



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

(11) PI 0915034-0 B1



(22) Data do Depósito: 10/06/2009

(45) Data de Concessão: 18/06/2019

(54) Título: CATALISADORES ZIEGLER-NATTA DE ALTA ATIVIDADE, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE CATALISADORES E USO DOS MESMOS

(51) Int.Cl.: B01J 27/138.

(30) Prioridade Unionista: 11/06/2008 US 61/060,646.

(73) Titular(es): LUMMUS NOVOLEN TECHNOLOGY GMBH.

(72) Inventor(es): DOUGLAS D. KLENDWORTH; KENNETH W. JOHNSON; ANDREAS WINTER; FRANZ LANGHAUSER.

(86) Pedido PCT: PCT US2009046945 de 10/06/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/152268 de 17/12/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 10/12/2010

(57) Resumo: CATALISADORES ZIEGLER-NATTA DE ALTA ATIVIDADE, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE CATALISADORES E USO DOS MESMOS Trata-se de catalisadores Ziegler-Natta aperfeiçoados e métodos de fabricação do catalisador aperfeiçoado. O catalisador Ziegler-Natta é formado com o uso de um suporte $MgCl_2 \cdot xROH$ esférico, onde R é uma unidade de hidrocarboneto ramificada, cíclica ou linear com 1 a 10 átomos de carbono e onde ROH é um álcool ou uma mistura de ao menos dois álcoois diferentes e onde x tem uma faixa de cerca de 1,5 a 6,0, de preferência, cerca de 2,5 a 4, com mais preferência, cerca de 2,9 a 3,4, e com ainda mais preferência, 2,95 a 3,35. O catalisador Ziegler-Natta inclui um metal de transição do grupo 4 a 8 e um doador interno. O catalisador tem atividade aperfeiçoada nas reações de polimerização de olefina, assim como boa estereoregularidade e sensibilidade de hidrogênio.

**CATALISADORES ZIEGLER-NATTA DE ALTA ATIVIDADE, PROCESSO
PARA PRODUÇÃO DE CATALISADORES E USO DOS MESMOS**

Reivindicação de prioridade

[001] O presente pedido reivindica prioridade ao pedido provisório dos Estados Unidos número serial 61/060.646, depositado em 11 de junho de 2008, cujo conteúdo integral está aqui incorporado a título de referência.

Campo da invenção

[002] A presente invenção refere-se, em um aspecto, a um catalisador Ziegler-Natta aperfeiçoado. Em particular, a invenção se refere ao uso de tal catalisador na polimerização de olefinas para poliolefinas e, particularmente, a um método aperfeiçoado para a fabricação de um catalisador Ziegler-Natta.

Fundamentos da invenção

[003] Os catalisadores Ziegler-Natta são geralmente compostos de um material de suporte de catalisador, um componente de metal de transição e um ou mais ligantes que satisfazem a valência do metal. O componente de metal de transição consiste tipicamente em um metal de transição do grupo 4-8, com titânio, zircônio, cromo ou vanádio sendo comumente usados. O metal de transição é muitas vezes fornecido como um haleto de metal, tal como $TiCl_4$. Os catalisadores Ziegler-Natta são usados para promover de maneira eficaz a polimerização de alto rendimento de olefinas. Na polimerização de olefinas, o catalisador é usado em combinação com um co-catalisador de organoalumínio.

[004] Quando usado para catalisar a polimerização de propileno, pode ser usado um terceiro componente no

catalisador. O terceiro componente consiste em um doador de elétron usado para controlar a estereoregularidade do polímero. Pode ser incorporado no catalisador durante sua síntese (um doador interno) ou pode ser adicionado ao reator de polimerização durante a reação de polimerização (um doador externo). Em algumas reações, tanto um doador interno como um doador externo pode ser usado. Os, diéteres, succinatos, alcóxisilanos, ésteres aromáticos e aminas impedidas consistem em exemplos de compostos que podem ser usados na formação de polipropileno.

[005] Um material de suporte conhecido usado em alguns catalisadores Ziegler-Natta consiste em MgCl_2 . O material de MgCl_2 é às vezes complexado com etanol (EtOH). O EtOH reage com o haleto de metal de transição, tal como TiCl_4 , na preparação do catalisador.

[006] Os métodos de produção de complexos de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$, onde x é o número médio de moléculas de EtOH no material de suporte, são descritos em várias patentes. Por exemplo, a patente U.S. nº. 5.468.698, por Koskinen, descreve os métodos para a preparação de um material de suporte de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$. Um complexo de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ fundido ($x = 3,3$ a $5,5$) é aspergido em uma câmara aquecida para formar um material de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ particulado, no qual $x = 2,0$ a $3,2$. O Koskinen não descreve a composição de qualquer catalisador particular feito com o uso do material de suporte.

[007] Os catalisadores que utilizam os suportes de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ também são descritos. Por exemplo, a patente U.S. nº. 4.829.034, por Iiskolan, descreve um catalisador Ziegler-Natta e um método para a fabricação do catalisador,

com o uso de um suporte de $\text{MgCl}_{2-x}\text{EtOH}$, no qual x é cerca de 3. Em Iiskolan, o material de suporte é primeiro colocado em contato com um doador interno, tal como D-i-BP. O complexo de D-i-BP de suporte é, então, combinado com TiCl_4 para formar o catalisador.

[008] A patente dos Estados Unidos nº. 6.020.279, por Uwai, descreve um método para a fabricação de um catalisador Ziegler-Natta mediante a produção de um suporte de $\text{MgCl}_{2-x}\text{EtOH}$ em que $x = 1,5$ a $2,1$ e o suporte tem diâmetro de partícula médio de $91\ \mu\text{m}$. O suporte é combinado com um haleto de titânio, tal como TiCl_4 , e um doador de elétron por 10 minutos a 10 horas em 120°C a 135°C na presença de um solvente alifático.

[009] Embora uma variedade de catalisadores Ziegler-Natta tenha sido desenvolvida, devido á importância das polimerizações de olefina, permanece uma necessidade de se desenvolver catalisadores que têm atividade aperfeiçoada. O aperfeiçoamento da atividade do catalisador conduz a rendimentos maiores de produto e reduz a quantidade do catalisador exigida para a reação de polimerização da olefina, o qual reduz o custo de catalisador e a quantidade de impurezas de catalisador no polímero (teor de cinza reduzido), resultando em polímeros com um melhor perfil de desempenho.

[0010] Independente do método usado para produzir o suporte de MgCl_2 , ou até se um suporte for usado em um catalisador Ziegler-Natta tipicamente produzido, somente o método único de combinação dos três componentes essenciais do catalisador Ziegler-Natta, conforme mostrado nesta invenção irá produzir a atividade extraordinariamente alta,

a resposta de hidrogênio e a atividade de estereoregularidade encontradas na atual invenção.

Sumário da invenção

[0011] A presente invenção é direcionada a um catalisador Ziegler-Natta aperfeiçoado que é formado com o uso de um procedimento aperfeiçoado combinado com um suporte de $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$ esférico, onde R é uma unidade de hidrocarboneto ramificada, cíclica ou linear com 1 a 10 átomos de carbono e onde ROH é um álcool ou uma mistura de ao menos dois alcoóis diferentes, de preferência, onde o ROH é etanol ou uma mistura de etanol e um álcool superior com R sendo uma unidade de hidrocarboneto ramificada, cíclica ou linear com 3 a 10 átomos de carbono, de preferência, 4 a 10 átomos de carbono; e onde x tem uma faixa de cerca de 1,5 a 6,0, de preferência, cerca de 2,5 a 4, com mais preferência, cerca de 2,9 a 3,4 e, com ainda mais preferência, 2,95 a 3,35.

[0012] O catalisador inclui um metal de transição do grupo 4 a 8, tal como Ti, e um doador interno como diéteres, succinatos, ésteres aromáticos ou aminas impedidas, de preferência, dialquilftalatos semelhantes a di-isobutilftalato (D-i-BP) ou di-n-butilftalato (D-n-BP). O catalisador da presente invenção tem atividade aperfeiçoada nas reações de polimerização de olefina, assim como boa estereoregularidade e sensibilidade de hidrogênio.

[0013] A presente invenção também está direcionada a métodos de fabricação do catalisador Ziegler-Natta aperfeiçoado. Geralmente, o $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$ esférico ($x = 3,0 - 3,3$) é tratado com um haleto de metal de transição, tal como TiCl_4 , em uma baixa temperatura (-10°C a $+10^\circ\text{C}$). O

produto de reação é aquecido a aproximadamente 50°C e colocado em contato com o doador interno. O pré-catalisador resultante é aquecido a cerca de 105°C e mantido nesta temperatura por um período de tempo, de preferência, cerca de 1 a 2 horas. A mistura de reação é resfriada a temperatura ambiente e o catalisador sólido é extraído com um solvente orgânico / mistura de TiCl_4 em temperatura elevada. O catalisador é lavado com um solvente, tal como heptano, e seco a vácuo.

[0014] O catalisador aperfeiçoado da invenção pode ser usado para produzir polipropileno ou outras olefinas polimerizadas. Os catalisadores da invenção exibem atividade aperfeiçoada, enquanto que produz polímeros que têm boa estereoespecificidade e morfologia.

Breve descrição dos desenhos

[0015] A Figura 1 é um diagrama do equipamento usado para preparar os catalisadores de amostra da presente invenção através do estágio de pré-catalisador.

[0016] A Figura 2 é um diagrama do equipamento usado para extrair o catalisador ativado a partir da preparação de pré-catalisador.

[0017] A Figura 3 mostra micrografias de suportes $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$, a Figura 4 mostra micrografias de catalisadores inventivos e a Figura 5 mostra micrografias dos polímeros subsequentes, respectivamente. Estas micrografias mostram a esfericidade típica dos catalisadores e polímeros produzidos pelo processo desta invenção, exceto onde observado em contrário na tabela de resultados.

Descrição detalhada

[0018] A presente invenção é direcionada a um

catalisador Ziegler-Natta aperfeiçoado que é formado com o uso de um procedimento aperfeiçoado combinado com um suporte de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{ROH}$ esférico, onde R é uma unidade de hidrocarboneto ramificada, cíclica ou linear com 1 a 10 átomos de carbono e onde ROH é um álcool ou uma mistura de ao menos dois alcoóis diferentes, de preferência, onde o ROH é etanol ou uma mistura de etanol e um álcool superior, com R sendo uma unidade de hidrocarboneto ramificada, cíclica ou linear com 3 a 10 átomos de carbono, de preferência, 4 a 10 átomos de carbono; e onde x tem uma faixa de cerca de 1,5 a 6,0, de preferência, cerca de 2,5 a 4, com mais preferência, cerca de 2,9 a 3,4 e, com ainda mais preferência, 2,95 a 3,35.

[0019] Este material de suporte é aqui mencionado como o "suporte de MgCl_2 esférico". O suporte de MgCl_2 esférico pode ter qualquer tamanho de partícula desejado. Nas modalidades preferidas, o suporte de MgCl_2 esférico tem um tamanho de partícula médio (d_{50}) entre cerca de 10 microns a 200 microns, de preferência, 20 microns e 150 microns, e com mais preferência, entre 30 microns a 120 microns, e com ainda mais preferência, entre 40 microns a 90 microns. O suporte de MgCl_2 esférico pode ser produzido de acordo com o documento sob o nº. US 4.829.034, por Iiskolan e Koskinen, ou o documento sob o nº. US 5.905.050, por Koshinen, mediante o resfriamento por aspersão de um aduto de MgCl_2 -álcool fundido. As características físicas de três suportes sólidos preferidos são resumidas na tabela 1.

