INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
97.833 M			

Requerente (71): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial, com sede em D-6230 Frankfurt am Main 80, República Federal da Alemanha

Inventores (72):

DR. LUDWIG BÖHM

Reivindicação de prioridade(s) (30)

Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido
01.06.1990	DE	P 40 17 661.4

Figura (para interpretação do resumo)

Epígrafe: (54)

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA POLI-1-OLEFINA"

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

Resumo: (máx. 150 palavras) (57)

Para a preparação de poli-1-olefinas, especialmente de polietileno, utiliza-se um catalisador de Ziegler cujo componente de metal de transição foi preparado por reacção de um composto de metal de transição, por exemplo de titânio, de zircónio, de vanádio ou de crómio com uma dispersão do género de gel de um alcoolato de magnésio. Como catalisador serve um composto orgânico de alumínio. Obtêm-se os polímeros com um rendimento elevado ou muito elevado e há a possibilidade de se controlar a distribuição das partículas do polímero.

© Agente Oficial da Propriedade Industrial

4.

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA POLI-1-OLEFINA"

DESCRIÇÃO

A invenção refere-se a um processo para a preparação de uma poli-1-olefina com utilização de um catalisador à base de uma dispersão de alcoolato de magnésio do tipo de gel.

A partir de alcoolatos de magnésio $Mg(OR_1)(OR_2)$ ou de alcoolatos de magnésio "complexos" podem preparar-se, por reacção com compostos de titânio, zircónio, vanádio ou crómio, substâncias sólidas que, em conjunto com compostos organo-metálicos dos elementos do 1º até ao 3º grupos principais da Classificação Periódica, originam catalisadores excelentes para a polimerização de olefinas.

Conhece-se um processo para a polimerização de alfa-olefinas na presença de um catalisador misto, cujo componente A se preparou por reacção de alcoolatos de magnésio com compostos de titânio tetravalentes que contêm halogéneo (veja-se a patente de invenção norte-americana Nº 3 644 318). Os alcoolatos de magnésio são empregados sob a forma com que se obtêm

no comércio. Os polímeros que se podem obter de acordo com este processo possuem uma distribuição apertada de massas moleculares.

Conhece-se ainda um processo para a preparação de um catalisador de Ziegler, em que se faz reagir um alcoolato de magnésio dissolvido com um composto de Ti ou de V que contém halogéneo e um alcoolato de um metal de transição (veja-se a patente de invenção europeia Nº 319173). As partículas de catalisador assim obtidas são esféricas e possuem uma granulometria média compreendida entre 10 e 70 micrómetros.

Finalmente, sabe-se que se pode utilizar, como componente de metal de transição, o produto da reacção de um composto de titânio tetravalente contendo halogéneo com um alcoolato de magnésio que contém pelo menos 40 % em peso de partículas com um diâmetro superior a 63 micrómetros (veja-se a patente de invenção europeia Nº 223011). Obtém-se um alcoolato de magnésio com esta granulometria, por exemplo por moagem de um produto à venda no comércio num moinho de bolas. O alcoolato de magnésio é empregado sob a forma de suspensão num hidrocarboneto inerte. No entanto, os catalisadores conhecidos ainda não são satisfatórios.

A requerente descobriu agora que se obtêm catalisadores com grande até muito grande actividade e com possibili-

dade de controlar a distribuição de granulometrias do polímero se se empregar o alcoolato de magnésio sob a forma de dispersão com a forma de gel.

Por consequência, a presente invenção refere-se a um processo para a preparação de uma poli-1-olefina por polimerização de uma 1-olefina de fórmula geral

$$R_4CH=CH_2$$

na qual o símbolo R_4 representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo com um a dez átomos de carbono,

em suspensão, em solução ou em fase gasosa, a temperaturas compreendidas entre 20° C e 200° C e sob uma pressão compreendida entre 0,5 e 50 bar, na presença de um catalisador que consiste no produto da reacção com um alcoolato de magnésio com um composto de um metal de transição (componente a) e um composto organometálico de um metal dos grupos I, II ou III da Tabela Periódica dos Elementos (componente b), caracterizado pelo facto de a polimerização se realizar na presença de um catalisador cujo componente a) foi preparado de acordo com uma maneira de proceder em que se fez reagir um composto de um metal de transição titânio, zircónio, vanádio ou crómio com uma dispersão com a forma de gel do alcoolato de magnésio no seio de um hidrocarboneto saturado inerte.

A invenção refere-se ainda ao catalisador empregado neste processo.

Para a preparação do componente a), utiliza-se um alcoolato de magnésio, que se pode obter no comércio.

Este alcoolato de magnésio pode ser um alcoolato de magnésio "simples" de fórmula geral

$$Mg(OR_1)(OR_2)$$

na qual os símbolos R_1 e R_2 podem ser iguais ou diferentes e representam, cada um, um radical alquilo com um a seis átomos de carbono. São exemplos os compostos de fórmulas $Mg(OC_2H_5)_2$, $Mg(OiC_3H_7)_2$, $Mg(OnC_4H9)_2$, $Mg(OCH_3)(OC_2H_5)$, $Mg(OC_2H_5)(OnC_3H_7)$. Também se pode utilizar um alcoolato de magnésio "simples" de fórmula geral

$$Mg(OR)_nX_m$$

na qual o símbolo **X** representa um átomo de halogéneo, de preferência um átomo de cloro, ou um grupo de fórmula $(SO_4)_{1/2}$, OH, $(CO_3)_{1/2}$, $(PO_4)_{1/3}$; o símbolo **R** tem as significações mencionadas antes para R_1 ou R_2; e $n + m = 2$.

No entanto, pode também utilizar-se um alcoolato de magnésio "complexo".

