

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

(11) **PI0001325-0 B1**



(22) Data de Depósito: 15/03/2000
(45) **Data da Concessão: 26/01/2010**
(RPI 2038)

(51) *Int.Cl.:*
C08F 10/00 (2010.01)
C08F 2/34 (2010.01)

(54) Título: **PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE C2-C8-ALQU-1-ENOS POR MEIO DE UM SISTEMA CATALISADOR ZIEGLER-NATTA.**

(30) Prioridade Unionista: 17/03/1999 DE 19912011.0

(73) Titular(es): Basell Polyolefine GmbH, Basell Polypropylen GmbH, Novolen Technology Holdings C.V., Targor GmbH

(72) Inventor(es): Franz Langhauser, Meinolf Kersting, Rainer Alexander Werner, Roland Hingmann, Wolfgang Bidell

“PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE C₂-C₈-ALQU-1-ENOS POR MEIO DE UM SISTEMA CATALISADOR ZIEGLER-NATTA”

A presente invenção refere-se a um processo para a polimerização de C₂-C₈-alqu-1-enos por meio de um sistema catalisador Ziegler-Natta, em que a polimerização é realizada pela fase gasosa em pelo menos uma zona de reação a de 40 a 120°C e pressões de 1 a 100 bar.

Os polímeros de C₂-C₈-alqu-1-enos podem ser preparados tanto por polimerização de fase líquida como por polimerização em uma lama ou por polimerização em fase gasosa. Uma vez que o polímero sólido formado pode ser facilmente separado da mistura de reação gasosa, a polimerização é crescentemente realizada pela fase gasosa. A polimerização é aqui realizada com o auxílio de um sistema catalisador Ziegler-Natta, que usualmente compreende um componente sólido contendo titânio, um composto de alumínio orgânico e um composto de silano orgânico (EP-B 45.977, EP-A 171.200, US-A 4.857.613, US A 5.288.824).

Os polímeros de C₂-C₈-alqu-1-enos incluem os correspondentes homopolímeros, copolímeros e também copolímeros em bloco ou de impacto. Os últimos são usualmente misturas de vários homopolímeros ou copolímeros de C₂-C₈-alqu-1-enos, que exibem, em particular, um bom catalisador de impacto. Eles são usualmente preparados em cascatas de reatores compreendendo pelo menos dois reatores conectados em série e, com freqüência, em um processo de pelo menos dois-estágios, em que o polímero obtido em um primeiro reator é transferido, na presença de constituintes do catalisador Ziegler-Natta ainda ativos, para um segundo reator, onde mais monômeros são polimerizados sobre ele.

Na polimerização exotérmica de C₂-C₈-alqu-1-enos, é necessário remover o calor da polimerização continuamente e de uma maneira controlada. Isto é usualmente realizado removendo-se misturas monoméricas não-reagidas da zona de reação, em seguida esfriando-as e

subseqüentemente reintroduzindo-as dentro da zona de reação como misturas monoméricas gasosas esfriadas. A EP-B 89 691 descreve o esfriamento dos monômeros não-reagidos, removidos de um reator de leito fluidizado, a um tal grau que eles parcialmente condensam-se. A mistura resultante dos monômeros gasosos e líquidos é então realimentada dentro da parte inferior do reator de leito fluidizado.

Para obter-se uma reação estável e uma boa produtividade do sistema catalisador Ziegler-Natta usado, o comportamento da mistura do leito polimérico presente no reator é de importância crítica. Se a mistura for insuficiente, zonas localmente superaquecidas freqüentemente ocorrem no leito polimérico do reator e estas resultam inhomogeneidade das temperaturas de reação. Tais temperaturas de reação inhomogêneas conduzem, entre outras coisas, a produtividade reduzida do catalisador usado e a uma morfologia mais pobre do polímero obtido.

É um objetivo da presente invenção remediar as desvantagens indicadas e desenvolver um processo para a polimerização de C_2 - C_8 -alqu-1-enos, que seja melhorado em comparação com os processos anteriormente conhecidos e, entre outras coisas, tenha uma melhorada produtividade do catalisador usado e conduza a polímeros tendo uma morfologia melhorada.

Descobrimos que este objetivo é alcançado por um novo processo para a polimerização de C_2 - C_8 -alqu-1-enos, por meio de um sistema catalisador Ziegler-Natta em que a polimerização é realizada pela fase gasosa em pelo menos uma zona de reação a de 40 a 120°C e pressões de 1 a 100 bar, em que a pressão e temperatura na zona de reação são estabelecidas de modo que um ponto operacional, formado por estes parâmetros em um diagrama de pressão-temperatura, é localizado a de 0,2 a 5,0 bar abaixo da linha de orvalho da respectiva mistura de reação, abaixo da qual ocorre a condensação de C_2 - C_8 -alqu-1-enos.

Os C_2 - C_8 -alqu-1-enos que podem ser usados no processo da

presente invenção são, em particular, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno e 1-octeno, com preferência sendo dada para a utilização de etileno, propileno ou 1-buteno. O processo é adequado para preparar homopolímeros dos C₂-C₈-alqu-1-enos ou copolímeros dos C₂-C₈-alqu-1-
5 enos, preferivelmente contendo até 30% em peso de outros alqu-1-enos copolimerizados, tendo até 8 átomos de carbono. Para fins da presente invenção, os copolímeros são tanto aleatórios como também copolímeros em bloco ou de impacto.

Em geral, o processo da presente invenção é realizado em pelo
10 menos uma zona de reação, freqüentemente em duas ou mais zonas de reação, isto é, as condições de polimerização diferem nas zonas de reação, de modo que polímeros tendo diferentes propriedades são produzidos. No caso dos homopolímeros ou copolímeros aleatórios, isto pode ser, por exemplo, a massa molar, isto é, a distribuição da massa molar é alargada pela preparação
15 de polímeros tendo diferentes massas molares nas zonas de reação. Preferência é dada à polimerização de diferentes monômeros ou composições monoméricas nas zonas de reação. Isto usualmente então conduz a copolímeros em bloco ou de impacto.

O processo da presente invenção é particularmente adequado
20 para preparar homopolímeros de propileno ou copolímeros de propileno com até 30% em peso de outros alqu-1-enos copolimerizados, tendo até 8 átomos de carbono. Os copolímeros de propileno são aqui copolímeros aleatórios ou copolímeros em bloco ou de impacto. Se os copolímeros de propileno tiverem uma estrutura aleatória, eles geralmente contêm até 15% em peso,
25 preferivelmente até 6% em peso de outros alqu-1-enos tendo até 8 átomos de carbono, em particular etileno, 1-buteno ou uma mistura de etileno e 1-buteno.