TABELA 1

Diâmetro (microns)	Mg %, em	EtOH %, em	Água %, em	Malvern (microns)	EtOH / MgCl_2
-----------------------	-------------	---------------	---------------	----------------------	---------------------------

	peso	peso	peso				
				D10	D50	D90	
40	9,9	57,6	0,3	27	42	57	3,1
60	9,8	58,8	0,2	47	66	88	3,1
90	9,7	59,4	0,3	67	97	134	3,2

[0020] O catalisador Ziegler-Natta da presente invenção inclui um metal de transição do grupo 4 a 8, de preferência, um metal de transição do grupo 4 a 6. Nas modalidades preferidas, o catalisador incorpora Ti, Zr, V ou Cr, e com a máxima preferência Ti. O metal de transição é tipicamente fornecido em uma forma halogenada, tal como, um cloreto, brometo ou iodeto. O cloreto de titânio é particularmente preferido.

[0021] O catalisador Ziegler-Natta da presente invenção é feito mediante o contato do suporte de $MgCl_2$ esférico com o componente de metal de transição em um reator em uma baixa temperatura, de preferência, $+10^\circ C$ ou menos, com agitação. O reator pode ser carregado com o suporte de $MgCl_2$ esférico e o componente de metal de transição em qualquer ordem, isto é, o suporte de $MgCl_2$ esférico pode ser adicionado primeiro e, então, o componente de metal de transição pode ser adicionado, ou vice e versa, mas a adição do suporte de $MgCl_2$ esférico ao componente de metal de transição é preferida. O componente de metal de transição pode ser diluído com um solvente orgânico alifático ou aromático, de preferência, um hidrocarboneto alifático, com a máxima preferência, um hidrocarboneto alifático linear semelhante a heptano ou uma mistura de hidrocarbonetos ramificados semelhante a Isopar-H. O suporte de $MgCl_2$ esférico é adicionado ao reator durante um

período de tempo, de preferência, entre cerca de 4 minutos a cerca de 300 minutos. A razão molar do Mg do suporte de MgCl_2 esférico para o metal de transição é entre 1:100 e 1:5, de preferência, entre 1:50 e 1:8, e com a máxima preferência, entre 1:25 e 1:9.

[0022] O produto de reação do suporte de MgCl_2 esférico e o componente de metal de transição é lentamente aquecido a uma temperatura predeterminada entre cerca de 30°C e 100°C . Em uma modalidade preferida, o reator é aquecido a uma temperatura entre cerca de 40°C e 90°C , durante um período de cerca de 2 horas. Um doador de elétron é adicionado ao reator quando o mesmo alcança a temperatura predeterminada. Este pré-catalisador é, então, adicionalmente aquecido a uma temperatura de ao menos 80°C , de preferência, entre 100°C e 125°C , com mais preferência, entre 100°C e 110°C e mantido nesta temperatura por um período de tempo predeterminado, de preferência, entre cerca de 10 minutos e duas horas. A mistura resultante é, então, resfriada a temperatura ambiente e filtrada para remover o componente sólido. O componente sólido é extraído em temperaturas elevadas com o uso de uma mistura de um solvente orgânico e o metal de transição. Prefere-se aplicar o método de extração Soxhlet. O solvente orgânico pode consistir em um hidrocarboneto alifático ou aromático, de preferência, um hidrocarboneto aromático, e com a máxima preferência, etilbenzeno, o qual tem o mesmo ponto de ebulição de 136°C que o TiCl_4 , o qual garante uma razão constante entre TiCl_4 e o solvente orgânico na fase gasosa e na zona de extração.

[0023] Em uma modalidade da atual invenção, o

procedimento para fazer o catalisador Ziegler-Natta consiste em:

a) Reagir $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$ com TiCl_4 puro a -30°C a $+40^\circ\text{C}$, com mais preferência, a -20°C a $+20^\circ\text{C}$, com ainda mais preferência, entre -10°C e $+10^\circ\text{C}$, mediante a adição lenta do TiCl_4 ao $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$ / suspensão de solvente orgânico, enquanto que fornece agitação constante.

b) Aumentar a temperatura da mistura de reação acima a entre cerca de 30°C e 100°C , de preferência, entre cerca de 40°C e 90°C , seguido pela adição de um doador de elétron interno e continuando a aquecer a mistura a ao menos 80°C , por cerca de 1 a 2 horas.

c) Filtrar a mistura de reação em temperatura ambiente para se obter o pré-catalisador sólido.

d) Extrair o pré-catalisador com o uso do método de extração Soxhlet empregando TiCl_4 e etilbenzeno (em uma razão de volume de cerca de 30:70, de preferência, 20:80, com a máxima preferência, 10:90) por 1 a 5 horas, de preferência, 1 a 4 horas, com a máxima preferência, 1 a 3 horas em uma temperatura de ao menos 100°C , de preferência, 100°C a 135°C , com a máxima preferência, 120°C a 130°C .

e) resfriar o catalisador a temperatura ambiente (20°C), lavar várias vezes com um hidrocarboneto semelhante a pentano, hexano ou heptano, e, então, secar sob vácuo e/ou temperatura elevada de 30°C a 100°C , de preferência, 40°C a 90°C , com a máxima preferência, 50°C a 80°C .

[0024] Em uma segunda modalidade da invenção, o método compreende:

a) preparar uma parte resfriada de TiCl_4 puro ou de TiCl_4 diluído com um hidrocarboneto não-aromático.

b) reagir o TiCl_4 puro ou diluído a -30°C a $+40^\circ\text{C}$, com mais preferência, a -20°C a $+20^\circ\text{C}$, com a máxima preferência, entre -10°C e $+10^\circ\text{C}$, mediante a adição lenta das partículas esféricas pré-formadas de $\text{MgCl}_{2-x}\text{ROH}$, enquanto que fornece agitação constante.

c) aumentar a temperatura da mistura de reação a cerca de 30 a 100°C , de preferência, a cerca de 40 a 90°C , seguido pela adição de um doador de elétron interno e continuando a aquecer a mistura a ao menos 80°C .

d) filtrar a mistura de reação em temperatura ambiente.

e) Extrair o pré-catalisador com o uso do método de extração Soxhlet, que emprega TiCl_4 e etilbenzeno (em uma razão de volume de cerca de 30:70, de preferência, 20:80, com a máxima preferência, 10:90) por 1 a 5 horas, de preferência, 1 a 4 horas, com a máxima preferência, 1 a 3 horas em uma temperatura de ao menos 100°C , de preferência, 100 a 135°C , com a máxima preferência, 120 a 130°C .

f) Resfriar o catalisador a temperatura ambiente (20°C), lavar várias vezes com um hidrocarboneto, semelhante a pentano, hexano ou heptano, e, então, secar sob vácuo e/ou temperatura elevada de 30 a 100°C , de preferência, 40 a 90°C , com a máxima preferência, 50 a 80°C .

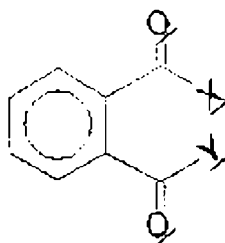
[0025] O método de extração Soxhlet é geralmente bem conhecido na técnica. Neste caso, os inventores pegaram o pré-catalisador e o coloram em um frita de vidro porosa. Este foi introduzido na câmara principal do extrator Soxhlet. O extrator Soxhlet é colocado em um frasco que contém o solvente de extração, neste caso, o TiCl_4 e

etilbenzeno. O Soxhlet é, então, equipado com um condensador. O solvente é aquecido ao refluxo. O vapor de solvente se move para cima em um braço de destilação, e afluí à câmara que aloja a frita de sólido. O condensador assegura que qualquer vapor de solvente resfrie e flua de volta para a câmara revestida de vidro que aloja o material sólido que é mantido a cerca de 100°C a 135°C, com a máxima preferência, 120 a 130°C. A câmara que contém o pré-catalisador é preenchida lentamente com o solvente aquecido. Quaisquer contaminantes no pré-catalisador irão, então, dissolver no solvente aquecido e gotejar de volta para a câmara de aquecimento, deixando para trás o catalisador. Outros métodos menos preferidos para extrair os contaminantes a partir do pré-catalisador incluem, mas não se limitam a, etapas de lavagem com uma mistura de um solvente orgânico e TiCl_4 a uma temperatura de ao menos 100°C, de preferência, 100 a 135°C, com a máxima preferência, 120 a 130°C. O solvente orgânico pode consistir em um hidrocarboneto alifático ou aromáticos, de preferência, um hidrocarboneto aromático, e com a máxima preferência, etilbenzeno. Embora este relatório descritivo se dirija somente ao método de extração Soxhlet, os inventores observam que a atual invenção é válida com qualquer método de extração que utiliza um solvente orgânico e um metal de transição em solução.

[0026] O suporte de $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$ esférico é melhor definido, onde R é um ou mais dentre os seguintes (desde que os moles totais resultem no "x"): uma unidade de hidrocarboneto ramificada, cíclica ou linear com 1 a 10 átomos de carbono e onde ROH é um álcool ou uma mistura de

ao menos dois alcoóis diferentes, de preferência, onde o ROH é etanol ou uma mistura de etanol e um álcool superior, sendo que R é uma unidade de hidrocarboneto ramificada, cíclica ou linear com 3 a 10 átomos de carbono semelhante a propanol, butanol, hexanol, heptanol ou octanol, de preferência, 4 a 10 átomos de carbono semelhante a butanol, hexanol, heptanol ou octanol; e onde x tem uma faixa de cerca de 1,5 a 6,0, de preferência, cerca de 2,5 a 4, com mais preferência, cerca de 2,9 a 3,4 e, com ainda mais preferência, 2,95 a 3,35. Se ROH for uma mistura de etanol e um álcool superior, a razão molar de etanol:álcool superior é de ao menos 80:20, de preferência, 90:10, com a máxima preferência, 95:5.

[0027] Os doadores de elétron internos mencionados no procedimento consistem tipicamente em uma base Lewis. Os doadores de elétron adequados incluem diésteres, diéteres e succinatos. Os compostos preferidos de doador interno incluíram derivados de ácido carboxílico e, em particular, derivados de ácido ftálico que têm a fórmula geral:



em que cada X e Y representa um átomo de bromo ou cloro ou um grupo alcóxi C1-C10 ou X e Y, empregados em conjunto, representam um átomo de oxigênio que forma uma função de anidrido. Os compostos de doador de elétron interno particularmente preferidos consistem em ésteres ftálicos da fórmula (I), em que cada X e Y consiste em um

grupo alcóxi C1-C8, tal como, um grupo metóxi, etóxi, n-propiloxi, isopropiloxi, n-butiloxi, sec-butiloxi ou terc-butiloxi. Os exemplos de ésteres ftálicos preferidos incluem dietil ftalato, di-n-butil ftalato, di-isobutil ftalato, di-n-pentil ftalato, di-n-hexil ftalato, (n-propil)(n-heptil)ftalato, (i-propil)(n-heptil)ftalato, di-n-heptil ftalato, di-n-octil ftalato, di-nonil ftalato, di-i-nonil ftalato ou di-2-etilhexil ftalato.

[0028] Os exemplos adicionais de compostos preferidos de doador de elétron interno incluem diésteres de 3 ou 4 membros, ácidos 1,2-dicarboxílicos de cicloalcanos opcionalmente substituídos, assim como, monoésteres de ácidos benzofenona 2-carboxílicos substituídos ou ácidos benzofenona 3-carboxílicos substituídos. Como compostos de hidróxi na reação de esterificação para a síntese destes ésteres são usados alcanóis, tais como cicloalcanóis C1-C15 ou C5-C7, tais alcanóis podem ser opcionalmente substituídos com um ou mais grupos alquil C1-C8, assim como, fenóis C1-C10.