Como alcoolato de magnésio "complexo", designa-se um alcoolato de magnésio que, juntamente com o magnésio, contém pelo menos um metal dos grupos principais 1 a 4 da Tabela Periódica dos Elementos. São exemplos de alcoolato complexo deste tipo os seguintes :

$[Mg(OiC_3H_7)_4Li_2$; $[Al_2(OiC_3H_7)_8]Mg$; $[Si(OC_2H_5)_6]Mg$;
$[Mg(OC_2H_5)_3]Na$; $[Al_2(OiC_4H_9)_8]Mg$; e
$[Al_2(O\text{-sec } C_4H_9)_6$- $(OC_2H_5)_2]Mg$.

A preparação dos alcoolatos de magnésio complexos (alcoxo-sais) realiza-se de acordo com métodos conhecidos. Para esta preparação, podem mencionar-se os seguintes exemplos :

1. No seio de um dissolvente apropriado, deixam-se actuar um sobre outro dois alcoolatos metálicos, por exemplo,

$$2\ Al(OR)_3 + Mg(OR)_2 \rightarrow [Al_2(OR)_8]Mg$$

2. Dissolução do magnésio numa solução alcoólica de um alcoolato metálico

$$2\ LiOR + Mg + 2\ ROH \rightarrow [Mg(OR)_4]Li_2 + H_2$$

3. Dissolução simultânea dos dois metais em álcool

$$8\ ROH + Mg + 2\ Al \longrightarrow [Al_2(OR)_8]Mg + 4\ H_2.$$

De preferência, utilizam-se os alcoolatos de magnésio simples, em especial $Mg(OC_2H_5)_2$, $Mg(OnC_3H_7)_2$ e $Mg(OiC_3H_7)_2$. O alcoolato de magnésio é empregado sob a forma pura.

O $Mg(OC_2H_5)_2$ corrente do comércio obedece, em geral, à seguinte especificação :

Teor de Mg		21 % - 22 % em peso
Soma de $Mg(OH)_2 + MgCO_3$	$\ll$	1 % em peso
Teor de C_2H_5OH	$<$	0,3 % em peso.

O diâmetro médio dos grânulos é igual a 500 micrómetros. 90 % das partículas têm um diâmetro de grânulos compreendido dentro do intervalo de 200 a 1 200 micrómetros.

Suspende-se o alcoolato de magnésio num hidrocarboneto saturado inerte sob atmosfera de gás de protecção (Ar, N_2) num reactor e transforma-se a suspensão numa dispersão de alcoolato de magnésio com a forma de gel por meio de um dispersador com elevado número de rotações (por exemplo ®Ultra-Turrax ou ®Dispax, IKA-Maschinenbau Janke & Kunkel GmbH).

Esta dispersão é diferente da suspensão em virtude de duas características essenciais. Ela é essencialmente mais viscosa do que a suspensão e o alcoolato de magnésio disperso sedimenta muito mais lentamente, ao contrário do alcoolato de magnésio em suspensão e em muito menor proporção [ao fim de algumas horas, o volume do hidrocarboneto sobrenadante no caso do alcoolato de magnésio em suspensão é igual a cerca de 80 % em volume e, no caso do alcoolato de magnésio disperso, é apenas igual a cerca de 10 % em volume com o mesmo teor (131 g/1 dm^3)].

O alcoolato de magnésio dispersado pode preparar-se por trituração mecânica com esferas de vidro (ϕ 1 cm) num balão de fundo redondo em que o conteúdo do balão é movimentado por meio de um agitador com duas pás. Este processo é, no entanto, muito moroso, necessitante de um largo intervalo de tempo de reacção.

Como hidrocarboneto saturado inerte, é apropriado um hidrocarboneto alifático ou ciclo-alifático como butano, pentano, hexano, heptano, iso-octano, ciclo-hexano, metil-ciclo--hexano, bem como um hidrocarboneto aromático, como tolueno e xileno; também se pode empregar óleo diesel hidrogenado ou fracções de gasolina, que devem ser cuidadosamente isentadas de oxigénio, compostos de enxofre e humidade.

Em seguida, faz-se reagir a dispersão com a forma de gel, numa única fase ou em várias fases, com um composto de Ti [$TiCl_4$, $Ti(OR)_4$, etc.], um composto de Zr [$Zr(OR)_4$, etc.], um composto de V (VCl_4, $VOCl_3$, etc.) ou um composto de Cr (CrO_2Cl_2, etc.).

Neste caso, faz-se reagir o alcoolato de magnésio com o composto do metal de transição a uma temperatura compreendida entre 50° C e 100° C, de preferência entre 60° C e 90° C, na presença de um hidrocarboneto inerte, sob agitação. Por 1 mole de alcoolato de magnésio, empregam-se 0,9 a 5 moles de composto de metal de transição, de preferência entre 1,4 e 3,5 moles de composto de metal de transição por 1 mole de alcoolato de magnésio.

O tempo de duração da reacção está compreendido entre 0,5 e 8 horas, de preferência entre 2 e 6 horas.

Obtém-se um sólido que contém magnésio e metal de transição insolúvel em hidrocarbonetos, o qual se designa por componente a).

A preparação do catalisador de polimerização a utilizar de acordo com a presente invenção realiza-se misturando o componente a) e um composto organometálico de um metal dos grupos I, II ou III da Tabela Periódica dos Elementos (componente b).

O componente a) pode fazer-se reagir directamente com o componente b) sob a forma de suspensão; no entanto, pode também isolar-se primeiro sob a forma sólida, guardar-se e suspender-se de novo para processamento ulterior.