Os copolímeros em bloco ou de impacto de propileno são polímeros do caso em que um homopolímero de propileno ou um copolímero

aleatório de propileno, com até 15% em peso, preferivelmente até 6% em peso, de outros alqu-1-enos tendo até 8 átomos de carbono, é preparado no primeiro estágio e, em seguida, no segundo estágio, um copolímero de propileno-etileno tendo um teor de etileno de 15 a 80% em peso, em que o
5 copolímero de propileno-etileno pode adicionalmente compreender mais C₄-C₈-alqu-1-enos, é polimerizado em tal quantidade que o copolímero produzido no segundo estágio compõe de 3 a 60% em peso do produto final.

De acordo com a presente invenção, a polimerização é realizada por meio de um sistema catalisador Ziegler-Natta. Aqui, uso é feito,
10 em particular, de sistemas catalisadores compreendendo um componente sólido contendo titânio a) mais co-catalisadores na forma de compostos de alumínio orgânicos b) e compostos doadores de elétrons c).

Entretanto, os sistemas catalisadores Ziegler-Natta, baseados em compostos de metalloceno ou baseados em complexos de polimerização-metal ativo, podem também ser usados no processo da invenção.
15

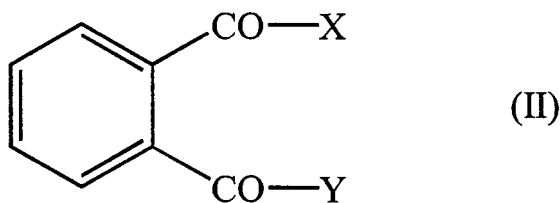
Para preparar o componente sólido contendo titânio a), os haletos ou alcóxidos de titânio trivalente ou tetravalente são geralmente usados como compostos de titânio. Aqui, é também possível utilizarem-se compostos de alcoxi-haleto de titânio ou misturas de vários compostos de
20 titânio. Preferência é dada à utilização de compostos de titânio que contenham cloro como halogênio. Preferência é igualmente dada aos haletos de titânio que, salvo o titânio, contenham somente halogênio e, entre estes, especialmente os cloretos de titânio e, em particular, tetracloreto de titânio.

O componente sólido contendo titânio a) preferivelmente
25 compreende pelo menos um composto de magnésio contendo halogênio. Neste contexto, halogênio é cloro, bromo, iodo ou flúor, com preferência sendo dada ao bromo e, em particular, cloro. Os compostos de magnésio contendo halogênio são usados diretamente na preparação do componente sólido contendo titânio a) ou são formados durante sua preparação. Os

compostos de magnésio que são adequados para preparar o componente sólido contendo titânio a) são especialmente os haletos de magnésio, em particular dicloreto de magnésio ou dibrometo de magnésio, ou compostos de magnésio do qual os haletos podem ser obtidos de um modo habitual, por exemplo, por reação com agentes halogenantes, por exemplo, compostos de alquilas de magnésio, arilas de magnésio, alcóxi de magnésio ou arilóxi de magnésio ou compostos Grignard. Exemplos preferidos de compostos livres de halogênio de magnésio que são adequados para preparar o componente sólido contendo titânio a) são n-butiletilmagnésio ou n-butiloctilmagnésio. Agentes halogenantes preferidos são cloro ou cloreto de hidrogênio. Entretanto, os haletos de titânio podem também servir como agentes halogenantes.

Além disso, o componente sólido contendo titânio a) vantajosamente compreende ainda compostos doadores de elétrons, por exemplo, ácidos carboxílicos monofuncionais ou polifuncionais, anidridos carboxílicos ou ésteres carboxílicos, também cetonas, éteres, álcoois, lactonas ou organofósforo ou compostos de organosilício.

Como compostos doadores de elétrons dentro do componente sólido contendo titânio, preferência é dada à utilização de derivados de ácido carboxílico e, em particular, derivados de ácido ftálico de fórmula (II)



em que X e Y são cada um átomo de cloro ou bromo ou um radical C_1 - C_{10} -alcóxi ou juntos representam um oxigênio em uma função anidrida. Compostos doadores de elétrons particularmente preferidos são ésteres ftálicos em que X e Y são cada um, um radical C_1 - C_8 -alcóxi. Exemplos de ésteres ftálicos que são preferivelmente usados são ftalato de dietila, ftalato de din-n-butila, ftalato de di-iso-butila, ftalato de di-n-pentila, ftalato de di-n-

hexila, ftalato de di-n-heptila, ftalato de di-n-octila e ftalato de di-2-etilexila.

Outros compostos doadores de elétrons preferidos dentro do componente sólido contendo titânio são diésteres de ácidos cicloalquil-1,2-dicarboxílicos de 3 ou 4-membros, substituídos ou não-substituídos e também monoésteres de ácidos de benzofenona-2-carboxílicos substituídos ou ácidos de benzofenona-2-carboxílicos substituídos. Como compostos hidróxi para preparar os ésteres, preferência é dada à utilização de alcanóis habituais nas reações de esterificação, por exemplo, C₁-C₁₅-alcanóis ou C₅-C₇-cicloalcanóis, que podem, por sua vez, conter um ou mais grupos C₁-C₁₀-alquila; também C₆-C₁₀-fenóis.

É também possível utilizarem-se misturas de vários compostos doadores de elétrons.

Na preparação do componente sólido contendo titânio a), uso é geralmente feito de 0,05 a 2,0 mol, preferivelmente de 0,2 a 1,0 mol dos compostos doadores de elétrons por mol de composto de magnésio.

Além disso, o componente sólido contendo titânio a) pode ainda compreender óxidos inorgânicos como suporte. O suporte usado é geralmente um óxido inorgânico finamente dividido, tendo um diâmetro de partícula médio de 5 a 200 µm, preferivelmente de 20 a 70 µm. No presente contexto, o diâmetro de partícula médio é a média baseada em volume da distribuição de tamanho de partícula determinada pela análise Coulter Counter.

Os grãos do óxido inorgânico finamente dividido são preferivelmente compostos de partículas primárias, tendo um diâmetro de partícula médio de 1 a 20 µm, em particular de 1 a 5 µm. As partículas primárias são partículas de óxido porosas granulares, que são geralmente obtidas por moagem de um hidrogel do óxido inorgânico. É também possível peneirarem-se as partículas primárias antes de processá-las mais.

Além disso, o óxido inorgânico a ser usado preferivelmente

também tem vazios ou canais tendo um diâmetro médio de 0,1 a 20 μm , em particular de 1 a 15 μm , cuja proporção macroscópica em volume da partícula total situa-se na faixa de 5 a 30%, em particular de 10 a 30%.