[0029] Um grupo adicional de compostos de doador interno adequados consistem nos diéteres (alquil C1-C10)-1,3-propano não-substituídos e substituídos e derivados do grupo de succinatos.

[0030] Prefere-se que o doador de elétron seja um diéster, tal como, di-isobutilftalato (D-i-BP), di-n-butilftalato (D-n-BP), (n-propil)(n-heptil)ftalato, (isopropil)(n-heptil)ftalato, di-isooctilftalato, di-2-etil,hexilftalato e di-isononilftalato.

[0031] Além disso, as misturas de dois ou mais compostos de doador de elétron interno podem ser usadas na

preparação do componente catalítico sólido da invenção.

[0032] Quando usado na preparação do componente sólido particulado, o composto de doador de elétron interno é usado, em geral, em uma quantidade a partir de cerca de 0,01 a cerca de 2 moles, de preferência, a partir de cerca de 0,04 a cerca de 0,6 moles, com mais preferência, a partir de cerca de 0,05 a cerca de 0,2 moles para cada mol do composto de haleto de magnésio.

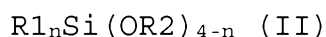
O SISTEMA CATALÍTICO:

[0033] Os sistemas catalíticos da invenção em adição ao componente catalítico sólido compreendem adicionalmente ao menos um composto de alumínio como co-catalisador. Em adição ao(s) composto(s) de alumínio, o sistema catalítico da invenção compreende, de preferência, ao menos um composto de doador de elétron externo.

[0034] Os exemplos de compostos de alumínio adequados incluem trialquilas de alumínio e derivados das mesmas, em que um grupo alquil é substituído por um grupo alcóxi ou um átomo de halogênio, por exemplo, átomo de bromo ou cloro. Os grupos alquil podem ser os mesmos ou diferentes. Os grupos alquil podem consistir em grupos alquil de cadeia linear ou ramificada. Os compostos de trialquilalumínio preferidos são aqueles em que cada um dos grupos alquil tem 1 a 8 átomos de carbono, tal como, trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-isobutilalumínio, trioctilalumínio ou metildietilalumínio.

[0035] Os exemplos de compostos de doador de elétron externo que podem ser usados no sistema catalítico da invenção incluem ácidos carboxílicos mono- e polifuncionais, anidridos carboxílicos e ésteres

carboxílicos, e cetonas, éteres, alcoóis, lactonas, assim como compostos de silício e fósforo orgânicos. Além disso, uma mistura de dois ou mais compostos de doador de elétron externo pode ser usada. O composto doador de elétron externo e o composto doador de elétron interno usado na preparação do componente de catalisador sólido a) podem consistir no mesmo ou diferente. Os compostos de doador de elétron externo preferidos consistem nos compostos de organosilício da fórmula geral (II)



em que cada um dos R₁'s, o qual pode ser o mesmo ou diferente, representa um grupo alquil C₁-C₂₀, um grupo alquil cíclico de 5 a 7 membros opcionalmente substituído com alquil C₁-C₁₀, um grupo aril C₆-C₁₈ ou um grupo alquil C₁-C₁₀-aryl C₆-C₁₈, um R₂ pode ser o mesmo ou diferente e é um grupo alquil C₁-C₂₀ e n é o número inteiro 1, 2 ou 3.

[0036] Os compostos preferidos da fórmula (II) consistem em diisopropildimetóxisilano, isobutilisopropildimetóxisilano, diisobutildimetóxisilano, diciclopentildimetóxisilano, ciclohexilmetildimetóxisilano, diciclohexildimetóxisilano, isopropil-terc-butilidimetóxisilano, isopropil-sec-butilidimetóxisilano e isobutil-sec-butilidimetóxisilano.

Preparação do sistema catalítico

[0037] Para preparar o sistema catalítico da invenção, o composto de alumínio como co-catalisador e o composto de doador de elétron externo podem ser colocados em contato com o componente catalítico sólido de forma separada em qualquer ordem ou misturados em conjunto, normalmente, a uma temperatura na faixa a partir de cerca de 0°C a 200°C, de

preferência, a partir de cerca de 20°C a cerca de 90°C e uma pressão a partir de cerca de 100 a cerca de 10.000 kPa, em particular, a partir de cerca de 100 a cerca de 4.000 kPa.

[0038] Prefere-se que o co-catalisador de composto de alumínio seja adicionado em uma quantidade de modo que uma razão atômica do composto de alumínio para o metal de transição do componente catalítico sólido é a partir de cerca de 10:1 a cerca de 800:1, em particular, a partir de cerca de 20:1 a cerca de 200:1.

[0039] Os sistemas catalíticos da invenção podem ser vantajosamente usados na polimerização de alc-1-enos. Os alc-1-enos adequados incluem alcenos C2-C10 lineares ou ramificados, em particular, alc-1-enos C2-C10 lineares, tais como etileno, propileno, but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, hept-1-eno, oct-1-eno non-1-eno, dec-1-eno ou 4-metilpent-1-eno. As misturas destes alc-1-enos também podem ser polimerizadas.

[0040] Os sistemas catalíticos da invenção que compreendem os componentes catalíticos sólidos e como co-catalisador um composto de alumínio ou um composto de alumínio e um composto de doador de elétron externo consistem em excelentes sistemas catalíticos para o uso na produção de polímeros de propileno, tanto homo polímeros de propileno como co-polímeros de propileno e um ou mais alc-1-enos adicionais que têm até 10 átomos de carbono. O termo co-polímeros, para uso na presente invenção, também se refere a copolímeros em que o alc-1-eno adicional que tem até 10 átomos de carbono é incorporado de maneira aleatória. Nestes co-polímeros, em geral, o teor de co-

monômero é menor que cerca de 15%, em peso. Os copolímeros também podem ser na forma dos chamados copolímeros de impacto ou bloco, os quais compreendem, em geral, ao menos uma matriz de um homo polímero de propileno ou co-polímero aleatório de propileno que contém menos que 15%, em peso, de um alc-1-eno adicional que tem até 10 átomos de carbono e uma fase flexível de um co-polímero de propileno (fase de borracha) que contém 15% a 80%, em peso, de alc-1-enos adicionais que têm até 10 átomos de carbono. Além disso, as misturas de co-monômeros são consideradas, resultando, por exemplo, em ter-polímeros de propileno.

Polimerização

[0041] A produção dos polímeros de propileno pode ser realizada em qualquer reator comum adequado para a polimerização de alc-1-enos, periodicamente ou, de preferência, de maneira contínua, isto é, em solução, conforme a polimerização de suspensão que inclui a polimerização por volume no monômero líquido ou como polimerização de fase gasosa. Os exemplos de reatores adequados incluem os reatores agitados continuamente operados, reatores de ciclo, reatores de leito fluidizado, ou reatores de leito de pó agitados horizontais ou verticais. Deve-se compreender que a polimerização pode ser realizada em uma série de reatores consecutivamente acoplados. O tempo de reação depende das condições de reação escolhidas. Em geral, o tempo de reação é a partir de cerca de 0,2 a cerca de 20 horas, usualmente a partir de cerca de 0,5 a cerca de 10 horas, com a máxima preferência, entre 0,5 e 2 horas.

[0042] Em geral, a polimerização é realizada em uma

temperatura na faixa a partir de cerca de 20°C a cerca de 150°C, de preferência, a partir de cerca de 50°C a cerca de 120°C, e com mais preferência, a partir de cerca de 60°C a cerca de 95°C, e uma pressão na faixa a partir de cerca de 100 a 10.000 kPa, de preferência, a partir de cerca de 1.500 a cerca de 5.000 kPa, e com mais preferência, a partir de cerca de 2.000 a cerca de 4.500 bar.

[0043] O peso molecular dos polímeros resultantes pode ser controlado e ajustado sobre uma ampla gama mediante a adução de agentes de terminação ou transferência de cadeia de polímero, conforme comumente usados na técnica de polimerização, tal como, hidrogênio. Adicionalmente, um solvente inerte, tal como, tolueno ou hexano, ou um gás inerte, tal como nitrogênio ou argônio, e menores quantidades de um polímero em pó, por exemplo, pó de polipropileno pode ser adicionado.

[0044] Os pesos moleculares médios (peso) dos polímeros de propileno produzidos com o uso do sistema catalítico da invenção se situam, em geral, na faixa a partir de cerca de 10.000 a 2.000.000 g/mol e as índices de fluidez se situam na faixa a partir de cerca de 0,01 a 2.000 g/10 min., de preferência, a partir de cerca de 0,1 a 100 g/10 min. O índice de fluidez corresponde à quantidade que é comprimida dentro de 10 minutos a partir de um instrumento de teste, de acordo com o ISO 1133, em uma temperatura de 230 °C e sob uma carga de 2,16 kg. Determinadas aplicações poderiam exigir diferentes pesos moleculares dos mencionados acima e são considerados como incluídos no escopo da invenção.

[0045] Os sistemas catalíticos da invenção possibilitam polimerizar os alc-1-enos produzindo polímeros com uma boa

morfologia e uma alta densidade aparente, quando comparado com a os sistemas catalíticos da técnica anterior. Adicionalmente, os sistemas catalíticos da invenção mostram um aumento dramático de produtividade.

[0046] Devido a suas boas propriedades mecânicas, os polímeros obteníveis com o uso do sistema catalítico que compreende o sólido de componente catalítico da invenção e, em particular, o homo polímeros de propileno ou os co-polímeros de propileno com um ou mais alc-1-enos adicionais que têm até 10 átomos de C, podem ser vantajosamente usados para a produção de películas, fibras ou moldes e, em particular, para a produção de películas.

[0047] Os componentes catalíticos sólidos, os sistemas catalíticos e polímeros obtidos nos exemplos abaixo foram caracterizados mediante a realização dos seguintes testes.

Seção experimental:

Síntese de catalisador

[0048] Várias amostras de catalisadores da presente invenção foram produzidas e testadas para demonstrar a atividade aperfeiçoada e para determinar as características físicas de modalidades exemplificadoras do catalisador. A seguinte descrição das modalidades exemplificadoras não se destina a limitar de forma alguma o escopo da invenção.

[0049] A Figura 1 mostra o equipamento usado para produzir o pré-catalisador. O vaso do reator (10) inclui uma câmara de reação (12) e uma camisa (14). A camisa inclui uma porta de entrada (16) e uma porta de saída (18). Para manter a temperatura selecionada na câmara de reação, o fluido na temperatura desejada é bombeado na camisa através da porta de entrada, flui em torno da câmara de

reação e sai através da porta de saída. Um motor (20) aciona um agitador (22) dentro da câmara de reação (12). Um condensador de refluxo (24) é dotado de uma fonte de purga de nitrogênio (26). Uma porta de descarga (28) é fornecida para remover o produto de reação a partir da câmara de reação. Uma porta de adição (30) com uma tampa (32) é fornecida para permitir que os componentes sejam adicionados à câmara de reação.

[0050] A seguir é descrito o procedimento geral usado para produzir os catalisadores descritos abaixo. Um ou mais parâmetros foram variados para cada preparação de catalisador, conforme descrito abaixo. O procedimento descrito foi usado para criar amostras exemplificadoras do catalisador da presente invenção e não se destina a limitar o escopo da invenção. Os catalisadores foram feitos com o uso do suporte de quarenta microns, o suporte de sessenta microns e o suporte de noventa microns de $\text{MgCl}_2\text{xEtOH}$ (vide coluna 2 da tabela 2 para o suporte particular usado em um procedimento particular). Exceto onde observado em contrário, o x de "xEtOH" para o 90 microns é de 3,2 e para o 60 e 40 microns é de 3,1 (vide tabela 1). Os suportes esféricos foram obtidos a partir de um fornecedor comercial, mas também poderiam ser feitos conforme detalhado na seção antecedente.

