasosa típica comercial que opera o processo de polipropileno UNIPOL®, a qual está disponível para licença junto a W.R. Grace & Co. –Connecticut, EUA, e/ou suas afiliadas. A Tabela 2 relaciona o Índice de Copo e as questões operacionais típicas.

**Tabela 2**

Índice de Teste de Copo	Tempo de retenção de formato de pó (teste de 10 minutos)	Consequências operacionais típicas no sistema de manuseio de pó
0	Perde imediatamente seu formato	sem problemas
1	1 segundo para perda de formato	sem problemas
2	15 segundos para perda de formato	sem problemas
3	1 minuto para perda de formato	sem problemas
4	Indefinido - necessita de alguma agitação para que perca seu formato	Observações de aderência. Algum acúmulo no alimentador giratório
5	Indefinido - necessita considerável agitação para que perca seu formato	Aumento de acúmulo no alimentador giratório Redução nas taxas de produção
6	Indefinido - necessita agitação vigorosa para que perca seu formato	Acúmulo considerável Potencial para paralisação da produção
7	Nunca	Impossível operar

[097] Todos os exemplos envolvem sistemas catalíticos compostos de (1) catalisador Ziegler-Natta suportado, (2) cocatalisador, e (3) doador de elétrons externo. Os pró-catalisadores, catalisadores, cocatalisadores, e doadores de elétrons externos a seguir foram empregados nos exemplos,

- O pró-catalisador é um catalisador Ziegler-Natta detalhado no Exemplo 4

da patente US nº 8.788.826 e da patente US nº 8.536.372. Duas versões desse catalisador foram produzidas com um tamanho médio de partícula de 12 mícrons (Catalisador A) e de 27 mícrons (Catalisador B).

- O cocatalisador é o TEAI (Trietilalumínio)
- O doador de elétrons externo é um sistema de doador de elétrons externo misto (MEED) de um agente de controle de seletividade (SCA) e um agente limitador de atividade (ALA). Em todos os exemplos relacionados abaixo, o MEED é DCPDMS a 20% (diciclopentildimetoxissilano) como o SCA e IPM 80% (isopropilmiristato) como ALA.

[098]O copolímero de impacto de polipropileno (ICOP) foi produzido nos exemplos e exemplos comparativos a seguir. Todas as reações de polimerização relacionadas nos exemplos e exemplos comparativos foram executadas em um sistema de dois reatores de polipropileno UNIPOL® de leito fluidizado em fase gaseosa, disponível para licença junto à W.R. Grace & Co. - Connecticut, EUA e/ou suas afiliadas, conectados em série conforme descrito na patente US nº 4.882.380, cujo conteúdo está aqui incorporado na íntegra, a título de referência. Uma matriz de homopolímero é produzida no primeiro reator e um copolímero de impacto de etileno-propileno é produzido no segundo reator. O produto de copolímero de impacto (ICOP) é descarregado do segundo reator.

[099]Condições de operação e informações de produtos detalhadas de todos os exemplos e exemplos comparativos estão relacionadas na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3

Exemplo	Comparativo 1	2	3
Tipo de catalisador	Catalisador A	Catalisador B	Catalisador B
Tamanho médio de partícula de pró-	(micron)	12	27

catalisador					
Reator 1 Propriedades do Pó					
Índice de fluido-	(dg/min)	4,8	16,7	5,0	
dez					
XS - Úmido	(% em peso)	1,52	1,62	1,40	
Et	(% em peso)	0	0	0	
Reator 2 Propriedades do Pó					
Índice de fluido-	(dg/min)	1,77	4,42	1,84	
dez					
Fc	(% em peso)	33,7	30,3	33,0	
Ec	(% em peso)	40,7	39,2	39,5	
Reator 1 Condições					
Temperatura de reator	(°C)	70	69	68	
Tempo de resi- dência	(h)	1,0	1,1	1,1	
C3, Pressão Parcial	(kg/cm <sup>2</sup> )	28,2	28,1	27,3	
C2, Pressão Parcial	(kg/cm <sup>2</sup> )	0,0	0,0	0,0	
Razão molar H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>		0,02235	0,04274	0,02751	
Tipo alquila Doador externo		TEAI DCPDMS/IPM	TEAI DCPDMS/IPM	TEAI DCPDMS/IPM	
Razão molar de alimentação TEAI/MEED		3,3	2,2	2,2	
Produtividade de catalisador	(Mg PP/kg catalisador (ton PP/kg catalisador))	57,0 (62,8)	54,2 (59,7)	52,8 (58,2)	
Reator 2 Condições					
Temperatura de reator	(°C)	70	70	70	
Tempo de resi- dência	(h)	1,4	1,4	1,5	
C3, Pressão Parcial	(kg/cm <sup>2</sup> )	9,5	10,0	9,5	