5 O diâmetro médio de partícula das partículas primárias e a proporção macroscópica em volume dos vazios e canais do óxido inorgânico são vantajosamente determinados por análise de imagem, empregando-se microscopia eletrônica de varredura ou microanálise de sonda eletrônica, em cada caso em superfícies de grão e seções transversais de grão do óxido inorgânico. As imagens obtidas são analisadas e os diâmetros médios de
10 partículas das partículas primárias e a proporção macroscópica em volume dos vazios e canais são determinados. A análise de imagem é preferivelmente realizada convertendo-se o material de dados micrográficos eletrônicos em uma imagem binária de meio-tom e análise digital, por meio de um programa EDP adequado, por exemplo, a Análise de pacote de software da SIS.

15 O óxido inorgânico preferido pode ser obtido, por exemplo, secando-se por pulverização o hidrogel moído, que é para este fim misturado com água ou um álcool alifático. Tais óxidos inorgânicos finamente divididos são também comercialmente disponíveis.

O óxido inorgânico finamente dividido também usualmente
20 tem um volume de poro de 0,1 a 10 cm^3/g , preferivelmente de 1,0 a 4,0 cm^3/g e uma área de superfície específica de 10 a 1000 m^2/g , preferivelmente de 100 a 500 m^2/g ; os valores especificados aqui são aqueles determinados por porosimetria de mercúrio, de acordo com a DIN 66133 e por adsorção de nitrogênio, de acordo com DIN 66131.

25 É também possível utilizar-se um óxido inorgânico cujo pH, isto é, o logaritmo negativo para a base 10 da concentração de prótons, é no formato de 1 a 6,5 e, em particular, na faixa de 2 a 6.

Os óxidos inorgânicos adequados são, em particular, os óxidos de silício, alumínio, titânio ou um dos metais ou grupos principais I e II da

Tabela Periódica. Além do óxido de alumínio ou óxido de magnésio ou um silicato em folha, um óxido particularmente preferido é óxido de silício (gel de sílica). É também possível utilizarem-se óxidos misturados, tais como silicatos de alumínio ou silicatos de magnésio.

5 Os óxidos inorgânicos usados como suporte têm água presente em sua superfície. Esta água é parcialmente fisicamente ligada por adsorção e parcialmente ligada quimicamente na forma de grupos hidroxila. O tratamento térmico ou químico possibilita que o teor de água do óxido inorgânico seja reduzido ou eliminado inteiramente. Em um tratamento
10 químico, é geralmente feito uso de dessecantes habituais, tais como SiCl_4 , clorosilanos ou alquilas de alumínio. O teor de água dos óxidos inorgânicos adequados é de 0 a 6% em peso. Preferência é dada à utilização de um óxido inorgânico na forma em que é comercialmente disponível, sem mais tratamento.

15 O composto de magnésio e o óxido inorgânico estão preferivelmente presentes no componente sólido contendo titânio a) em tais quantidades que de 0,1 a 1,0 mol, em particular de 0,2 a 0,5 mol, do composto de magnésio estão presentes por mol do óxido inorgânico.

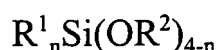
Na preparação do componente sólido contendo titânio a), é
20 geralmente feito uso também de C_1 - C_8 -alcanóis, tais como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, isobutanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol ou 2-etilexanol ou suas misturas. Preferência é dada à utilização de etanol.

O componente sólido contendo titânio pode ser preparado por
25 processos por si conhecidos. Exemplos são descritos, por exemplo, na EP-A 45.975, EP-A 45.977, EP-A 86.473, EP-A 171.200, GB-A 2.111.066, US-A 4.857.613 e US-A 5.288.824. O processo conhecido pela DE-A 195 29 240 é preferivelmente empregado.

Compostos de alumínio adequados b) incluem, além de

trialquilalumínio, compostos em que um grupo alquila é substituído por um grupo alcóxi ou por um átomo de halogênio, por exemplo, por cloro ou bromo. Os grupos alquila podem ser idênticos ou diferentes. É possível para os grupos alquila serem lineares ou ramificados. Preferência é dada à
 5 utilização de compostos de trialquilamônio, cujos grupos alquila cada um deles tem de 1 a 8 átomos de carbono, por exemplo, trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-iso-butilalumínio, trioctilalumínio ou metildietilalumínio ou suas misturas.

Além do composto de alumínio b), uso é geralmente feito dos
 10 compostos doadores de elétrons c) como co-catalisadores adicionais. Exemplos de tais compostos doadores de elétrons c) são os ácidos carboxílicos monofuncionais ou polifuncionais, anídricos carboxílicos ou ésteres carboxílicos, também cetonas, éteres, álcoois, lactonas e compostos de organofósforo e organosilício. Os compostos doadores de elétrons c)
 15 podem ser idênticos ou diferentes dos compostos doadores de elétrons usados para preparar o componente sólido contendo titânio a). Compostos doadores de elétrons preferidos aqui são os compostos de organosilício de fórmula (I)



em que R^1 são idênticos ou diferentes e são cada um, um grupo C_1 - C_{20} -alquila, um grupo cicloalquila de 5 a 7 membros que pode, por sua vez,
 20 conter grupos C_1 - C_{10} -alquila como substituintes, um grupo C_6 - C_{18} -arila ou um grupo C_6 - C_{18} -aril- C_1 - C_{10} -alquila, R^2 são idênticos ou diferentes e são cada um grupo C_1 - C_{20} -Alquila e n é 1, 2 ou 3. Preferência particular é dada aos compostos em que R^1 é um grupo C_1 - C_8 -alquila ou um grupo cicloalquila de 5 a 7 membros e R^2 é um grupo C_1 - C_4 -alquila e n é 1 ou 2.

25 Entre estes compostos, particular menção deve ser feita do dimetoxidiisopropilsilano, dimetoxiisobutylisopropilsilano, dimetoxi diisobutylsilano, dimetoxidiclopentilsilano, dimetoxiisopropil-terc-butylsilano, dimetoxiisobutyl-sec-butylsilano e dimetoxiisopropil-sec-

butilsilano.

Os co-catalisadores b) e c) são preferivelmente usados em tal quantidade que a relação atômica do alumínio do composto de alumínio b) e titânio do componente sólido contendo titânio a) é de 10 : 1 a 800 : 1, em particular de 20 : 1 a 200 : 1, e a relação molar do composto de alumínio b) para o composto doador de elétrons c) é de 1 : 1 a 250 : 1, em particular de 10 : 1 a 80 : 1.

O componente sólido contendo titânio a), o composto de alumínio b) e o composto doador de elétrons usualmente empregado c) juntos formam o sistema catalisador Ziegler-Natta. Os constituintes catalisadores b) e c) podem ser introduzidos dentro do reator de polimerização junto com o componente sólido contendo titânio a) ou como uma mistura ou então individualmente em qualquer ordem.