De preferência, como componente b), utiliza-se um composto orgânico de alumínio. Como compostos orgânicos de alumínio, são apropriados compostos orgânicos de alumínio que contêm cloro, como os monocloretos de dialquil-alumínio de fórmula geral

$$(R_3)_2AlCl$$

ou sesquicloretos de alquil-alumínio de fórmula geral

$$(R_3)_3Al_2Cl_2,$$

em que o símbolo R_3 representa um radical alquilo com um a dezasseis átomos de carbono. Como exemplos, podem mencionar-se $(C_2H_5)_2AlCl$, $(iC_4H_9)_2AlCl$, $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$. Também podem empregar-se misturas destes compostos.

De maneira especialmente preferida, empregam-se como compostos orgânicos de alumínio compostos isentos de cloro. Para este efeito, são apropriados, por exemplo, os produtos da reacção de alumínio-trialquileno ou alumínio-dialquil-hidretos



com radicais hidrocarbonados com um a seis átomos de carbono, de preferência $Al(iC_4H_9)_3$ ou $Al(iC_4H_9)_2H$, e olefinas que contêm quatro a vinte átomos de carbono, de preferência isopreno. Pode mencionar-se alumínio-isoprenilo.

Por outro lado, são também apropriados compostos orgânicos de alumínio como alumínio-trialquilos de fórmula geral

$$Al(R_3)_3$$

ou hidretos de dialquil-alumínio de fórmula geral

$$Al(R_3)_3H$$

nas quais o símbolo R_3 representa um radical alquilo com um a dezasseis átomos de carbono.

Os exemplos são $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2H$, $Al(C_3H_7)_3$, $Al(C_3H_7)_2H$, $Al(iC_4H_9)_3$, $Al(iC_4H_9)_2H$, $Al(C_8H_{17})_3$, $Al(C_{12}H_{25})_3$, $Al(C_2H_5)(C_{12}H_{25})_2$ e $Al(iC_4H_9)(C_{12}H_{25})_2$.

Também podem empregar-se misturas de compostos organometálicos dos metais dos grupos I, II ou III da Tabela Periódica de Elementos, em especial misturas de diversos compostos orgânicos de alumínio.

Por exemplo, podem mencionar-se as seguintes misturas:

$Al(C_2H_5)_3$ e $Al(iC_4H_9)_3$; $Al(C_2H_5)_2Cl$ e $Al(C_8H_{17})_3$; $Al(C_2H_5)_3$ e $Al(C_8H_{17})_3$; $Al(C_4H_9)_2H$ e $Al(C_8H_{17})_3$; $Al(iC_4H_9)_3$ e $Al(C_8H_{17})_3$; $Al(C_2H_5)_3$ e $Al(C_{12}H_{25})_3$; $Al(iC_4H_9)_3$ e $Al(C_{12}H_{25})_3$; $Al(C_2H_5)_3$ e $Al(C_{16}H_{33})_3$; $Al(C_3H_7)_3$ e $Al(C_{18}H_{37})_2(iC_4H_9)$; $Al(C_2H_5)_3$ e alumínio-isoprenilo [produto da reacção de isopreno com $Al(iC_4H_9)_3$ ou $Al(iC_4H_9)_2H$].

A mistura do componente a) e do componente b) pode realizar-se antes da polimerização num reactor com agitação, a uma temperatura compreendida entre -30° C e +150° C, de preferência entre -10° C e +120° C. É também possível reunir os dois componentes directamente no vaso de polimerização a temperaturas compreendidas entre 20° C e 200° C. A adição do componente b) pode também realizar-se, no entanto, em duas fases, para o que, antes da reacção de polimerização, se pré-activa o componente a) com uma parte do componente b) a temperaturas compreendidas entre -30° C e +150° C e se realiza a adição subsequente do componente b) no reactor de polimerização a temperaturas compreendidas entre 20° C e 200° C.

O catalisador de polimerização a utilizar de acordo com a presente invenção é empregado para a polimerização de 1-olefinas de fórmula geral

$$R_4\text{-}CH{=}CH_2$$

na qual o símbolo R_4 representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo com um a dez átomos de carbono, por exemplo etileno, propileno, buteno-(1), hexeno-(1), 4-metil-penteno-(1) e octeno-(1).

De preferência, polimeriza-se o etileno sozinho ou sob a forma de mistura de pelo menos 50 % em peso de etileno e um máximo de 50 % em peso de uma outra 1-olefina de fórmula geral mencionada antes.

Em especial, polimeriza-se o etileno sozinho ou uma mistura de pelo menos 90 % em peso de etileno e um máximo de 10 % em peso de uma outra 1-olefina de fórmula geral referida antes.

A polimerização realiza-se de acordo com uma maneira de proceder em si conhecida, em solução, em suspensão ou em fase gasosa, continuamente ou descontinuamente, num andar ou em vários andares, a temperaturas compreendidas entre 20° C e 200° C, de preferência entre 50° C e 150° C. A pressão está compreendida entre 0,5 e 50 bar. De preferência, a polimerização realiza-se no intervalo de pressão especialmente interessante do ponto de vista técnico compreendida entre 5 e 30 bar.

Para o efeito, utiliza-se o componente a) com uma concentração, em relação ao metal de transição, compreendida

entre 0,0001 e 1, de preferência entre 0,001 e 0,5 milimole de metal de transição por dm^3 de agente dispersante. O composto organometálico é utilizado numa concentração compreendida entre 0,1 e 5 milimoles, de preferência entre 0,5 e 4 milimoles por dm^3 de agente dispersante. No entanto, em princípio, são também possíveis concentrações mais elevadas.

A polimerização em suspensão realiza-se num agente dispersante inerte usual de acordo com o processo a baixa pressão de Ziegler, por exemplo no seio de um hidrocarboneto alifático ou ciclo-alifático. Como dissolventes podem mencionar-se, por exemplo, butano, pentano, hexano, heptano, iso-octano, ciclo-hexano e metil-ciclo-hexano. Ainda se podem utilizar fracções de gasolina ou de óleo diesel hidrogenadas que foram isentadas cuidadosamente de oxigénio, compostos de enxofre e humidade.