[0051] Para cada preparação de catalisador, o suporte de MgCl_2 esférico (transformado em pasta fluida em etilbenzeno ou isopar-H, conforme observado na tabela 2) ou, para a modalidade alternativa, o TiCl_4 foi inicialmente carregado no reator de vidro com camisa (10). A razão molar de Ti/Mg usada em cada um dos procedimentos do catalisador

é fornecida na coluna 3 da tabela 2. A razão molar de Ti/Mg é, de preferência, entre 1:100 e 1:5, de preferência, entre 1:50 e 1:8, e com a máxima preferência, entre 1:25 e 1:9.

[0052] Embora as quantidades reais das cargas iniciais variem ligeiramente para cada procedimento de preparação de catalisador, em geral, a carga inicial teve como base o uso de aproximadamente 10g de $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ (equivalente a 4g de MgCl_2). A razão molar do D-n-BP (di-n-butil ftalato) ou D-i-BP (di-i-butil ftalato) para o Mg é encontrada na coluna 8 da tabela 2. A razão molar de DBP/Mg é, de preferência, 0,05 a 3,0, com mais preferência, 0,1 a 0,2, e com ainda mais preferência, entre cerca de 0,12 a cerca de 0,15. A temperatura da camisa foi reduzida a condições sub-ambientes, as quais seriam de aproximadamente $+10^\circ\text{C}$, exceto onde observado em contrário na coluna 5 da tabela 2.

[0053] O $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EtOH}$ e o TiCl_4 foram, então, combinados. A ordem da combinação é encontrada na tabela 2, colunas 4 e 5. O componente relacionado na coluna 4 consiste no primeiro componente do procedimento, isto é, o componente colocado no reator de vidro com camisa. Por razões de segurança, o TiCl_4 puro não foi adicionado ao MgCl_2 sólido; em vez disso, o MgCl_2 foi transformado em massa fluida em um solvente inerte, por exemplo, heptano ou isopar-H e, então, adicionado. O meio de pasta fluida (quando usado) também é mostrado na coluna 4. O componente na coluna 5 mostra o componente adicionado e a quantidade de tempo para adicionar o componente. Se uma temperatura surgir em qualquer uma das colunas, esta consiste na temperatura desta solução no momento da adição. A temperatura do 1º componente no reator de vidro com camisa

foi sempre de 0°C, exceto onde observado em contrário na coluna 4. A temperatura do segundo componente (o componente adicionado) ficou sempre em temperatura ambiente, exceto onde observado em contrário na coluna 5.

[0054] A adição foi executada lentamente para permitir que a mistura reagisse, usualmente durante um período a partir de cerca de 5 segundos até cerca de 300 minutos, com mais preferência, a partir de cerca de 10 segundos a cerca de 90 minutos, com ainda mais preferência, a partir de cerca de 9 minutos a cerca de 45 minutos. O tempo de reação antes do aquecimento é observado na coluna 5. Por exemplo, no procedimento do catalisador 56, o TiCl_4 líquido a 22°C é adicionado ao complexo de $\text{MgCl}_2\text{-XEtOH}$ suspenso em etilbenzeno, o qual estava em uma temperatura de 0°C, durante um período de vinte minutos. Como outro exemplo no procedimento do catalisador 58, o $\text{MgCl}_2\text{-XEtOH}$ suspenso em etilbenzeno e resfriado a 0°C foi adicionado durante 10 segundos ao TiCl_4 líquido que estava na temperatura 0°C.

[0055] O segundo componente, isto é, o TiCl_4 ao MgCl_2 ou vice e versa, foi, então, adicionado sob uma purga de nitrogênio. Após deixar poucos minutos o suporte de TiCl_4 e MgCl_2 reagir, o qual é observado como o "tempo de adição" na coluna 5, a temperatura foi aumentada em aproximadamente 1°C por minuto até 50°C. Em 50°C, o di-n-butilftalato (D-n-BP) ou di-isobutilftalato (D-i-BP), conforme observado na coluna 8, foi adicionado. A solução combinada foi mantida a 50°C pelo tempo de retenção observado na coluna 7. A temperatura da camisa foi, então, aumentada a aproximadamente 105°C e mantida por aproximadamente de cerca de 1 a 2 horas, sendo que o tempo real é observado na

coluna 9.

[0056] Após 2 horas em 105°C, os conteúdos do reator foram transferidos para um dispositivo de extração Soxhlet, filtrados enquanto ainda quentes e, então, lavados com heptano. Conforme mostrado na Figura 2, o extrator Soxhlet é usado para ativar o catalisador. O dispositivo de extração inclui um primeiro vaso (40) com uma câmara principal (42) e uma camisa (44). A camisa inclui uma porta de entrada (46) e uma porta de saída (48). Para manter a temperatura selecionada na câmara principal, o fluido na temperatura desejada é bombeado na camisa através da porta de entrada, flui em torno da câmara de reação e sai através da porta de saída. Um motor (50) aciona um agitador (52) dentro da câmara principal (42). Um condensador de refluxo (54) é dotado de uma fonte de purga de nitrogênio (56). Uma porta de descarga (58) é fornecida para permitir que os fluidos sejam removidos a partir da câmara principal. Uma porta de adição (60) com uma tampa (62) é fornecida para permitir que o produto de reação de pré-catalisador seja adicionado à câmara de reação.

[0057] Um filtro (72) é fornecido no fundo da câmara principal para reter o material de pré-catalisador sólido. Uma porta (64) é fornecida no fundo da câmara de reação (42) a qual fornece uma trajetória de fluxo a um vaso de extração (66). Um tampão (68) é fornecido para controlar o fluxo a partir da câmara de reação ao vaso de extração. O vaso de extração se encontra dentro de uma manta de aquecimento (70) que é usada para aquecer o solvente (74) no vaso de extração até o refluxo. O vapor de solvente se move através de uma linha de destilação (76) na câmara

principal (42). À medida que o solvente aquecido preenche a câmara principal (42), a porta (64) é aberta para permitir que solvente que contém o catalisador evacue de volta para o vaso de extração. Cada um dos pré-catalisadores foi extraído por Soxhlet a 125°C por 2 horas, com uma mistura de 90/10 de volume de etilbenzeno e TiCl_4 . Após a extração, o catalisador foi lavado com heptano e seco a vácuo.

[0058] Quaisquer alterações a partir do procedimento acima são observadas conforme exposto a seguir:

[0059] Catalisador 63: O D-n-BP foi adicionado a 85°C em vez de 50°C.

[0060] Catalisador 101: Uma porção do EtOH foi primeiro removida a partir do suporte de MgCl_2 mediante a secagem a vácuo do suporte a 55°C. Uma amostra do suporte, isto é, 0,5 gramas, foi submetida à análise TGA, a qual indica que 2,84 equivalentes de EtOH permaneceram no suporte (= MgCl_2 -2,84 EtOH).

[0061] Catalisador 105: O suporte de MgCl_2 foi desalcoolizado da mesma maneira que o catalisador 101 e foi adicionalmente desalcoolizado mediante o aumento da temperatura do banho de óleo para 70°C e a colocação da amostra em um vácuo. O teor de álcool residual, antes da reação com TiCl_4 , foi reduzido a 2,4 equivalentes (= MgCl_2 -2,4 EtOH).

[0062] Catalisador 107: O suporte de MgCl_2 foi desalcoolizado da mesma maneira que o catalisador 105.

[0063] Catalisador 116: Em vez de remover termicamente o EtOH a partir do catalisador de MgCl_2 , uma porção do EtOH foi removida por meio da reação com SiCl_4 . Presumindo que 1 equivalente de EtOH foi removido para cada equivalente de

SiCl_4 , SiCl_4 suficiente foi adicionado para reduzir o teor de EtOH a partir de 3,1 a 2,6 equivalentes ($= \text{MgCl}_2$ -2,6 EtOH). Após a adição do SiCl_4 a 0°C , a mistura de reação foi aquecida lentamente a 50°C . Entre 25°C e 50°C , o meio de reação modificado a partir de um sólido bem suspenso, que surgiu como um líquido leitoso, a um sólido agitado que não foi suspenso. Uma amostra foi extraída para fotomicrografias, as quais revelaram que as esferas de suporte de MgCl_2 foram fundidas em agrupamentos "semelhantes à uva". Após resfriar até temperatura ambiente, o líquido foi decantado, o sólido lavado com heptano e transformado novamente em pasta fluida em isopar-H e resfriado a 0°C antes da adição de TiCl_4 , o qual também foi resfriado a 0°C . Após a adição de TiCl_4 , a mistura de reação foi deixada assentar durante o fim de semana em temperatura ambiente.

[0064] Catalisador 127: MgCl_2 -3,1EtOH (10,26 g) foi suspenso em isopar-H (200 ml) e resfriado a -3°C . O TiCl_4 (50 ml) foi diluído com 150 ml de isopar-H e, então, resfriado a $\sim 0^\circ\text{C}$ com gelo. O TiCl_4 foi lentamente adicionado durante 44 minutos ao MgCl_2 . Após a adição completa do TiCl_4 , a temperatura foi mantida constante por 10 minutos e, então, lentamente aumentada a 50°C , durante 100 minutos. Um DBP a 50°C foi lentamente adicionado. A solução foi, então, deixada resfriar a temperatura ambiente e a preparação foi suspensa de um dia para o outro. No dia seguinte, a temperatura foi aumentada para 50°C , mantida por 120 minutos e, então, aumentada para 105°C e mantida por 90 minutos. O "pré-catalisador" foi subsequente transferido para o vaso de ativação e extraído por Soxhlet

como usual. O catalisador foi testado duas vezes sob condições de polimerização por volume e rendeu atividade muito insatisfatória. Parece que a descontinuidade da preparação de um dia para o outro, após adição do DBP é muito prejudicial para o desempenho do catalisador.

[0065] Catalisador 137: O procedimento usado para a preparação do catalisador 127 foi repetido, no entanto, em vez de interromper a preparação durante a noite após a adição de DBP, a mistura de reação foi deixada assentar de um dia para o outro depois da adição de TiCl_4 em condições ambiente. No dia seguinte, a mistura de reação foi aquecida a 50°C e D-n-BP foi adicionado. O restante da preparação do catalisador foi o mesmo conforme descrito para o catalisador 127.

[0066] Os catalisadores 20, 103 e 10740 foram feitos com o uso de um $\text{MgCl}_2\text{-3,1EtOH}$ de 40 microns como o suporte de MgCl_2 esférico.

[0067] Catalisador 20: O mesmo procedimento empregado com o catalisador 78 (o qual seguiu o procedimento padrão descrito acima), exceto pelo fato de que o catalisador 20 utilizou um suporte de $\text{MgCl}_2\text{-3,1EtOH}$ de 40 microns e o catalisador 78 utilizou um suporte de $\text{MgCl}_2\text{-3,2EtOH}$ de 90 microns. O $\text{MgCl}_2\text{-3,1 EtOH}$ foi adicionado lentamente ao TiCl_4 resfriado. A morfologia do catalisador pareceu ser muito boa, mas a atividade, embora boa, foi ligeiramente menor do que observado com os catalisadores similares feitos sobre os suportes de 60 e 90 microns. O catalisador tem a cor verde amarelada pálida.