No processo da presente invenção é também possível utilizarem-se os sistemas catalisadores Ziegler-Natta com base nos compostos de metalloceno ou com base nos complexos de metal ativos por polimerização.

Para fins da presente invenção, os metallocenos são complexos de metais de transição com ligandos orgânicos que, junto com compostos capazes de formar íons de metalloceno, fornecem sistemas catalisadores ativos. Para uso no processo da presente invenção, os complexos de metalloceno estão geralmente presentes no sistema catalisador em forma suportada. Os suportes usados são freqüentemente óxidos inorgânicos. Preferência é dada aos óxidos inorgânicos acima descritos, que são também usados para preparar estes componentes sólidos contendo titânio a).

Os metallocenos que são usualmente usados contêm titânio, zircônio ou háfnio como átomos centrais, com preferência sendo dado a zircônio. Em geral, o átomo central é ligado via uma ligação π a pelo menos um grupo ciclopentadienila, usualmente substituído, e a mais substituintes.

Os substituintes adicionais podem ser halogênios, hidrogênio ou radicais orgânicos, com preferência sendo dada a flúor, cloro, bromo ou iodo ou um grupo C_1 - C_{10} -alquila.

Os metallocenos preferidos contêm átomos centrais que são ligados via dois ligações π a dois grupos ciclopentadienila substituídos, com particular preferência sendo dada àqueles em que os substituintes dos grupos ciclopentadienila são ligados a ambos os grupos ciclopentadienila. Em particular, preferência é dada a complexos cujos grupos ciclopentadienila são adicionalmente substituídos por grupos cíclicos em duas átomos de carbono adjacentes.

Outros metallocenos preferidos são aqueles contendo somente um grupo ciclopentadienila, que é, entretanto, substituído por um radical que é também ligado ao átomo central.

Exemplos de compostos de metalloceno adequados são dicloreto de etilenobis(indenil(zircônio)), dicloreto de etilenobis(tetraidroindenil)zircônio, dicloreto de difenilmetileno-9-fluorenilciclopentadienilzircônio, dicloreto de dimetilsilanedilbis(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)-zircônio, dicloreto de dimetilsilaniidilbis(2-metilindenil)zircônio, dicloreto de dimetilsilaniidilbis(2-metilbenzindenil)zircônio, dicloreto de dimetilsilaniidilbis(2-metil-4-fenilindenil)zircônio, dicloreto de dimetilsilaniidilbis(2-metil-4-naftilindenil)zircônio, dicloreto de dimetilsilaniidilbis(2-metil-4-isopropilindenil)zircônio e dicloreto de dimetilsilaniidilbis(2-metil-4,6-diisopropilindenil)zircônio e também os correspondentes compostos de dimetilzircônio.

Os compostos de metalloceno são conhecidos ou são obteníveis por processos por si conhecidos.

Os sistemas catalisadores de metalloceno compreendem ainda compostos capazes de formar íons metalloceno. Compostos adequados deste

tipo são os fortes ácidos de Lewis descarregados, compostos iônicos tendo cátions de ácido de Lewis ou compostos iônicos tendo ácidos de Brønsted como cátions. Exemplos são tris(pentafluorofenil)borano, tetrakis(pentafluorofenil)borato ou sais de N,N-dimetilanilínio. Igualmente, adequados como compostos capazes de formar íons metalloceno são os compostos de aluminóxano de cadeia aberta ou cíclicos. Estes são usualmente preparados por reação de trialquilalumínio com água e são geralmente na forma de misturas de moléculas de cadeia tanto linear como cíclica, tendo diferentes comprimentos de cadeia.

Além disso, os sistemas catalisadores de metalloceno podem compreender compostos organometálicos de metais dos grupos principais I, II e III da Tabela Periódica, por exemplo, n-butillítio, n-butil-n-octilmagnésio ou tri-iso-butilalumínio, trietilalumínio ou trimetilalumínio.

O processo da presente invenção é realizado por polimerização na fase gasosa em pelo menos uma zona de reação, freqüentemente em duas ou mais zonas de reação conectadas em série) (cascata de reatores). É possível utilizarem-se reatores habituais usados para a polimerização de C_2 - C_8 -alqu-1-enos. Reatores adequados são, por exemplo, vasos agitados continuamente operados, reatores de circuito fechado ou reatores de leito fluidizado. O tamanho dos reatores não é de importância crítica para o processo da presente invenção. Ele depende da produção que é para ser obtida na zona de reação ou nas zonas de reação individuais.

Os reatores usados são, em particular, reatores de leito fluidizado e também reatores de leito de pó horizontal ou verticalmente agitados. No processo da presente invenção, o leito de reação geralmente compreende o polímero de C_2 - C_8 -alqu-1-enos, que é para ser produzido no respectivo reator.

Em uma versão particularmente preferida, o processo da

presente invenção é realizado em um reator ou em uma cascata de reatores conectados em série, em que o leito de reação pulverulento é mantido em movimento por meio de um agitador vertical. Aqui, os agitadores helicoidais não-suportados são particularmente bem adequados. Tais agitadores são conhecidos, por exemplo, da EP-B 000.512 e EP-B 030.417. Eles são particularmente bons na distribuição do leito de reação pulverulento muito homogeneamente. Exemplos de tais leitos de reação pulverulentos são descritos na EP-B 038.478. As cascata de reatores preferivelmente compreende dois reatores com formato de tanque conectados em série, cada um fornecido com um agitador e tendo uma capacidade de 0,1 a 100 m³, por exemplo, 12,5, 25, 50 ou 75 m³.

No processo da presente invenção, a polimerização é realizada sob condições de reação habituais a de 40 a 120°C e pressões de 1 a 100 bar. Preferência é dada a temperaturas de 40 a 100°C, em particular de 60 a 90°C e pressões de 10 a 50 bar, em particular de 20 a 40 bar. A massa molar dos polímeros de C₂-C₈-alqu-1-enos formada pode ser controlada e ajustada por adição de reguladores habituais na tecnologia de polimerização, por exemplo, hidrogênio. Além de tais reguladores de massa molar, é também possível utilizarem-se reguladores de atividade de catalisador, isto é, compostos que influenciam a atividade do catalisador, bem como antiestáticos. Os últimos evitam a formação de depósitos sobre a parede do reator em consequência da carga eletrostática. Os polímeros dos C₂-C₈-alqu-1-enos geralmente têm um índice de fluxo em fusão (MFI) de 0,1 a 3000 g/10 min, em particular de 0,2 a 100 g/10 min, a 230°C e sob um peso de 2,16 kg. O índice de fluxo em fusão corresponde à quantidade de polímero que é comprimida dentro de 10 minutos do aparelho de teste padronizado de acordo com ISO 1133 a 230°C e sob um peso de 2,16 kg. Preferência particular é dada aos polímeros cujo índice de fluxo de fusão é de 0,1 a 20 g/10 min a 230°C e sob um peso de 2,16 kg.