A polimerização em fase gasosa pode realizar-se directamente ou depois de uma pré-polimerização do catalisador num processo em suspensão.

A massa molar do polímero é regulada de acordo com uma maneira de proceder conhecida, de preferência utilizando hidrogénio para esse efeito.

Como consequência da elevada actividade do catalisador utilizado, o processo de acordo com a presente invenção origina polímeros com teores muito pequenos de metal de transição e de halogéneo e, por consequência, obtêm-se resultados extraordinariamente bons na resistência à coloração e no ensaio de resistência à corrosão.

O processo de acordo com a presente invenção possibilita ainda preparar catalisadores de modo que se possa regular a distribuição de granulometria e, em determinada medida, também a forma do grânulo do pó de polímero assim obtido.

Em geral, obtém-se uma melhor morfologia dos grânulos, um elevado diâmetro médio dos grânulos (valores de d_{50}), uma apertada distribuição de tamanho dos grânulos, nenhumas proporções de grânulos grosseiros e de grânulos finos e uma elevada produtividade do catalisador. As densidades a granel são comparáveis às obtidas no estado actual da técnica.

Por consequência, utilizando estas dispersões com a forma de gel do alcoolato de magnésio, podem influenciar-se as propriedades morfológicas do pó de polímero, o que origina uma vantagem técnica do processo (filtração do pó de polímero mais fácil, os teores residuais de agente espessante são menores e por consequência é menor o consumo de energia para a secagem, o transporte do pó de polímero na instalação é mais simples, a

capacidade de escorregamento é melhor e a finura obtida no ciclone do secador é menor). A elevada produtividade do catalisador origina menores teores de catalisador no produto.

Os Exemplos seguintes servem para esclarecer a presente invenção.

Nos Exemplos, para a preparação do catalisador e para a polimerização, utiliza-se uma fracção de óleo diesel hidrogenada com um intervalo de ebulição de 130° C a 170° C.

As proporções Mg : Ti : Cl para a caracterização dos catalisadores foram determinadas de acordo com processos analíticos correntes.

O teor de titânio necessário para se calcular a produtividade do catalisador KA (veja-se o Quadro) por massa de catalisador foi determinado da seguinte forma :

Pipetou-se um determinado volume da suspensão de catalisador. Hidrolisou-se o catalisador com ácido sulfúrico e determinou-se o teor de titânio de acordo com métodos conhecidos.

Resultado : teor de titânio (milimoles) por unidade de volume (cm^3).

Retirou-se uma segunda amostra da suspensão com a pipeta, eliminou-se o agente de suspensão sob vazio e pesou-se o sólido.

Resultado : sólido (g) por unidade de volume (cm^3).

Com estes valores, por formação dos respectivos quocientes, obtém-se mmole de Ti/g de catalisador.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

Suspenderam-se 1,2 mole de $Mg(OC_2H_5)_2$ ($\simeq$ 137 gramas) em 1,0 decímetro cúbico (litro) de óleo diesel. Transformou-se a suspensão numa dispersão num recipiente cilíndrico sob gás de protecção (Ar, N_2) e exclusão de humidade e de ar (O_2), com um dispositivo de dispersão com elevado número de rotações (duração cerca de três horas). A dispersão tinha uma consistência semelhante a gel. Sem dificuldade, foi possível reconhecer a diferença entre a suspensão e a dispersão.

EXEMPLO COMPARATIVO A

Preparação do componente catalisador a) por utilização de uma suspensão de $Mg(OC_2H_5)_2$

Num vaso de reacção de 2 dm^3 de capacidade com agitação, com agitador de duas lâminas e sob uma atmosfera de gás de protecção (Ar) e com refrigerante de refluxo, suspenderam-se 57 gramas de $Mg(OC_2H_5)_2$ em 0,5 dm^3 (1) de óleo diesel (fracção de gasolina hidrogenada com um intervalo de ebulição compreendido entre 120° C e 140° C). Aqueceu-se a suspensão a 85° C. Ajustou-se o número de rotações do agitador de maneira a ser igual a 350 rotações por minuto (número de rotações do agitador óptimo se se empregar alcoolato de Mg suspenso; se o número de rotações do agitador for inferior ao indicado, então obtêm-se catalisadores não homogéneos e não utilizáveis). Durante quatro horas, adicionou-se doseadamente 0,15 mole de $TiCl_4$ em 350 centímetros cúbicos de óleo diesel.

Em seguida, aqueceu-se a suspensão assim obtida a 110° C durante uma hora. Depois adicionou-se doseadamente uma mistura de 0,2 mole de $Al(C_2H_5)Cl_2$ e 0,2 mole de $Al(C_2H_5)Cl$ em 400 centímetros cúbicos de óleo diesel durante duas horas. Em seguida, manteve-se a temperatura a 110° C durante duas horas. Com isto, encerrou-se a preparação do componente a) do catalisador. Deixou-se arrefecer a suspensão dos sólidos até à tempe-

ratura ambiente. A proporção molar foi igual a Mg : Ti : Cl $\approx$ 1 : 0,3 : 2,4. Este componente do catalisador tinha o número operacional de 2.1.

EXEMPLO 2

Procedendo pelo processo de acordo com o Exemplo Comparativo A, preparou-se um catalisador com utilização da dispersão de $Mg(OC_2H_5)_2$ com a forma de gel preparada de acordo com o Exemplo 1 (neste caso, não existe distribuição de granulometrias; o diâmetro médio dos grânulos é $<$ 1 micrómetro). A proporção molar foi igual a cerca de Mg : Ti : Cl $\approx$ 1 : 0,3 : : 2,4. Este componente do catalisador obteve o número operacional de 2.2.