[0068] Catalisador 103: Nesta preparação, o objetivo foi adicionar $\text{MgCl}_2\text{x3,1EtOH}$ de 40-microns/ Isopar H ao

TiCl₄ resfriado de um modo controlado e minimizar a quantidade de Isopar H que é usada. Vinte gramas de MgCl₂-3,1EtOH de 40 microns foram combinadas com 23 ml de Isopar H. A pasta fluida ficou espessa demais, então, 27 ml adicionais de Isopar H foram adicionados. A pasta fluida pareceu, então, ser espessa ainda, mas manejável. Outras 20 gramas de suporte e 50 mililitros adicionais de Isopar H foram adicionados ao frasco de 250 ml. Uma seringa equipada com uma agulha de calibre 12 foi usada para transportar a pasta fluida. 200 ml de TiCl₄ foram adicionadas ao vaso de pré-catalisador, o qual foi, então, resfriado a -5°C. A pasta fluida de MgCl₂-3,1EtOH/Isopar H foi resfriada a ~0°C, mas ficou, então, espessa demais para a transferência através de uma agulha de seringa, então, um tubo de plástico de 1/8" foi usado para transferir por gotejamento a pasta fluida de MgCl₂-3,1EtOH/Isopar H para o vaso de pré-catalisador. Este catalisador exibiu muito boa atividade a granel (56,1 kg PP/g-cat*hora) e condições de polimerização de fase gasosa (32,2 kg PP/g-cat*hora). O catalisador final tinha cor amarela a amarela pálida.

[0069] Catalisador 10740: As mesmas razões molares usadas no catalisador 103 foram seguidas por este exemplo. A diferença foi o fato de que o Isopar H foi substituído por heptano. O reator de pré-catalisador foi carregado com 200 ml de TiCl₄ e 90 ml de heptano e, então, resfriado a -3°C. O heptano foi usado para reduzir a viscosidade do meio de reação. 40 gramas de MgCl₂-3,1EtOH de 40 microns foram lentamente adicionadas à mistura agitada de TiCl₄/heptano. Um medidor de amperagem foi instalado em linha para monitorar a corrente usada no motor do agitador. A leitura

de amperagem inicial foi de 0,026. Até o momento em que todo o MgCl_2 -3,1EtOH tinha sido adicionado, a temperatura da mistura de reação tinha aumentado 2°C , a partir de -3°C a -1°C e as amperagens do motor devido ao espessamento do meio de reação tinha aumentado a partir de 0,026 a 0,034. À medida que a temperatura de ponto de ajuste da camisa do reator foi aumentada a partir de -5°C a 0°C , então, 5°C e, então, 10°C , as amperagens do agitador no início aumentou para 0,038 e, então, a 0,039, e, então, diminui para 0,029. Este catalisador rendeu atividade até maior que o catalisador 103. A cor do catalisador final foi amarela.

TABELA 2

Variação nos parâmetros para fabricar os catalisadores inventivos

Catalisador	Tamanho do suporte (μ)	Razão de $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$	1º componente Meio de pasta fluida e temperatura	2º componente (adicionado), tempo de adição e temperatura	Razão de $\text{TiCl}_4/\text{EtOH}$	Tempo de retenção (min.)	Razão de DBP/ MgCl_2	Retenção (min.)	Observações
56	90	20	MgCl_2 Etilbenzeno	TiCl_4 20 minutos	6,2	30	D-n-BP 0,15	80	Bordas não bem definidas
58	90	44	TiCl_4	MgCl_2 10 segundos	14	30	D-n-BP 0,15	60	
61	90	44	TiCl_4	MgCl_2 9 minutos	14	20	D-n-BP 0,15	60	Algumas partículas do catalisador fraturadas
63	90	44	TiCl_4	MgCl_2 7 minutos	14	20	D-n-BP 0,15	10	Fundidos em agrupamentos

									do tipo uva
65	90	44	TiCl ₄	MgCl ₂ 9 minutos	14	20	D-n-BP 0,12	90	Nenhum agrupamento, nenhum agrupamento do tipo uva, mas poucas partículas fraturadas, borda lisa
67	90	44	MgCl ₂ Etilbenzeno (0°C)	TiCl ₄ 10 minutos (0°C)	14	20	D-n-BP 0,12	10	Insatisfatório
70	90	44	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 29 minutos	14	20	D-n-BP 0,12	10	
73	90	44	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 4 minutos (0°C)	14	10	D-n-BP 0,12	20	Muito bom, formato de partícula esférico mantido
76	90	44	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 12 minutos	14	25	D-n-BP 0,12	90	Muito bom, formato de partícula esférico mantido
78	90	55	TiCl ₄	MgCl ₂ 20 minutos (0°C)	18	25	D-n-BP 0,12	60	Muito bom, muito poucas partículas fragmentadas
80	60	55	TiCl ₄	MgCl ₂	18	20	D-n-BP	90	Quase nenhum

				15 minutos (0°C)			0,12		sólidos finos, fragmentação ocasional das partículas esféricas
--	--	--	--	---------------------	--	--	------	--	--

TABELA 2

Variação nos parâmetros para fabricar os catalisadores
inventivos

Catalisador	Tamanho do suporte (μ)	Razão de TiCl ₄ /MgCl ₂	1º componente Meio de pasta fluida e temperatura	2º componente (adicionado), tempo de adição e temperatura	Razão de TiCl ₄ /EtOH	Tempo de retenção (min.)	Razão de DBP/MgCl ₂	Retenção (min.)	Observações
89	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 13 minutos (0°C)	16	17	D-n-BP 0,12	75	Alguma fratura de partícula, mas foram grandes e produziram muitos poucos sólidos finos de PP
91	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 12 minutos (0°C)	16	20	D-n-BP 0,12	55	
93	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 10 minutos (+10°C)	16	30	D-n-BP 0,12	40	Fratura de partícula moderada
95	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂	16	20	D-n-BP	75	A menor

				16 minutos (-10°C)			0,12		fratura de partícula de todos os procedimentos
97	60	50	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 30 minutos (0°C)	12	20	D-n-BP 0,12	20	Bom formato esférico, mas fratura considerável
101	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 11 minutos (0°C)	13	20	D-n-BP 0,12	60	Muito pouca fratura
105	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 31 minutos (0°C)	18	20	D-n-BP 0,11	60	Esfericidade ligeiramente melhor do que o procedimento 101, muito pouca fratura
107	60	50	TiCl ₄	MgCl ₂ 16 minutos (0°C)	28	15	D-n-BP 0,11	90	Muito similar ao 105
116	60	11	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 15 minutos (0°C)	3,6	60	0,12	80	Fratura moderada das partículas
127	60	11	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 44 minutos (0°C)	3,5	20	0,12	90	
137	60	11	MgCl ₂ Isopar-H	TiCl ₄ 90 minutos (0°C)	3,5	20	0,12	90	Muito boa morfologia

20	40	55	TiCl ₄	MgCl ₂ 36 minutos (0°C)	15	14	0,12	60	Muito boa morfologia
103	40	11	TiCl ₄ Isopar-H	MgCl ₂ 40 minutos (0°C)	4	12	0,12	60	Boa morfologia
10740	40	11	TiCl ₄ heptano	MgCl ₂ 170 minutos (0°C)	4	13	0,12	60	Boa morfologia

[0070] Para propósitos de comparação, os catalisadores Ziegler-Natta, os quais foram feitos com o uso do mesmo suporte de MgCl₂.xEtOH de 40 microns (Catalisador comparativo 40), 60 micron (Catalisador comparativo 60) ou 90 micron (Catalisador comparativo 90), os quais foram produzidos por meio de um método similar ao descrito nas patentes U.S. sob os nos. 4.829.034 e 5.137.856. Em vez de executar a extração Soxhlet, o pré-catalisador foi tratado uma segunda vez a 105°C por 2 horas, com o uso de TiCl₄ puro, filtrado e, então, lavado com heptano. O catalisador comparativo 40 tinha um suporte de 40 microns. O catalisador comparativo 60 tinha um suporte de 60 microns. O catalisador comparativo 90 tinha um suporte de 90 microns. Os parâmetros para estes exemplos comparativos são mostrados na tabela 3 e os resultados da polimerização são mostrados na tabela 4 e tabela 5.

TABELA 3

	Tamanho de suporte (µm)	% de Ti	% de Mg	PSD (catalisador)		
				D10	D50	D90
Catalisador	90	2	19,3	51	78	109

comparativo 90						
Catalisador comparativo 60	60	1,8	20	n.m	55	n.m
Catalisador comparativo 40	40	1,8	20,6	19	32	45

Teste de polimerização

[0071] O desempenho do catalisador foi testado tanto sob condições de polimerização por volume como sob condições de polimerização de fase gasosa. O teste de polimerização por volume foi executado com o uso de um reator de 5 litros, 1800 gramas de propileno, 2,0 ml de 0,1M ciclohexil-metil-dimetóxisilano, 7,0 ml de 1,6M trietilalumínio (TEAl), e 0,5 gramas de hidrogênio, os quais foram inventariados no reator na seguinte ordem. Após a adição de hidrogênio, TEAl e silano foram pré-misturados e, então, lavados no reator com o uso de 900 gramas de propileno. O último componente adicionado consistiu em ~0,02 gramas de catalisador com o uso das 900 gramas restantes de propileno. O reator foi, então, rapidamente aquecido a 70°C, usualmente dentro de 2 a 3 minutos, e o procedimento de polimerização deixado prosseguir por 1 hora. O propileno permanece na fase líquida por todo o processo de aquecimento.

[0072] O reator em escala de bancada foi equipado com um agitador que também pode acomodar as polimerizações de fase gasosa. Sob condições de fase gasosa, a ordem de adição foi a mesma, mas as cargas de propileno são reduzidas em tamanho para ~200 gramas. Semelhantemente, as cargas de TEAl e silano foram reduzidas por 1/3 a 1/2, e o hidrogênio foi reduzido por 1/5 a 1/10 daquelas dos

procedimentos por volume. O catalisador foi injetado a 40°C e o reator programado para aquecer a 75°C durante 10 minutos. As condições de fase gasosa foram mantidas mediante o controle da introdução do propileno no sistema. À medida que o sistema foi aquecido até a temperatura final, o propileno foi adicionado a uma taxa para assegurar que a pressão no vaso do reator fosse de modo que o propileno sempre permanecesse na fase gasosa. Para assegurar as condições de fase gasosa, a pressão do reator foi mantida em 400 psig a 75°C com o propileno gasoso sendo adicionado através de um medidor de fluxo de massa sob demanda.

[0073] As características físicas dos polímeros de polipropileno produzidos com o uso dos diversos catalisadores foram determinadas com o uso dos testes descritos abaixo. Os resultados obtidos a partir dos testes são resumidos nas tabelas 6 e 7.

[0074] Atividade. Os resultados de atividade relatados por todo este estudo têm como base o rendimento do polímero em gramas dividido pelo peso do catalisador carregado ao reator em gramas para uma polimerização de 1 hora. Os inventores determinaram que não há necessidade de considerar a atividade perdida devido ao solvente residual arrastados nos catalisadores inventivos, quando comparados ao catalisador comparativo, devido ao fato de que a quantidade arrastada foi virtualmente idêntica, conforme seria esperado devido ao fato de que os catalisadores foram feitos com o uso do mesmo suporte.

[0075] As atividades relatadas por todo este relatório descritivo não são ajustadas para os solventes arrastados.