No processo da presente invenção os tempos de permanência médios dos C_2 - C_8 -alqu-1-enos gasosos são na faixa de 0,1 a 10 horas, preferivelmente na faixa de 0,2 a 5 horas e, em particular, na faixa de 0,3 a 4 horas.

5 No processo da presente invenção é importante que a pressão e temperatura nas zonas de reação individuais sejam estabelecidas de modo que um ponto operacional, formado por estes dois parâmetros em um diagrama de pressão-temperatura, é localizado de 0,2 a 5 bar abaixo da linha de orvalho da respectiva mistura de reação, acima da qual a condensação dos
10 C_2 - C_8 -alqu-1-enos ocorre. O ponto operacional formado pela pressão e temperatura no diagrama de pressão-temperatura é preferivelmente de 0,5 a 2,5 bar abaixo da linha de orvalho da respectiva mistura de reação.

Na polimerização em fase gasosa, os pontos operacionais requeridos para operação confiável e controlada são usualmente
15 determinados por meio dos parâmetros pressão e temperatura. Estes formam um diagrama de pressão-temperatura em que as temperaturas são plotadas em relação à direita (abscissa) e as pressões são plotadas em relação ao topo (ordenada). Tais diagramas de pressão-temperatura são mostrados, por exemplo, nas figuras 1 e 2 para os Exemplos 1 e 2 de acordo com a invenção.
20 Para cada mistura de reação gasosa individual de C_2 - C_8 -alqu-1-enos e reguladores de massa molar gasosa, reguladores de atividade catalítica ou antiestáticos, há em cada caso uma linha de orvalho característica individual. Abaixo desta linha de orvalho, os constituintes individuais da mistura de reação estão presentes no estado gasoso e acima da linha de orvalho eles
25 estão presentes no estado líquido. Se um move-se verticalmente para cima em uma temperatura predeterminada do diagrama de pressão-temperatura, pelo crescimento continuado da pressão em temperatura constante, condensação, isto é, liquefação da mistura de reação, é observada quando um move-se acima da linha de orvalho.

De acordo com o processo da presente invenção, o ponto operacional para cada mistura de reação gasosa em uma zona de reação é selecionado de modo a ser localizado de 0,2 a 5,0 bar, em particular de 0,5 a 2,5 bar, abaixo da linha de orvalho. Isto significa que o ponto operacional
5 formado pela pressão e temperatura é localizado na região do diagrama de pressão-temperatura em que a mistura de reação é gasosa, porém nas vizinhanças da linha de orvalho, acima da qual a condensação da mistura de reação ocorre.

A linha de orvalho aplicável a cada mistura de reação
10 individual pode ser determinada por meio de uma série de experimentos na zona de reação, em que a pressão é aumentada em uma dada temperatura até que a condensação da mistura de reação seja observada. Desta maneira, a respectiva pressão de orvalho pode ser determinada para uma temperatura particular da zona de reação.

Como uma alternativa, é também possível simular o comportamento de condensação da respectiva mistura de reação, usando-se modelos matemáticos adequados, por exemplo, uma equação de estado baseada em coeficientes virais de acordo com o modelo Lee-Kesler-Plöcker ou como descrito por Redlich-Kwong. O comportamento termofísico de cada
15 constituinte da mistura de reação é descrito por sua pressão crítica (P_c), sua temperatura crítica (T_c) e o fator de Pitzer (w), que é conhecido para cerca de 2000 compostos ou pode ser estimado por incrementos moleculares. Pelos parâmetros críticos (P_c , T_c) e as respectivas concentrações de fase, é possível determinar coeficientes eficazes da respectiva equação de estado
20 para a fase a ser examinada, usando-se regras de mistura específicas para a equação de estado (Knapp, Döring, Öllrich, Plöcker, "Vapor-Liquid Equilibria for mixtures of low boiling substances", Chemical Data Series, Vol. 6, 1982, Dechema, Frankfurt).

Os compostos que têm baixas pressões de vapor têm o maior

efeito sobre a posição da linha de orvalho, porque eles condensam-se preferencialmente.

Para calcular a pressão de orvalho característica (P) para cada temperatura, o seguinte sistema de equações tem que ser resolvido numericamente em uma temperatura prescrita para cada componente da mistura de reação:

$$\ln f_i^l = \ln f_i^v, \quad i = 1, n \quad (1a)$$

$$\sum_i^n (x_i - y_i) = 0 \quad (1b)$$

$$k_i = P_{ci}/P \exp \left[\frac{5.37(1+w_i)(1-T_{ci}/T)}{T} \right] \quad (2)$$

em que:

f_i^l : Fugacidade do componente i no estado líquido

f_i^v : Fugacidade do componente i no estado gasoso

10 x_i : Concentração do componente i no estado líquido

y_i : Concentração do componente i no estado gasoso

k_i : Coeficiente de distribuição de fase do componente i

P_c : Pressão crítica do componente i

P : Pressão de orvalho

15 T_{ci} : Pressão crítica do componente i

T : Temperatura de orvalho

w_i : Fator de Pitzer

Após calcular a pressão de orvalho característica (P) para cada temperatura por meio do sistema de equações (1a), (1b) e (2), um diagrama

de pressão-temperatura correspondente, em que uma linha de orvalho é traçada, pode ser determinado para cada mistura de reação. De acordo com o processo da presente invenção, os pontos operacionais a serem selecionados em cada caso são de 0,2 a 5 bar, em particular de 0,5 a 2,5 bar, abaixo da
5 linha de orvalho.

O processo da presente invenção possibilita, entre outras coisas, que a produtividade do sistema catalisador usado seja significativamente aumentada, em consequência dos aperfeiçoados comportamento da difusão monomérica, comportamento de difusão de calor
10 e comportamento da mistura nas zonas de reação. Uma tendência reduzida para formar grumos e depósitos no reator durante a polimerização é também observada. A homogeneidade de temperatura aumentada no leito de polímero evita "pontos quentes", isto é superaquecimento localizado no leito de polímero. Os polímeros C_2-C_8 -alqu-1-enos obtidos têm, entre outras coisas,
15 uma aperfeiçoada morfologia, em particular proporções reduzidas de pó fino (tamanho de partícula $< 0,125$ mm).

O processo da presente invenção ou o aparelho de acordo com a invenção torna possível o preparo de vários tipos de polímeros de C_2-C_8 -alqu-1-enos, por exemplo, homopolímeros, copolímeros ou misturas de tais
20 polímeros. Estes são especialmente adequados para produzir películas, fibras ou moldagens.