EXEMPLO 3

Num balão de 2 dm^3 com agitador e dotado de refrigerante de refluxo, agitador e atmosfera de protecção de gás inerte (Ar), dispersaram-se 57 gramas de $Mg(OC_2H_5)_2$ em 0,5 dm^3 de óleo diesel. Aqueceu-se a dispersão com a forma de gel a 85° C. Ajustou-se o número de rotações do agitador para 150 rotações por minuto. Durante quatro horas, adicionou-se doseadamente 0,15 mole de $TiCl_4$ em 350 centímetros cúbicos de óleo diesel.

Efectuou-se a reacção subsequente da suspensão assim obtida com $Al(C_2H_5)Cl_2$ e $Al(C_2H_5)_2Cl$, como se descreveu no Exemplo Comparativo A.

A proporção molar foi igual a cerca de Mg : Ti : Cl $\approx$ 1 : 0,3 : 2,4. Este componente do catalisador obteve o número operacional 2.3.

EXEMPLO 4

A preparação realizou-se como se descreveu no Exemplo 3, muito embora a reacção se tenha efectuado a 85° C com o agitador rodando a 75 rotações por minuto.

A proporção molar foi igual a Mg : Ti Cl = 1 : 0,3 : : 2. Este componente do catalisador a) obteve o número operacional 2.4.

Se se partir de uma suspensão de metilato de magnésio, como se descreveu no Exemplo Comparativo A, e se modificar o número de rotações do agitador (vejam-se os Exemplos 2 a 4), então obtêm-se catalisadores não utilizáveis porque o metilato de magnésio suspenso não reage uniformemente e, por consequência, não se obtém uma suspensão de catalisador homogénea. Se se aumentar o número de rotações do agitador (> 350 rota-

ções por minuto), então obtêm-se catalisadores homogéneos que, no entanto, formam um pó polimérico muito fino e, por consequência, não são de utilização óptima.

EXEMPLO COMPARATIVO B

Repetiu-se o Exemplo Comparativo A, com utilização de uma suspensão de $Mg(OC_2H_5)_2$ obtida a partir de $Mg(OC_2H_5)_2$ ($d_{50} \approx 6$ micrómetros) muito finamente dividido. A proporção molar Mg : Ti : Cl foi aproximadamente igual a 1 : 0,3 : 2,4. Este componente do catalisador a) obteve o número operacional de 2.5.

A suspensão era turva e semelhante a leite, enquanto a dispersão de $Mg(OC_2H_5)_2$ era apenas ligeiramente turva (fenómeno de Tyndall).

EXEMPLO 5

Ensaios de polimerização com os catalisadores com os números operacionais 2.1 a 2.4 e 2.5

Os ensaios de polimerização realizaram-se descontinuamente num reactor de 200 dm^3. Este reactor estava equipado com

agitador de rotor e com chapas deflectoras para evitar a formação de correntes. Mediu-se a temperatura no interior do reactor e manteve-se automaticamente constante. A temperatura de polimerização foi igual a $85^{o} \pm 1^{o}$ C. Realizou-se a reacção de polimerização procedendo de acordo com a seguinte maneira :

No reactor, recoberto com uma camada de N_2, introduziram-se 100 dm^3 de óleo diesel e aqueceram-se a 85^{o} C. Sob uma atmosfera de N_2, adicionou-se o cocatalisador $[Al(C_2H_5)_3]$, de maneira que, no reactor, existisse uma concentração de cocatalisador igual a 0,14 milimole/dm^3. Em seguida, adicionou-se o componente do catalisador a), de modo que o teor de catalisador fosse $\approx$1 mmol/dm^3 em óleo diesel. Este valor do teor de catalisador refere-se a átomo-grama de titânio. O teor de titânio na suspensão sólida foi determinado colorimetricamente.

O reactor foi submetido à pressão de 8 bar com H_2 (hidrogénio) várias vezes e expandido para eliminar completamente o azoto do reactor (controlou-se o processo por medição da concentração de H_2 no espaço de gás do reactor de maneira que finalmente se obtivesse 95 % em volume). Iniciou-se a polimerização por abertura da entrada do etileno. Durante todo o tempo de polimerização, alimentou-se etileno numa quantidade igual a 7,0 quilogramas por hora. No espaço de gás do reactor, mediu-se continuamente o teor de etileno e de hidrogénio e mantiveram-se constantes as suas proporções em volume, para o que se doseou

correspondentemente o hidrogénio (percentagem em volume de H_2 = 50; percentagem em volume de C_2H_4 = 45).

A polimerização estava terminada quando a pressão total atingiu 9,5 bar. O conteúdo do reactor foi descarregado para um filtro. O polímero que aderiu ao óleo diesel foi seco em corrente de azoto durante várias horas. Os resultados da polimerização estão indicados Quadro 1.

A distribuição de granulometrias do pó de polímero, que é indicada no Quadro 2 (determinada de acordo com a norma DIN 66144), mostra o grande aumento do valor de d_{50} em resultado da deslocação em paralelo das curvas. Isto significa que a distribuição de granulometrias se mantém constante, apenas o valor médio do diâmetro dos grânulos aumentou. Além disso, a proporção de finos ($<$ 100 micrómetros) diminuiu intensamente, o que é especialmente vantajoso.

Ainda se pode reconhecer que a produtividade do catalisador aumenta com o aumento simultâneo dos valores dos índices de fusão com igual teor de hidrogénio no espaço de gás do reactor.

Todos os produtos obtidos possuíam, de acordo com as determinações por GPC, uma distribuição apertada de massas moleculares. Os valores de M_w/M_n estão compreendidos entre 5 e 6.

Trata-se, portanto, de um produto para moldação com pulverização.