Deste modo, a atividade tem como base as gramas de polímero/grama de catalisador + solvente. Para determinar a atividade somente com base no catalisador seco, a análise gravimétrica térmica (TGA) foi executada em vários catalisadores. A TGA foi executada mediante a colocação de ~10 miligramas de um catalisador no SDT Q600 da TA Instrument. A temperatura foi elevada a uma taxa de 10,0°C/min. até 300°C e o peso do catalisador foi continuamente registrado conforme uma função da temperatura crescente. A perda de peso a partir de 0 a 190°C corresponde à perda em solvente residual.

[0076] Solúveis em xileno (% , em peso, de XS). Os solúveis em xileno foram medidos com o uso da técnica de análise de polímero de injeção de fluxo (FIPA - Flow Injector Polymer Analysis) da Viscotek, a qual é bem conhecida na indústria. A Viscotek publicou um artigo intitulado, "FIPA for xileno soluble determination of polypropylene e impact copolymers" (o qual pode ser solicitado a partir do site da web da Viscotek, <http://www.viscotek.com/applications.aspx>) que mostra que o método FIPA da Viscotek exibe uma correlação de 0,994 r^2 com o método ASTM D5492-06 (equivalente ao ISO 16152) sobre uma faixa de 0,3% a 20% de solúveis em xileno. Portanto, um versado na técnica poderia reproduzir os resultados inventivos tanto com o uso do método FIPA da Viscotek como do método ASTM D5492-06. A porcentagem em peso de solúveis em xileno no polipropileno é uma indicação da capacidade de estereoregularidade do polipropileno - quanto maior a %, em peso, de XS, menos satisfatória a capacidade de estereoregularidade do catalisador.

[0077] Medição do índice de fluidez (MFR). O efeito de índice de fluidez foi medido com o uso do método ASTM D 1238-04. Para cada amostra de 5 gramas de polímero, 0,2 gramas de um pacote de estabilização foram adicionadas. O pacote de aditivo consiste em 50%, em peso, de Irganox 1010 e 50%, em peso, de Irgafos 168. Devido ao fato de que o polímero é exposto ao ar a 230°C por vários minutos durante o teste, este pacote é adicionado para inibir a degradação térmica e oxidante do polímero. O índice de fluidez fornece informações em relação ao peso molecular e à resposta de hidrogênio do polímero. Quanto maior a MFR, maior a taxa de resposta de hidrogênio do catalisador que produziu a poliolefina. Semelhantemente, quanto maior a MFR, menor o peso molecular do polímero

[0078] Análise do tamanho de partícula. A distribuição do tamanho de partícula do polímero foi determinada em dois estágios. Primeiramente, devido ao fato de que a bandeja de alimentação do Malvern Mastersizer é equipada com uma pré-seleção que não permitirá que as partículas de polímero maiores que 2380 microns passem, dez gramas de cada amostra foram pré-selecionadas através de uma peneira de 2000 microns e a %, em peso, de material maior que 2000 microns registrada. O material restante que passou através da peneira de 2000 microns foi, então, analisado através de um Malvern Mastersizer. A porcentagem em volume deste material menor que 190 microns foi determinada como indicativa dos sólidos finos no polímero. Os sólidos finos de menos que 190 microns no catalisador precisam ser evitados, devido ao fato de que os sólidos finos deste tamanho reduzem significativamente a quantidade do teor de etileno que pode

ser incorporada em copolímeros de polipropileno-poli-etileno feitos com o uso do catalisador. No entanto, devido ao fato de que em quase todos os casos inventivos não existiram sólidos finos mensuráveis menores que 190 microns, os inventores também mediram tamanho de partícula abaixo de 410 microns, simplesmente para propósitos comparativos. Além disso, a distribuição média (D50) foi determinada para as partículas restantes, depois que as partículas de tamanho > 2000 micron tinham sido removidas.

[0079] Fotomicrografias. As fotomicrografias dos materiais de suporte de $MgCl_2$ -XEtOH, catalisadores e amostras de polímero selecionadas foram tiradas com o uso de um microscópio Olympus SZX 12 equipado com câmera Modelo 4.2 de Diagnostic Instrument, com o uso do software Spot Advanced de Diagnostic Instrument - Versão 3.5.9.1 para Windows. A Figura 3 e a Figura 4 mostram fotomicrografias em magnificação de 100x dos materiais de suporte de $MgCl_2$ -XEtOH e de catalisadores acabados junto com os catalisadores comparativos Ziegler-Natta, a Figura 5 mostra fotomicrografias em magnificação de 11,2x da esfericidade típica dos polímeros produzidos pelos catalisadores e processo desta invenção. A tabela 2 inclui observações morfológicas qualitativas do catalisador. Os exemplos dos termos fraturados, semelhante à uva, etc., são demonstrados nestas figuras.

Atividade do catalisador com base no teste de polimerização

[0080] As tabelas 4 e 5 resumem os resultados de polimerização por volume e fase gasosa, respectivamente, que foram obtidos com os catalisadores da presente invenção

descritos acima. Os resultados dos catalisadores comparativos são encontrados na parte inferior das tabelas.

TABELA 4 - RESULTADOS DA POLIMERIZAÇÃO POR FASE DE VOLUME

Catalisador	Atividade (Kg PP/g-cat.)	MFR	%, em peso, de XS	%>2000	%<190	%<410	D50 (μ m)
56	66,5	11,9	2,46	57,4	2,31	--	1420
61	71,1	13,4	1,76	48,6	0	--	1545
63	76,0	18,1	1,86	65,2	0	--	1585
65	79,3	16,5	2,21	52,9	0	--	1620
67	61,5	22,1	3,33	58,9	0	--	1523
73	53,8	20	4,83	33,9	0	--	1618
76	61,5	23	5,34	41,0	0,35	--	1497
78	65,4	17,6	3,74	47,0	0	--	1509
80	50,8	19,7	3,03	23,3	0	2,31	1189
89	73,3	14,7	2,32	58,3	0	0,09	1585
91	60,0	21,1	2,3	23,0	0	0,18	1482
93	62,3	16,2	2,07	42,3	0	0,15	1555
95	62,0	22,3	2,35	40,0	0	0,06	1552
97	60,0	19	2,52	20,0	0	0,48	1495
101	78,2	17,4	1,85	58,9	0	0,19	1489
105	77,3	17,0	2,02	57,0	0	0,04	1584
107	56,7	24,6	2,28	45,7	0	0,49	1449
116	57,3	15,9	2,94	31,3	0,67	2,62	1417
137	62,7	16,5	1,38	59,5	0	0,07	1618
20	50,1	18,5	1,90	1,0	0,0	0,0	1675
103	56,1	18,3	n.m.	4,4	0,0	0,01	1587
10740	64,1	16,7	n.m.	1,9	0,0	0,1	1488
Resultados	66,9	17,8	3,19	50,61	0,33	---	1540

médios para catalisadores inventivos de 90µ							
Catalisador comparativo 90	45,0	10,5	2,46	87,0	0	---	1785
Resultados médios para catalisadores inventivos de 60µ	63,7	18,6	2,28	41,75	0,06	0,61	1492
Catalisador comparativo 60	43,5	10,2	1,79	56,0	0	0	1723
Resultados médios para catalisadores inventivos de 40µ	56,8	17,8	n.m.	2,43	0	0,05	1583
Catalisador comparativo 40	44,1	12,4	1,98	0,90	0	0	1696

TABELA 5 - RESULTADOS DA POLIMERIZAÇÃO DE FASE GASOSA

Catalisador	Atividade (Kg PP/g-cat.)	MFR	%, em peso, de XS	%>2000	%<190	%<410	D50 (µm)
56	23,9	8,7	1,58	58,7	4,45	--	1350
61	34,4	9,1	1,65	33,7	0,46	--	1456
63	38,9	9,6	1,63	55,1	0	--	1437
65	40,0	9,5	1,56	39,2	0	--	1493
67	30,0	14,6	1,78	39,4	0,52	--	1479
73	25,0	12,6	2,83	13,2	0	--	1463

76	27,5	9,42	3,71	26,0	0,28	--	1458
78	32,5	13,4	1,32	73,3	0	--	1528
80	20,0	19,6	1,92	17,0	0	0,23	1411
89	36,5	11,0	1,44	38,7	0	0,25	1528
91	27,5	12,1	1,37	12,3	0,38	1,19	1376
93	34,5	10,3	1,78	17,5	0,56	1,41	1436
95	29,0	12,4	1,49	16,2	0	0,43	1466
97	25,0	14,1	1,98	10,7	0	0,80	1339
101	34,0	11,0	1,27	47,8	0	0,02	1629
105	40,0	12,8	1,37	51,6	0	0,03	1662
107	27,5	12,8	1,34	30,0	0	0,21	1537
116	29,2	8,3	1,76	12,1	0	1,08	1374
137	31,1	12,1	1,13	18,3	0	0,04	1673
20	28,7	12,2	2,4	1,0	0	0,01	1434
103	32,2	9,4	n.m.	0,23	0	0,23	1298
107	29,9	11,3	n.m.	0,49	0	0,03	1369
Resultados médios para catalisadores inventivos de 90μ	31,5	10,9	2,01	42,33	0,71	---	1458
Catalisador comparativo 90	27,1	7,1	1,47	74,4	0	---	1727
Resultados médios para catalisadores inventivos de 60μ	30,4	12,4	1,53	24,75	0,085	0,52	1494
Catalisador	25,7	7,13	1,32	21,8	0,21	0,72	1640

comparativo 60							
Resultados médios para catalisadores inventivos de 40µ	30,3	11,0	n.m.	0,57	0	0,09	1367
Catalisador comparativo 40	24,1	8,1	1,42	0,28	0	0,8	1326

[0081] Conforme resumido nas tabelas 4 e 5, sob as condições de polimerização por volume, os catalisadores exemplificadores da presente invenção exibiram de modo inesperado atividade significativamente maior do que os catalisadores comparativos.

[0082] A tabela 6 compara a classificação da atividade de volume com aquela obtida na fase gasosa. De modo geral, a classificação não se modificou. Os catalisadores mais ativos a granel (89, 101 e 105) foram 3 dentre os 4 catalisadores mais ativos na fase gasosa. Isto indica excelente estabilidade dos catalisadores inventivos sobre uma ampla gama de condições de polimerização.

TABELA 6

ATIVIDADE DE FASE DE VOLUME VERSUS ATIVIDADE DE FASE GASOSA
(SUPORTE DE 60 MÍCRONS)

Catalisador	Atividade de volume (Kg PP/g-cat)	Atividade gasosa (Kg PP/g-cat)
89	73,3	36,5
101	78,2	34,4
105	77,3	40,0
91	60,0	27,5
93	62,3	34,5

95	62,0	29,0
97	60,0	25,0
137	62,7	31,1
80	50,8	20,0
107	56,7	27,5
116	57,3	29,2
Catalisador comparativo 60	43,5	25,7

[0083] Normalmente, um versado na técnica esperaria um aumento significativo de sólidos finos (partículas menores que 190µm) com os aumentos significantes na atividade demonstrada pelos catalisadores inventivos. A tabela 7, no entanto, demonstra que isto não é encontrado para os catalisadores inventivos. A tabela 7 contém os dados de distribuição de tamanho de partícula tanto para os polímeros de volume como de fase gasosa a partir dos três catalisadores mais ativos, conforme testado sob condições de volume.