Exemplos

Todos os experimentos foram realizados usando-se um sistema catalisador Ziegler-Natta compreendendo um componente sólido
25 contendo titânio a), preparado pelo seguinte processo.

Em uma primeira etapa, um gel de sílica finamente dividido, tendo um diâmetro de partícula médio de $30\text{ }\mu\text{m}$, um volume de poro de $1,5\text{ cm}^3/\text{g}$ e uma área de superfície específica de $260\text{ m}^2/\text{g}$, foi misturado com uma solução de n-butiloctilmagnésio em n-heptano, empregando-se $0,3\text{ mol}$

do composto de magnésio por mol de SiO_2 . O gel de sílica finamente dividido adicionalmente tinha um tamanho de partícula médio das partículas primárias de 3-5 μm e continha vazios e canais tendo um diâmetro de 3-5 μm . A proporção macroscópica em volume dos vazios e canais da partícula total foi de cerca de 15%. A suspensão foi agitada por 45 minutos a 95°C, em seguida esfriada a 20°C, após o que 10 vezes a quantidade molar, com base no composto de organomagnésio, de cloreto de hidrogênio foi passada dentro. Após 60 minutos, o produto de reação foi misturado com 3 mol de etanol por mol de magnésio, enquanto agitando continuamente. Esta mistura foi agitada por 0,5 h a 80°C e subsequente misturada com 7,2 mol de tetracloreto de titânio e 0,5 mol de ftalato de di-n-butila, em cada caso com base em 1 mol de magnésio. A mistura foi subsequente agitada por 1 hora a 100°C, o sólido obtido desta maneira foi filtrado e lavado diversas vezes com etilbenzeno.

O produto sólido obtido como descrito acima foi extraído por 3 horas a 125°C com uma concentração de 10% em volume de solução de tetracloreto de titânio em etilbenzeno. O produto sólido foi então separado do extraído por filtragem e lavado com n-heptano, até que somente 0,3% em peso de tetracloreto de titânio estivessem presentes nas lavagens.

O componente sólido contendo titânio a₁) continha
3,5% em peso de Ti
7,4% em peso de Mg
28,2% em peso de Cl.

Além do componente sólido contendo titânio a), foi feito uso de trietilalumínio e dimetoxiisobutylisopropilsilano como co-catalisadores, como nos ensinamentos da US-A 4.857.613 e US-A 5.288.824.

Exemplo 1

A polimerização foi realizada em um reator de fase gasosa misturado verticalmente, tendo uma capacidade utilizável de 800 l, equipado

com um agitador helicoidal não suportado. A potência extraída pelo agitador foi medida em KW. O reator continha um leito fixo agitado de polímero finamente dividido. A pressão do reator foi de 31,5 bar. Como catalisador, foi feito uso do componente sólido contendo titânio a). O catalisador foi
5 introduzido por medição junto com o propileno fresco adicionado para regular a pressão. A quantidade de catalisador introduzido com medição foi de modo que a produção média de 150 kg de polipropileno por hora fosse mantida. Além disso, 450 mmol/h de trietilalumínio (na forma de uma solução de heptano 1 molar) e 45 mmol/h de isobutylisopropildimetoxissilano
10 (na forma de uma solução de heptano 0,25 molar) foram introduzidos com medição dentro do reator. Hidrogênio foi introduzido com medição para regular a massa molar. A concentração de hidrogênio no gás de reação foi de 0,9% em volume e foi determinada por cromatografia gasosa.

O calor de reação gerado na polimerização foi removido por
15 esfriamento por evaporação. Para esta finalidade, uma corrente gasosa, compreendendo de 4 a 6 vezes a quantidade de gás reagido, foi circulada. O propileno vaporizado, após passar através da zona de reação, foi retirado no topo do reator, liberado de partículas de polímero arrastadas em um filtro para o gás circulado e condensado em um trocador de calor esfriado pela
20 água secundária. O gás circulado condensado foi bombeado de volta para dentro de reator a até 40°C. O hidrogênio que não foi condensado dentro do condensador foi extraído por meio de um ejetor e realimentado dentro da corrente de gás circulado líquida. A temperatura dentro do reator foi regulada por meio do fluxo de gás circulado e foi medida como descrito na EP
25 0.038.478. A temperatura do reator, determinada desta maneira, foi de 71,5°C. A diferença de temperatura máxima ($\Delta T_{\text{max-min}} = 0,8^{\circ}\text{C}$) dentro do leito de polímero foi determinada pela diferença entre os pontos de medição, medindo-se as mais elevadas e as mais baixas temperaturas. O pó de polímero foi gradualmente removido do reator por breve ventilação do reator

através de um tubo alcançando abaixo dentro dele. A frequência de descarga foi regulada por meio de uma medição de nível de enchimento radiométrica. A produtividade foi calculada pelo conteúdo de cloro do polímero, usando-se a seguinte fórmula: $P = \text{teor de Cl do catalisador} / \text{conteúdo de Cl do produto}$.

- 5 A morfologia do pó de polímero foi determinada por análise de peneiramento, o índice de fluxo em fusão (MFI) foi determinado a 230°C e 2,16 kg, de acordo com ISO 1133 e a viscosidade (η) foi determinada na decalina a 135°C de acordo com ISO 1628.

- 10 Os parâmetros do processo e propriedades de produto características são mostrados na Tabela 1.

Exemplo Comparativo A

A polimerização foi realizada no reator de fase gasosa de 800 l contínuo, empregando-se um processo similar ao do Exemplo 1. A pressão do reator era de 32 bar e a temperatura do reator era de 80°C.

- 15 A concentração de hidrogênio no gás de reação foi de 0,6% em volume e foi determinada por cromatografia gasosa.

Os parâmetros do processo e propriedades de produto características são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1

	Exemplo 1	Exemplo Comparativo A
Pressão do reator [bar]	31,5	32,0
Temperatura do reator [°C]	71,5	80,0
Acionamento do agitador [KW]	4,7	5,6
$\Delta T_{\text{max-min}}$ [°C]	0,8	2,7
H ₂ [% em volume]	0,9	0,6
MFI [g/10 min]	8,5	8,5
$[\eta]$ [dl/g]	2,09	2,11
Produtividade [g de PP/g de cat]	21500	18500
Morfologia do pó de polímero		
<0,125 mm [%]	2,3	6,1
0,125-0,25 mm [%]	7,1	5,8
0,25-0,5 mm [%]	16,5	13,8
0,5-1,0 mm [%]	29,9	41,2
1,0-2,0 mm [%]	43,8	32,4
>2,0 mm [%]	0,4	0,7

Exemplo 2

A polimerização no reator de fase gasosa de 800 l contínuo foi realizada usando-se um processo similar ao do Exemplo 1. A pressão do reator era de 30 bar e a temperatura do reator era de 70°C. A concentração de hidrogênio no gás de reação foi de 1,2% em volume e foi determinada por cromatografia gasosa. Além disso, 2,6% em volume de etileno foram introduzidos por medição dentro do reator e a concentração de etileno foi igualmente determinada por cromatografia gasosa. A análise de peneiramento horária das partículas de polímero descarregadas do copolímero de propileno-etileno formado indicou uma média de 8,3 g de partículas tendo um diâmetro maior do que 5 mm por 20 kg de pó de polímero. Após 100 horas de polimerização em fase gasosa estável, o reator foi ventilado. Exame visual do interior indicou não indicou grumos e depósitos no reator.