EXEMPLO COMPARATIVO C

Num vaso de reacção com agitador, de 2 dm^3, com refrigerante de refluxo, agitador de duas pás e sob uma atmosfera de gás de protecção (Ar), suspenderam-se 57 gramas de $Mg(OC_2H_5)_2$ em 0,5 dm^3 (1) de óleo diesel (fracção de gasolina hidrogenada com intervalo de ebulição de 120° C a 140° C). Aqueceu-se a suspensão a 85° C. Ajustou-se o número de rotações do agitador de maneira a ser igual a 350 rotações por minuto. Durante quatro horas, adicionou-se gota a gota 1 mole de $TiCl_4$ (não diluído). Depois da adição do $TiCl_4$, deixou-se reagir a mistura durante uma hora nas condições indicadas antes. A suspensão de sólidos assim formada foi levada várias vezes com óleo diesel fresco a 60° C até o teor de titânio no agente de suspensão ser menor do que 10 milimoles. Quando se atingiu este valor, deixou-se arrefecer a suspensão do sólido até à temperatura ambiente.

A proporção molar Mg : Ti : Cl era igual a cerca de 1 : 0,085 : 2,1. Este componente do catalisador a) obteve o número operacional 3.1.

EXEMPLO 6

A preparação do componente do catalisador a) realizou-se de maneira correspondente à do Exemplo Comparativo C, com utilização de uma dispersão de $Mg(OC_2H_5)_2$ semelhante a gel, muito embora com a diferença do número de rotações do agitador, que foi igual a 75 rotações por minuto. A proporção molar Mg : Ti : Cl foi igual a cerca de 1 : 0,17 : 2,4. Este componente de catalisador a) obteve o número operacional 3.2.

EXEMPLO 7

Realizaram-se os ensaios de polimerização com os catalisadores com os números operacionais 3.1 e 3.2 como se descreveu no Exemplo 5. As diferenças foram que as quantidades de catalisador e de cocatalisador e a composição do espaço de gás do reactor (percentagem em volume de H_2 = 36; percentagem em volume de C_2H_4 = 60) serem diferentes. Os resultados obtidos estão indicados no Quadro 3. Os dados da análise de peneiração estão indicados no Quadro 4.

EXEMPLO COMPARATIVO D

Num vaso de reacção de 2 dm^3, com agitação, com refrigerante de refluxo, agitador de duas pás e sob uma atmosfera de gás de protecção (Ar), suspenderam-se 57 gramas de $Mg(OC_2H_5)_2$ em 0,5 dm^3 de óleo diesel (fracção de gasolina hidrogenada com intervalo de ebulição compreendido entre 140° C e 170° C). Aqueceu-se a suspensão até 120° C. Ajustou-se o número de rotações do agitador para 350 rotações por minuto. Durante cinco horas, adicionou-se uniformemente 0,65 mole de Ti/Cl_4 ($TiCl_4$ não diluído). Em seguida, agitou-se a mistura reaccional a 120° C durante sessenta horas. Depois arrefeceu-se até 70° C e lavou-se o sólido com óleo diesel fresco durante o tempo necessário para que o teor de titânio do óleo diesel fosse $<$ 5 mmol/dm^3 (composto de titânio dissolvido). De acordo com esta maneira de proceder, separou-se o cloreto de etilo a 120° C.

Este componente de catalisador a) obteve o número operacional de 4.1.

Mg : Ti : Cl = 1 : 1,3 : 3,6.

EXEMPLO COMPARATIVO E

Repetiu-se o Exemplo Comparativo D, com utilização de uma suspensão de $Mg(OC_2H_5)_3$ finamente dividido ($d_{50} \approx$ 6 micró-

metros). Este componente do catalisador a) obteve o número operacional de 4.2.

Mg : Ti :Cl $\approx$ 1 : 1,3 : 3,6.

EXEMPLO 8

Preparação do componente de catalisador a)

Repetiu-se o Exemplo Comparativo D, com utilização de uma dispersão de $Mg(OC_2H_5)_2$. O componente de catalisador a) obteve o número operacional de 4.3.

Mg : Ti : Cl $\approx$ 1 : 1,3 : 4.

EXEMPLO 9

Realizaram-se ensaios de polimerização com os componentes de catalisador a) com os números operacionais 4.1 - 4.3. O cocatalisador foi diferente. Neste Exemplo, empregou-se isoprenil-alumínio (produto à venda no comércio). As quantidades de componente de catalisador a) e de cocatalisador, assim como a composição do gás do espaço de gás do reactor (percentagem em volume de H_2 = 55; percentagem em volume de C_2H_4 = 40) tiveram de ser alteradas. Os resultados obtidos estão indicados no Quadro 4. Todos os produtos obtidos possuíam, de acordo com as

determinações de GPC, uma larga distribuição de massas moleculares. Os valores de M_w/M_n estão compreendidos entre 10 a 15. Trata-se, portanto, de um tipo apropriado para extrusão.

Pode verificar-se que os componentes de catalisador a) preparados a partir da dispersão com a forma de gel se diferenciam vantajosamente dos componentes de catalisador a) na granulometria média (valor de d_{50}) e na produtividade do catalisador, que foram preparados a partir de uma suspensão de metilato de magnésio grosseira ou fina.

EXEMPLO COMPARATIVO F

Num vaso de reacção de 2 dm^3, com agitação, dotado de refrigerante de refluxo, agitador de duas pás e sob uma atmosfera de gás de protecção (ar), suspenderam-se 57 gramas de $Mg(OC_2H_5)_2$ em 0,5 dm^3 de óleo diesel, com um número de rotações do agitador igual a 350 rotações por minuto. A suspensão foi aquecida a 85° C. Durante 5,5 horas, adicionaram-se gota a gota 1,25 moles de $TiCl_4$. Depois de terminada a adição de $TiCl_4$, agitou-se a mistura reaccional durante uma hora a 85° C. A 65° C, lavou-se o sólido com óleo diesel até que o teor de Ti do óleo diesel fosse < 5 mmoles/dm^3. Adicionou-se a quantidade de óleo diesel necessária para se atingir o nível inicial no vaso de reacção. Então, adicionaram-se 60 milimoles de

$Ti(OC_2H_5)_4$ e subiu-se a temperatura durante vinte horas, sob agitação.