TABELA 7

DADOS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA PARA OS
CATALISADORES MAIS ATIVOS

Polimerização por volume					
Catalisador	Atividade	%>2000µm	%<190µm	%<410µm	D50 (µm)
89	73,3K	58,3%	0,00%	0,09%	1585
101	78,2K	58,9%	0,00%	0,019%	1489
105	77,3K	57,0%	0,00%	0,04%	1584
Catalisador	43K	56,0%	0,00%	0,00%	1723

comparativo 60					
Polimerização de fase gasosa					
89	36,5K	38,7%	0,00%	0,25%	1528
101	34,0K	47,8%	0,00%	0,02%	1629
105	40,0K	51,6%	0,00%	0,03%	1662
Catalisador comparativo 60	25,7K	21,8%	0,21%	0,72%	1640

[0084] Completamente ao contrário das expectativas, no teste de fase de volume, a terceira coluna da tabela 7 demonstra que os catalisadores inventivos mais ativos tendem na verdade a produzir maiores quantidades de partículas grandes de poliolefina ($> 2000\mu\text{m}$) do que o catalisador comparativo 60. Porém, os catalisadores inventivos mais ativos não produziram sólidos finos de $< 190\mu\text{m}$. Mesmo estendendo este limite até as partículas de $< 410\mu\text{m}$, os catalisadores inventivos produziram muito poucas partículas pequenas de poliolefina adicionais. Muito mais impressionante, no teste de fase gasosa, os catalisadores mais ativos dobraram de maneira rotineira a quantidade de partículas grandes de poliolefina ($>2000\mu\text{m}$), enquanto que não produzem, na verdade, sólidos finos de $< 190\mu\text{m}$ (comparado a um aumento dos sólidos finos $< 190\mu\text{m}$ do catalisador comparativo). Semelhantemente, na fase gasosa, os três catalisadores inventivos mais ativos produziram uma série de partículas pequenas de $< 410\mu\text{m}$, em que não foram mais que 1/3, e muitas vezes menos que 1/20, da

quantidade produzida pelo catalisador comparativo 60.

[0085] Normalmente, um versado na técnica espera que a morfologia da poliolefina siga a morfologia do catalisador, ao utilizar os catalisadores Ziegler-Natta. Isto é, quanto mais partículas fraturadas do catalisador são feitas, maior a incidência esperada de sólidos finos e pequenas partículas no produto final de poliolefina. Surpreendentemente, esta relação não se confirmou para os catalisadores inventivos. Não há correlação entre os resultados da morfologia observada da tabela 2 e a quantidade de sólidos finos produzidos, conforme demonstrado nas tabelas 4 e 5.

[0086] Conforme será compreendido pelos versados na técnica pertinente com base nas instruções no presente documento, inúmeras alterações e modificações podem ser feitas nas modalidades da invenção acima descritas e outras, sem que se desvie de seu escopo, conforme definido nas reivindicações em anexo. Conseqüentemente, esta descrição detalhada das modalidades preferidas deve ser compreendida no sentido ilustrativo oposto a um sentido de limitação.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de um catalisador Ziegler-Natta para a polimerização de olefinas **CARACTERIZADO** por compreender as etapas de:

a. combinar um suporte esférico de $\text{MgCl}_2\text{-xROH}$ resfriado por aspersão, em que x está na faixa de 1,5 a 6,0, e ROH é um álcool ou uma mistura de álcoois onde R é uma unidade de hidrocarboneto linear, cíclica ou ramificada com 1 a 10 átomos de carbono, com um composto de metal de transição em um reator a uma temperatura entre -30°C e $+40^\circ\text{C}$ para formar uma mistura;

b. aquecer a mistura no reator a uma temperatura entre 30°C a 100°C .

c. simultâneo ao aquecimento na etapa (b), ou após alcançar a temperatura da etapa (b), adicionar um doador de elétron interno à mistura no reator;

d. aquecer a mistura resultante a uma temperatura de pelo menos 80°C e menos que 110°C e manter a mistura resultante nesta temperatura por um tempo na faixa de 1 a 2 horas, para produzir um pré-catalisador;

e. resfriar a mistura que contém o pré-catalisador a temperatura ambiente (20°C) e filtrar a mistura contendo o pré-catalisador para se obter o componente de pré-catalisador sólido;

f. extrair o pré-catalisador com uma mistura de um solvente orgânico e um metal de transição na temperatura de ao menos 100°C por 1 a 5 horas para formar um catalisador;

g. resfriar o catalisador a temperatura ambiente, lavar o catalisador várias vezes com um solvente de hidrocarboneto e secar o catalisador sob vácuo e/ou

temperatura elevada de 30 a 100°C.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ROH é uma mistura de ao menos dois álcoois diferentes, com R sendo uma unidade de hidrocarboneto linear, cíclica ou ramificada com 1 a 10 átomos de carbono.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ROH é etanol ou uma mistura de etanol e um álcool superior, com R sendo uma unidade de hidrocarboneto linear, cíclica ou ramificada com 3 a 10 átomos de carbono.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ROH é etanol ou uma mistura de etanol e um álcool superior, com R sendo uma unidade de hidrocarboneto linear, cíclica ou ramificada com 4 a 10 átomos de carbono.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ROH é uma mistura de etanol e butanol, hexanol, heptanol ou octanol.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ROH é etanol.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que x é um valor na faixa de 2,5 a 4,0.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que x é um valor na faixa de 2,95 a 3,35.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, para etapa (a), o composto de metal de transição é TiCl_4 e ROH é etanol ou uma mistura

de etanol e um álcool superior, com R sendo uma unidade de hidrocarboneto linear, cíclica ou ramificada com 3 a 10 átomos de carbono.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, para etapa (a), o composto de metal de transição é TiCl_4 e ROH é etanol.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a etapa de extração (f) é realizada usando o método de extração Soxhlet.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a temperatura do reator para a combinação do $\text{MgCl}_{2-x}\text{ROH}$ e do composto de metal de transição é na faixa de -10°C a $+10^\circ\text{C}$.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o composto de metal de transição usado na etapa (f) é TiCl_4 .

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o doador de elétron interno é um ou mais membros selecionados a partir do grupo que consiste em diésteres, ácidos 1,2-dicarboxílicos de cicloalcano substituídos, monoésteres de ácidos benzofenona 2-carboxílicos substituídos, ácidos benzofenona 3-carboxílicos substituídos, diéteres (alquil $\text{C}_1\text{-C}_{10}$)-1,3-propano não-substituídos e substituídos, derivados do ácido carboxílico, derivados do ácido ftálico e derivados de succinatos.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o doador de elétron interno é um ou mais membros selecionados a partir do grupo de diisobutilftalato (D-i-BP), di-n-butilftalato (D-n-BP),

diisooctilftalato, di-2-etil,hexilftalato e diisononilftalato.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a mistura da etapa (a) é deixada reagir por 2 minutos a 300 minutos, antes de prosseguir com o aquecimento da etapa (b).

17. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a mistura resultante da etapa (d) é aquecida a uma temperatura de 100°C a 105°C.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a mistura resultante da etapa (d) é mantida na temperatura por 1 a 2 horas.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o solvente orgânico da etapa (f) é um hidrocarboneto alifático ou aromático.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o solvente orgânico da etapa (f) é um hidrocarboneto aromático.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o solvente orgânico da etapa (f) é etilbenzeno.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o solvente orgânico é etilbenzeno e a razão em volume de TiCl_4 para etilbenzeno é de 30:70 e o tempo de extração é de 1 a 5 horas em uma temperatura de ao menos 100°C.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o solvente orgânico é etilbenzeno e a razão em volume de TiCl_4 para etilbenzeno é de 20:80 e o tempo de extração é de 1 a 4 horas em 100 a

135°C.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o solvente orgânico é etilbenzeno e a razão em volume de TiCl_4 para etilbenzeno é de 10:90 e o tempo de extração é de 1 a 3 horas em 120 a 130°C.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que uma porção do ROH é removida do suporte de MgCl_2 por meio de desalcoholização antes de reagir com o composto de metal de transição.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, para etapa (a), a razão molar de Mg para o metal de transição é entre 1:100 e 1:5.

27. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, para etapa (a), a razão molar de Mg para o metal de transição é entre 1:50 e 1:8.

28. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, para etapa (a), a razão molar de Mg para o metal de transição é entre 1:25 e 1:9.

29. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que doador de elétron interno é di-isobutilftalato (D-i-BP) ou di-n-butilftalato (D-n-BP) e a razão molar de D-i-BP/Mg ou D-n-BP/Mg é entre 0,12 a 0,15.

30. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por:

na etapa a) um suporte esférico de $\text{MgCl}_{2-x}\text{EtOH}$ resfriado por aspersão, em que x é 3,0 a 3,3, é combinado com TiCl_4 em um reator em uma temperatura entre -10°C e +10°C, para formar uma mistura;

na etapa b) a mistura no reator é aquecida a uma temperatura de 40°C a 90°C;

na etapa c) o doador de elétron é diisobutilftalato (D-i-BP);

na etapa d) a mistura resultante é aquecida a uma temperatura na faixa de 100°C a 110°C;

na etapa f) o pré-catalisador é extraído usando extração Soxlet com uma mistura de etilbenzeno como solvente orgânico e TiCl_4 como o metal de transição, em uma temperatura de 120 a 130°C;

na etapa g) o catalisador é lavado várias vezes com um solvente contendo hexano ou heptano.

31. Processo para a polimerização de olefinas da fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ **CARACTERIZADO** pelo fato de que R^1 é hidrogênio ou um radical de hidrocarboneto tendo 1 a 12 átomos de carbono, realizado na presença de um catalisador produzido pelo processo, conforme definido na reivindicação 1 ou 30.

32. Catalisador **CARACTERIZADO** por ser produzido pelo processo, conforme definido na reivindicação 1 ou 30, e ter uma atividade de polimerização por volume para polipropileno maior que 60 kg de polipropileno/g-cat*hora.