Os parâmetros do processo e as propriedades características do produto são mostrados na Tabela 2.

Exemplo comparativo B

A polimerização no reator de fase gasosa de 800 l contínuo foi realizada usando-se um processo similar ao do Exemplo 1. A pressão do reator era de 30 bar e a temperatura era de 70°C. A concentração de hidrogênio no gás de reação foi de 1,2% em volume e foi determinada por cromatografia gasosa. Além disso, 2,6% em volume de etileno foram introduzidos por medição dentro do reator e a concentração de etileno foi igualmente determinada por cromatografia gasosa. A análise de peneiramento horária das partículas de polímero descarregadas do copolímero de propileno-etileno formado indicou uma média de 8,3 g de partículas tendo um diâmetro maior do que 5 mm por 20 kg de pó de polímero. Após 100 horas de polimerização em fase gasosa estável, o reator foi ventilado. Exame visual do interior não indicou grumos e depósitos dentro do reator.

Os parâmetros do processo e as propriedades características

do produto são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2

	Exemplo 1	Exemplo Comparativo A
Pressão do reator [bar]	30	23,0
Temperatura do reator [°C]	70,0	80,0
Acionamento do agitador [KW]	1,2	0,8
$\Delta T_{\text{max-min}}$ [°C]	2,6	2,5
H ₂ [% em volume]	2,2	2,2
MFI [g/10 min]	3,5	3,5
[η] [dl/g]	2,79	2,75
Produtividade [g de PP/g de cat]	23000	17500
Morfologia do pó de polímero		
<0,125 mm [%]	0,3	6,1
0,125-0,25 mm [%]	1,3	5,8
0,25-0,5 mm [%]	4,1	13,8
0,5-1,0 mm [%]	16,8	41,2
1,0-2,0 mm [%]	53,2	32,4
>2,0 mm [%]	24,3	0,7
Número de partículas tendo um diâmetro de partícula > 5,0 mm em grama por 20kg de polímero	8,3	475,0

- Os diagramas de temperatura-pressão com as linhas de orvalho e linhas operacionais traçadas para os Exemplos 1 e 2 e Exemplos Comparativos A e B são mostrados nas duas Figuras 1 e 2 abaixo. Em cada caso, a pressão (p) é dada em bar e a temperatura (T) é dada em °C.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a polimerização de C₂-C₈-alqu-1-enos por meio de um sistema catalisador Ziegler-Natta, em que o sistema catalisador Ziegler-Natta compreende um componente sólido contendo titânio a) e
5 também co-catalisadores na forma de compostos de alumínio orgânicos b) e compostos doadores de elétrons c), ou o sistema catalisador Ziegler-Natta é baseado em compostos de metalloceno ou em complexos de metal ativos por polimerização, caracterizado pelo fato de que a polimerização é realizada pela fase gasosa em pelo menos uma zona de reação de 40 a 120°C e pressões
10 de 1 a 100 bar, em que a pressão e temperatura na zona de reação são estabelecidas de modo que um ponto operacional formado por estes parâmetros em um diagrama de pressão-temperatura é localizado em de 0,2 a 5,0 bar abaixo da linha de orvalho da respectiva mistura de reação, acima da qual a condensação do C₂-C₈-alqu-1-enos ocorre.
- 15 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ponto operacional formado pela pressão e temperatura no diagrama de pressão-temperatura é localizado de 0,5 a 2,5 bar abaixo da linha de orvalho da respectiva mistura de reação.
- 20 3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a zona de reação é um reator de leito fluidizado.
4. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a zona de reação é um reator de leito de pó agitado.
- 25 5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de ser usado para preparar homopolímeros de propileno.
6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de ser usado para preparar copolímeros de

propileno com quantidades subordinadas de outros C₂-C₈-alqu-1-enos.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a polimerização é realizada a de 40 a 100°C.

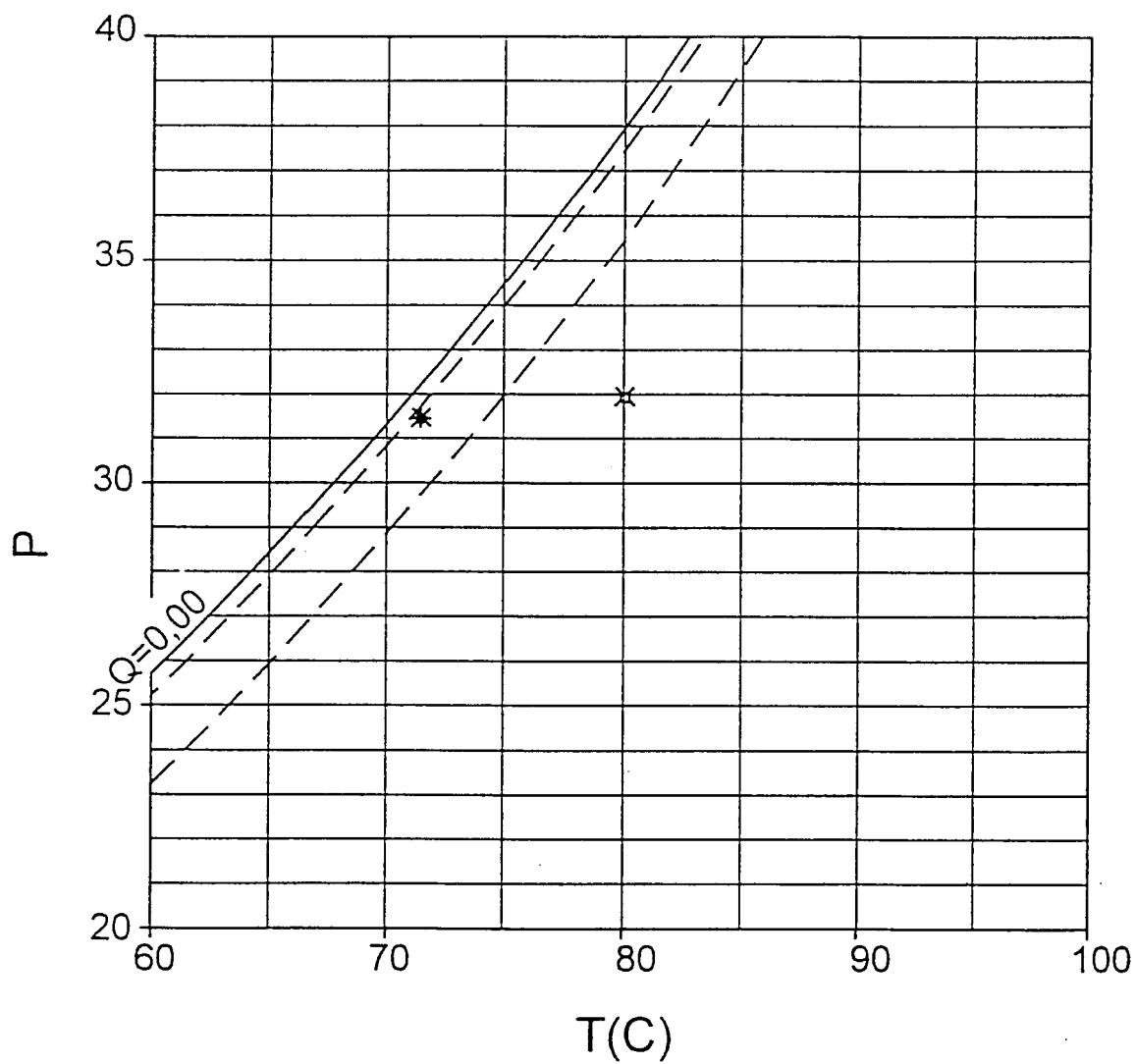
5 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a polimerização é realizada em pressões de 10 a 50 bar.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a massa molar dos polímeros C₂-C₈-alqu-1-enos formados é estabelecida por meio de hidrogênio como regulador.