Este componente de catalisador a) obteve o número operacional de 5.1. A proporção Mg : Ti : Cl foi aproximadamente igual a 1 : 0,135 : 2,15.

EXEMPLO COMPARATIVO G

Repetiu-se o Exemplo Comparativo F, com utilização de uma suspensão de $Mg(OC_2H_5)_2$ finamente dividido ($d_{50} \approx$ 6 micrómetros).

O componente de catalisador a) obteve o número operacional de 5.2. A proporção Mg : Ti : Cl foi igual a cerca de 1 : 0,14 : 2,15.

EXEMPLO 10

Preparou-se um catalisador procedendo de maneira correspondente à do Exemplo Comparativo F, com utilização de uma dispersão de $Mg(OC_2H_5)_2$ e um número de rotações do agitador igual a 250 por minuto. O componente de catalisador a) obteve o número operacional de 5.3. A proporção Mg : Ti : Cl foi igual a cerca de 1 : 0,20 : 2,3.

EXEMPLO 11

Repetiu-se o Exemplo 10, com utilização de uma dispersão de $Mg(OC_2H_5)_2$. No entanto, o número de rotações do agitador foi igual a 75 por minuto. O componente do catalisador a) obteve o número operacional de 5.4. A proporção Mg : 1 : Cl foi igual a cerca de 1 : 0,28 : 2,4.

EXEMPLO 12

Realizaram-se ensaios de polimerização com os componentes de catalisador a) 5.1 a 5.4, de maneira correspondente à que se descreveu no Exemplo 5. Como cocatalisador, utilizou-se alumínio-tri-isobutilo (produto à venda no comércio). As quantidades de componente de catalisador a) e de cocatalisador, assim como a composição do gás existente no espaço de gás do reactor (percentagem em volume de H_2 = 40; percentagem em volume de C_2H_4 = 55), tiveram de ser alteradas. Os resultados estão indicados no Quadro 4. De acordo com as medições de GPC, estes catalisadores originam uma distribuição de massas molares com valores de M_w/M_n compreendidos entre 7 e 10.

EXEMPLO 13

Realizaram-se ensaios de copolimerização com o componente de catalisador a) 4.3 num reactor de 200 dm^3, descontinuamente. Este reactor estava equipado com agitador de rotor e dispositivo para interromper a formação de correntes. A temperatura foi regulada automaticamente. A temperatura de ensaio foi de 85° C ± 1° C. Realizou-se a polimerização de maneira correspondente à que se descreveu no Exemplo 5.

Volume inicial : 100 dm^3 de óleo diesel; cocatalisador : isoprenil-alumínio; concentração de cocatalisador : 1,2 mmoles/dm^3.

Percentagem em volume de H_2 no espaço de gás de acordo com a medição de GC : 40 % em volume.

Alimentação de etileno : 5 kg/hora.

Tempo de reacção : 4 horas.

Iniciou-se a polimerização por abertura da alimentação do etileno. Cinco minutos depois, adicionou-se o comonómero (ver Quadro 5). Para manter constante o teor de comonómero no espaço de gás (medição GC), adicionou-se continuamente o comonómero de maneira doseada (ver Quadro 5). Com o decurso do tempo, a pressão no reactor aumentou. Indicam-se igualmente no Quadro 5

as pressões ao fim de quatro horas. O Quadro contém outras indicações sobre produtividade do catalisador (KA), índice de fluidez (MFI), medido correspondentemente à norma DIN 53735 e a massa volúmica (d), medida de acordo com a norma DIN 53479.

QUADRO 1

Ensaios de polimerização num reactor de 200 dm^3, 85° C, 100 dm^3 de óleo diesel, 7 kg/hora de etileno, pressão (máxima) 9,5 bar, 50 % em volume de hidrogénio no espaço de gás

Catalisador	n_k [mmole] 1)	n_{AlR_3} [mmole] 2)	KA [kg/g] 3)	MFI 190/5 [g/10'] 4)	SD [g/cm^3] 5)	d_{50} [μm] 6)
Número Operativo 2.1	1	14	22 7)	9,5	0,37	150
Número operativo 2.5	1,1	14	18 7)	10,0	0,36	140
Número operativo 2.2	0,9	14	50 8)	16	0,37	260
Número operativo 2.3	0,9	14	55 8)	17	0,34	440
Número operativo 2.4	0,9	14	50 8)	16	0,31	480

1) Quantidade de catalisador expressa em milimoles de composto de metal de transição (Ti).
2) Quantidade de cocatalisador [$Al(C_2H_5)_3$].
3) Produtividade do catalisador (quilogramas de PE por grama de catalisador).
4) Índice de fluidez de acordo com a norma DIN 53735.
5) Massa volúmica a granel de acordo com a norma DIN 53468.
6) Valor de d_{50} obtido a partir da distribuição logarítmica normal de acordo com a norma DIN 66144.
7) Teor de Ti do catalisador : 1,47 mmoles/g.
8) Teor de Ti do catalisador : 1,73 mmoles/g.