C2, Pressão Parcial	(kg/cm <sup>2</sup> )	3,9	4,3	4,3
Razão molar C3/C2		2,5	2,3	2,2
Razão molar H2/C3		0,0352	0,0371	0,0533
Produtividade de catalisador total	(Mg PP/kg catalisador (ton PP/kg catalisador))	80,6 (88,9)	76,5 (84,3)	75,9 (83,7)
Índice de Teste de Copo		5	2	3
Comentário operacional		Formação de pedaços grandes no Reator 2 Acúmulo no alimentador giratório	Sem problemas	Sem problemas

\*® indica marca registrada de W.R. Grace & Co. - Connecticut, USA

[0100]No Exemplo Comparativo 1, a versão menor de 12 mícrons do pró-catalisador é usada para produzir pó de ICOP com um teor de borracha, Fc, de 33,7% em peso. As pressões parciais de propileno e etileno e outras condições são apresentadas na Tabela 2. A operação do reator foi, em geral, satisfatória, mas no Exemplo Comparativo 1, com alto teor de borracha de 33,7%, o teste de copo forneceu um valor de 5, o que indica aderência de pó. Além disso, os pedaços grandes e aglomerados foram identificados como produzidos durante esse exemplo.

[0101]Nos Exemplos 2 e 3, a versão maior de 27 mícrons do pró-catalisador é usada para produzir pó de ICOP com um teor de borracha, Fc, de 30,3 e 33,3, em peso. As pressões parciais de propileno e etileno e outras condições são apresentadas na Tabela 2. A operação do reator foi, em geral, satisfatória e os valores do teste de copo foram menores que os produzidos com catalisador de 12 mícrons. Mesmo no Exemplo 3, que apresentava um teor de borracha similar ao do Exemplo Comparativo 1, o valor de teste de copo foi de apenas 3, nenhum problema operacional foi encontrado e nem

quaisquer indicações de aderência de resina.

[0102]Pretende-se especificamente que a presente invenção não seja limitada às modalidades e ilustrações contidas no presente documento, mas que inclua formas modificadas dessas modalidades, incluindo porções das modalidades e combinações dos elementos de diferentes modalidades que estão dentro do escopo das reivindicações a seguir.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo de polimerização, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

halogenar, na presença de um diéster aromático de 1,2-, 1,3- ou 1,4-fenileno substituído, partículas de um precursor pró-catalítico de MagTi tendo um tamanho de partícula D50 de 19 micrões a 30 micrões para formar partículas de uma composição pró-catalítica tendo um tamanho de partícula D50 de 19 micrões a 30 micrões;

primeiro colocar em contato, sob primeiras condições de polimerização, monômero de propileno e, opcionalmente, um ou mais primeiros comonômeros, com uma composição catalítica compreendendo as partículas da composição pró-catalítica em um primeiro reator de polimerização para formar um polímero ativo à base de propileno tendo um índice de fluidez maior que 100 g/10 min, medido de acordo com ASTM D 1238, 2,16 kg, 230°C; e

segundo colocar em contato, sob segundas condições de polimerização, o polímero ativo à base de propileno com pelo menos um segundo comonômero, em um segundo reator de polimerização, para formar um copolímero de impacto de propileno.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o pelo menos um segundo comonômero é um monômero de olefina.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende halogenar as partículas do precursor pró-catalítico de MagTi na presença de dibenzoato de 3-metil-5-t-butil-1,2-fenileno.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende formar copolímero de impacto de propileno tendo um copolímero fracional (Fc) de 10% em peso a 55% em peso.

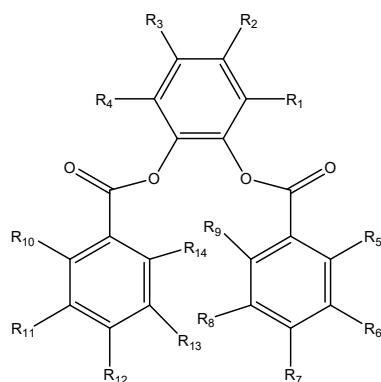
5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato

de que compreende formar copolímero de impacto de propileno tendo um copolímero fracional (Fc) de 25% em peso a 55% em peso.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende formar copolímero de impacto de propileno tendo um copolímero fracional (Fc) de 30% em peso a 55% em peso.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende formar partículas de copolímero de impacto de propileno tendo uma densidade aparente estabelecida maior que 272 kg/m<sup>3</sup> (17 lbs/ft<sup>3</sup>).

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o diéster aromático de 1,2-fenileno substituído tem a estrutura (I)



em que R<sub>1</sub>-R<sub>14</sub> são iguais ou diferentes, cada um de R<sub>1</sub>-R<sub>14</sub> pode ser independentemente selecionado a partir de um hidrogênio, grupo hidrocarbila substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo hidrocarbila não substituído tendo 1 a 20 átomos de carbono, um grupo alcóxi tendo 1 a 20 átomos de carbono, um heteroátomo, e suas combinações, desde que pelo menos um de R<sub>1</sub>-R<sub>14</sub> não seja hidrogênio.