10

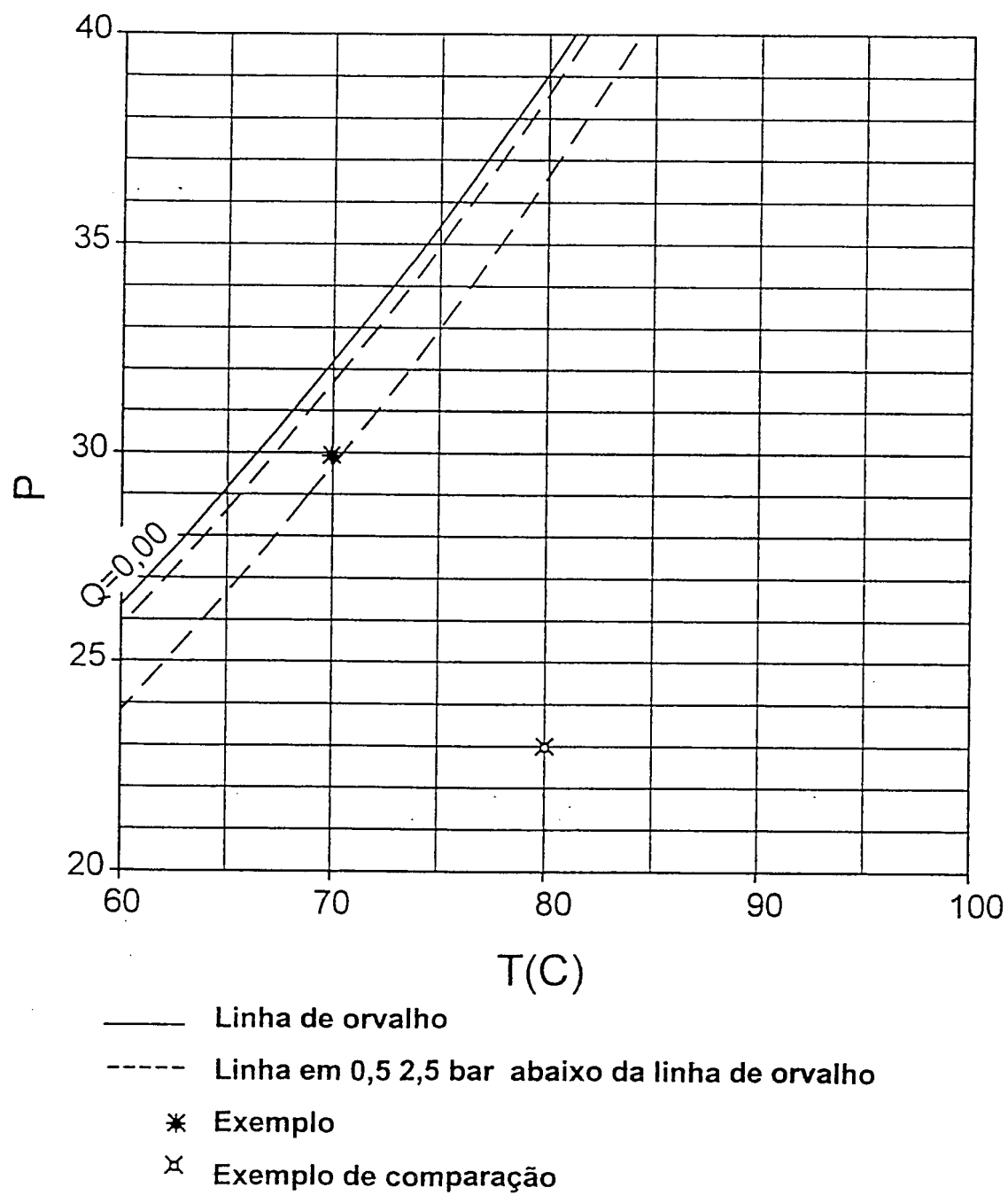
10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a polimerização dos C₂-C₈-alqu-1-enos é realizada em dois reatores conectados em série.

FIG.1



- Linha de orvalho
- Linha em 0,5 2,5 bar abaixo da linha de orvalho
- * Exemplo
- x Exemplo de comparação

FIG.2



RESUMO

“PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE C₂-C₈-ALQU-1-ENOS POR MEIO DE UM SISTEMA CATALISADOR ZIEGLER-NATTA”

Em um processo para a polimerização de C₂-C₈-alqu-1-enos, por meio de um sistema catalisador Ziegler-Natta, em que a polimerização é realizada pela fase gasosa em pelo menos uma zona de reação a de 40 a 120°C e pressões de 1 a 100 bar, a pressão e temperatura na zona de reação são estabelecidas de modo que um ponto operacional formado por estes parâmetros em um diagrama de pressão é localizado a de 0,2 a 5,0 bar abaixo da linha de orvalho da respectiva mistura de reação, acima da qual a condensação dos C₂-C₈-alqu-1-enos ocorre.