QUADRO 2

Análise da distribuição de granulometrias do pó de PE

(Peso da amostra : 100 gramas; pesagem em gramas da quantidade existente no peneiro indicado)

	Componente a				
	Número operativo				
Peneiro	2.1	2.5	2.2	2.3	2.4
1000 µm	-	-	-	4,0	10,3
800 µm	-	-	-	4,6	8,8
600 µm	-	-	1,0	4,8	10,4
500 µm	-	-	3,5	16,4	15,9
400 µm	-	-	4,3	29,5	24,4
300 µm	2,6	2,9	21,5	22,5	19,5
250 µm	5,1	4,3	21,4	8,3	5,3
200 µm	13,4	15,2	28,1	8,2	4,0
150 µm	29,2	28,8	15,1	1,5	1,0
100 µm	34,8	34,2	4,8	0,3	0,2
63 µm	13,5	12,5	-	-	-
63 < µm	1,5	2,0	0,2	-	-
d_{50}/µm	150	140	260	440	480
< 100 µm/% em peso	15	14,5	0,2	< 0,1	< 0,1

QUADRO 3

Ensaios de polimerização

[200 dm^3 - reactor, 85° C, 100 dm^3 de óleo diesel, 7 quilogramas/hora de etileno, pressão (máxima) 9,5 bar, 36 % em volume de hidrogénio no espaço de gás]

Catalisador	n_k 1) [mmole]	n_{AlR_3} 2) [mmole]	KA 3) [kg/g]	MFI 190/5 4) [g/10']	SD 5) [g/cm^3]	d_{50} 6) [μm]
Número operacional 3.1	2	40	25 7)	6,0	0,38	160
Número operacional 3.2	2	40	45 8)	6,0	0,38	290

Legendas : ver Quadro 1.

7) Teor de Ti do catalisador : 0,85 mmoles/g.

8) Teor de Ti do catalisador : 1,75 mmoles/g.

Distribuição de granulometrias : ver Quadro 2.

De acordo com as medições por GPC, trata-se de produtos com distribuição apertada de massas moleculares e valores de M_w/M_n compreendidos entre 4,5 e 5,5.

QUADRO 4

Ensaios de polimerização

[200 dm^3 - reactor, 85° C, 100 dm^3 de óleo diesel, 7 quilogramas/hora de etileno, pressão (máxima) 9,5 bar, 55 % em volume de hidrogénio no espaço de gás]

Catalisador	n_k 1) [mmole]	n_{AlR_3} 9) [mmole]	KA 3) [kg/g]	MFI 190/5 4) [g/10']	SD 5) [g/cm^3]	d_{50} 6) [µm]
Número operativo 4.1	9	100	10	2,8	0,37	190
Número operativo 4.2	9	100	11	3,0	0,38	210
Número operativo 4.3	9	100	25	4,0	0,35	350

Legendas : ver Quadro 1.

É diferente :

9) cocatalisador : isoprenil-alumínio.

QUADRO 5

Ensaios de polimerização

[200 dm^3 - reactor, 85° C, 100 dm^3 de óleo diesel, 7 quilogramas/hora de etileno, pressão (máxima) 9,5 bar, 50 % em volume de hidrogénio no espaço de gás]

Catalisador	n_k 1) [mmole]	n_{AlR_3} 10) [mmole]	KA 3) [kg/g]	MFI 190/5 4) [g/10']	SD 5) [g/cm^3]	d_{50} 6) [µm]
Número operativo 5.1	1,5	25	30	3,0	0,34	150
Número operativo 5.2	1,5	25	30	3,5	0,32	160
Número operativo 5.3	1,0	20	50	4,0	0,30	280
Número operativo 5.4	1,0	20	50	4,5	0,30	290

Legendas : ver Quadro 1.

É diferente :

10) cocatalisador : tri-isobutil-alumínio.

QUADRO 6

Ensaios de polimerização

[200 dm^3 - reactor, 85° C, 100 dm^3 de óleo diesel, 5 quilogramas/hora de etileno, 40 % em volume de hidrogénio no espaço de gás, catalisador com número operacional de 4.3]

Comonómero	Volume de comonómero depois de 5 minutos/dm^3	Volume de comonómero de doseamento posterior/dm^3	n_K [mmole]	n_{AlR_3} [mmole]	p [bar]	KA [kg/g]	MFI/190/5 [g/10']	d [g/cm^3]	SD [g/cm^3]	d_{50} [μm]
Propeno	0,5	2,9	0,15	120	4	35	1,4	0,935	0,37	390
1-buteno	0,45	1,3	0,15	120	4	33	1,2	0,940	0,35	370
1-hexeno	0,8	4,2	0,20	150	5	36	1,1	0,941	0,35	390
1-octeno	1,1	8,9	0,25	300	6	32	1,2	0,941	0,34	380

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a preparação de uma poli-1-olefina por polimerização de uma 1-olefina de fórmula geral

$$R_4CH=CH_2$$

na qual

o símbolo R_4 representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo com 1 a 10 átomos de carbono,

em suspensão, em solução ou em fase gasosa, a uma temperatura compreendida eçtre 20 e 200°C e a uma pressão compreendida entre 0,5 e 50 bar, na presença de um catalisador que consiste num composto de um metal de transição (componente a) e um com-

posto organometálico de um metal dos grupos I, II ou III do sistema periódico (componente b),
caracterizado pelo facto de a polimerização se realizar na presença de um catalisador cujo componente a) foi preparado fazendo reagir um composto de um metal de transição como titânio, zircónio, vanádio ou crómio com uma dispersão do tipo de gel do alcoolato de magnésio no seio de um hidrocarboneto saturado inerte.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se fazer reagir um alcoolato de magnésio simples de fórmula geral

$$Mg(OR_1)(OR_2)$$

na qual

os símbolos R_1 e R_2 são iguais ou diferentes e representam, cada um, um radical alquilo com 1 a 6 átomos de carbono.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de o alcoolato de magnésio empregado ter uma das seguintes fórmulas

$Mg(OC_2H_5)_2$, $Mg(O\text{-}nC_3H_7)_2$ ou $Mg(O\text{-}iC_3H_7)_2$.

Lisboa, 31 de Maio de 1991

O Agente Oficial da Propriedade Industrial