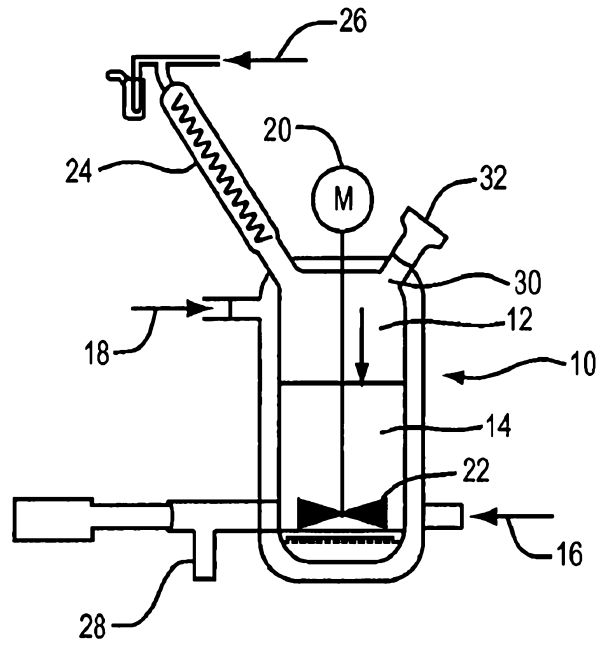


FIG. 1

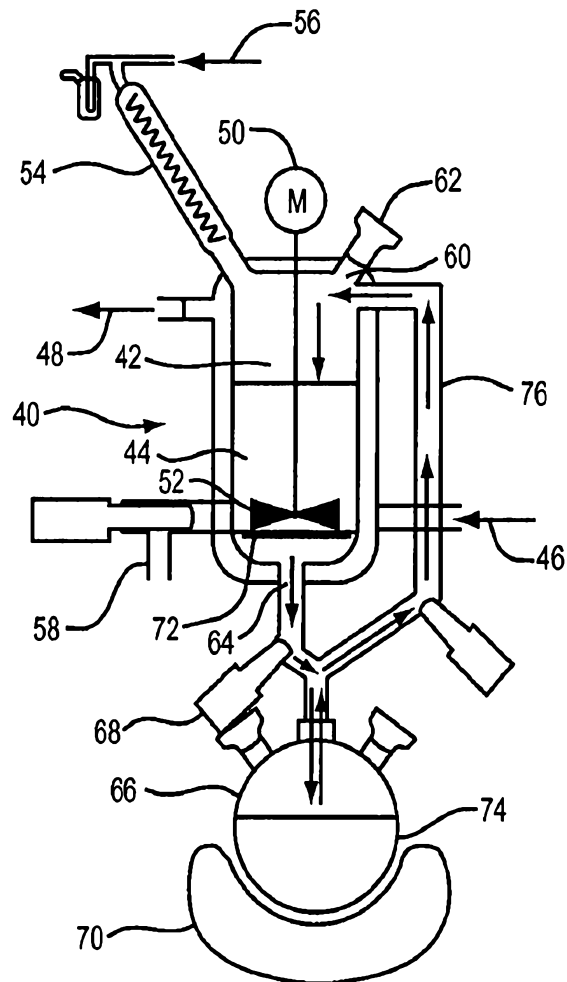
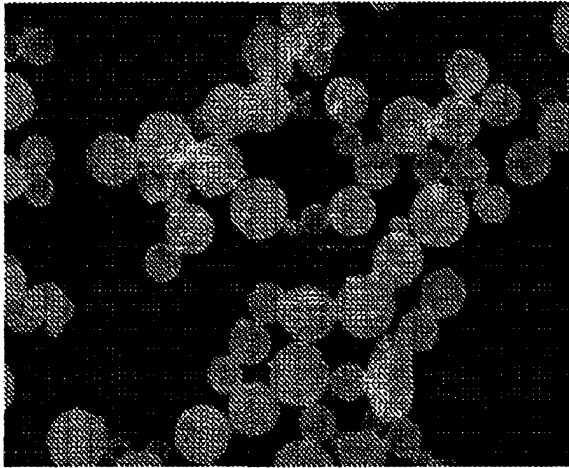


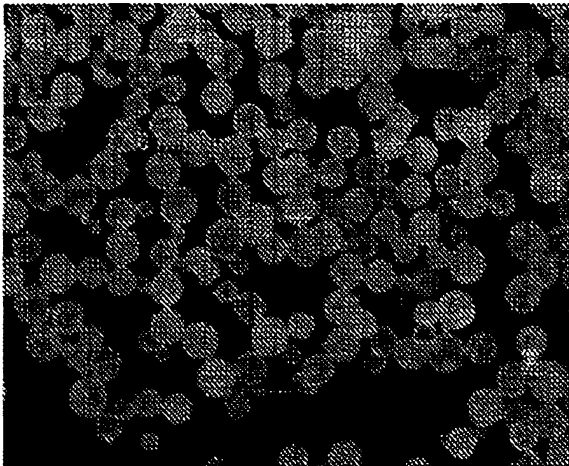
FIG. 2

Figura 3: Fotomicrografias de suportes de $\text{MgCl}_2\text{-xEtOH}$ na magnificação de 100x

suportes de $\text{MgCl}_2\text{-3,2EtOH}$ de 90 microns



suportes de $\text{MgCl}_2\text{-3,1EtOH}$ de 60 microns



suportes de $\text{MgCl}_2\text{-3,1EtOH}$ de 40 microns

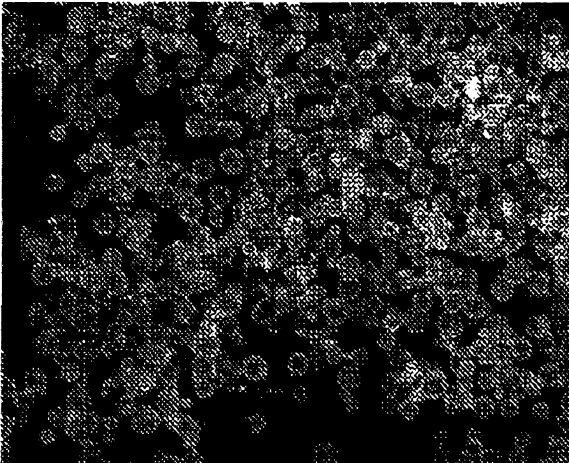
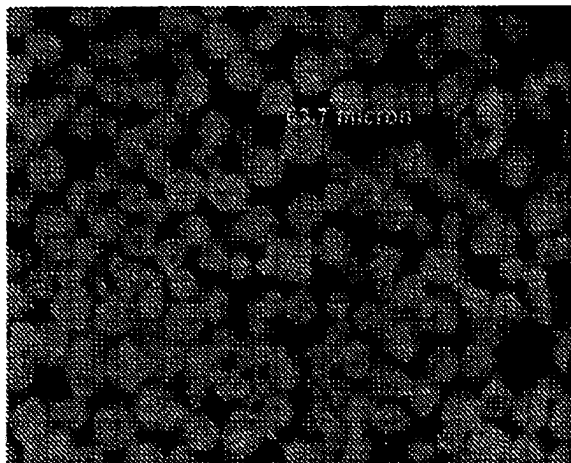
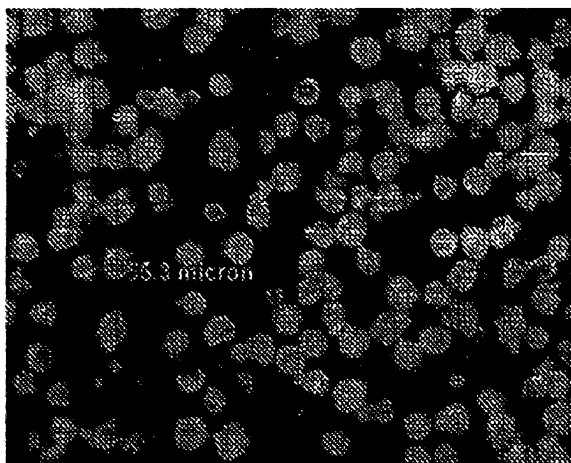


Figura 4: Fotomicrografias de catalisadores inventivos e catalisadores comparativos na magnificação de 100x

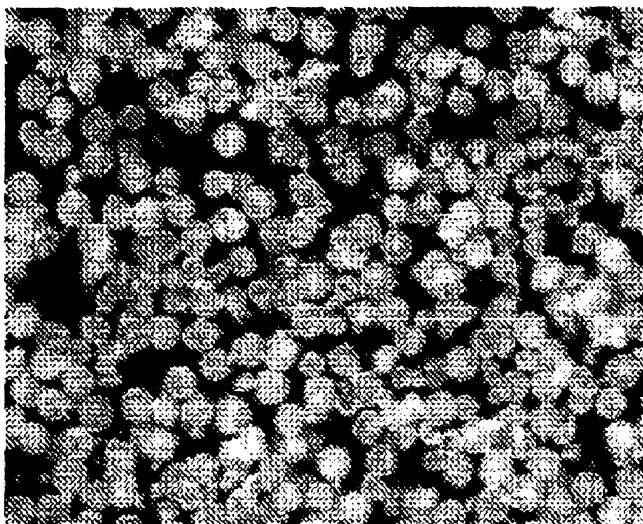
Catalisador 78



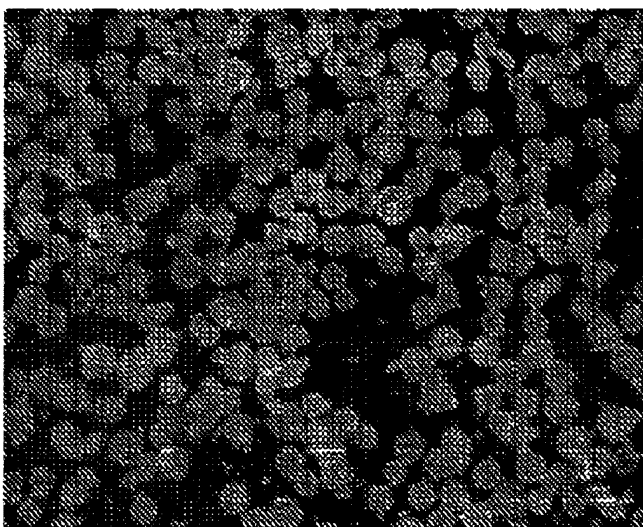
Catalisador 95



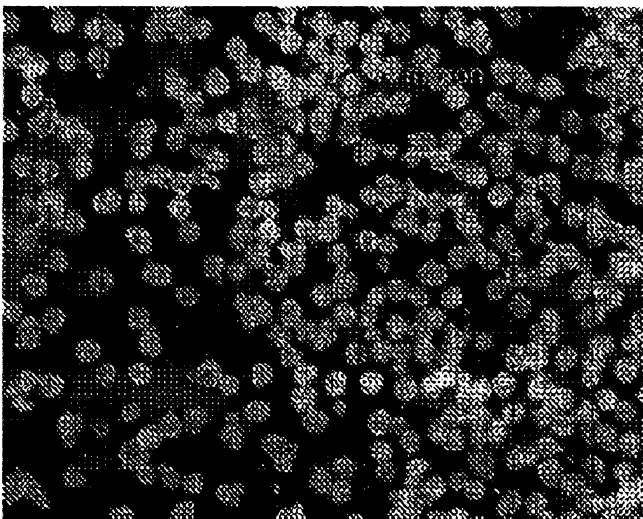
Catalisador 105



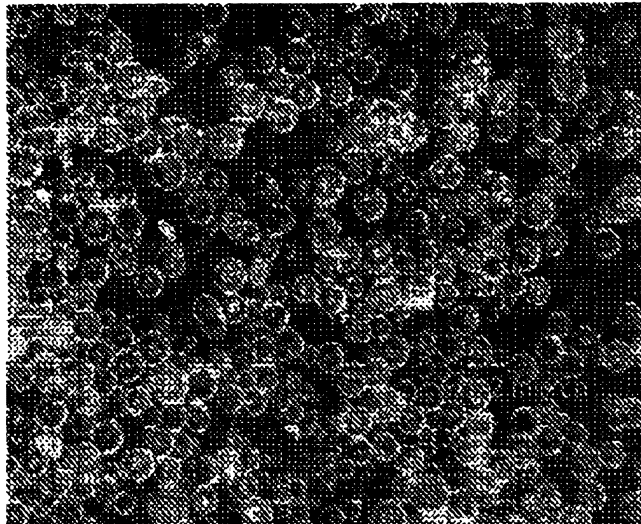
Catalisador 107



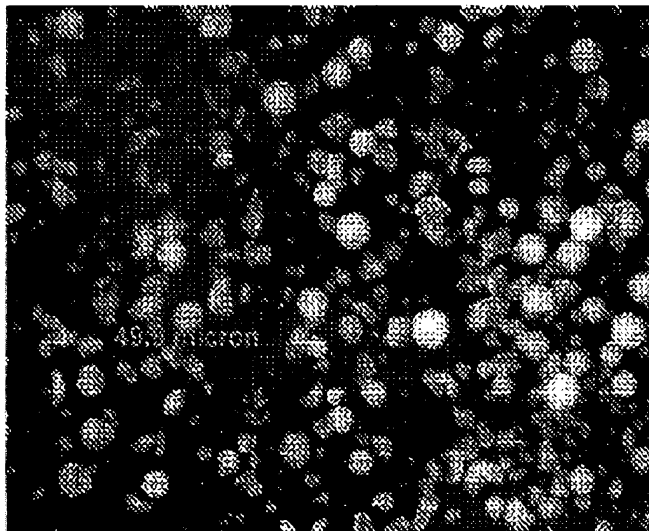
Catalisador 20



Catalisador 137



Catalisador comparativo 60



Catalisador comparativo 40

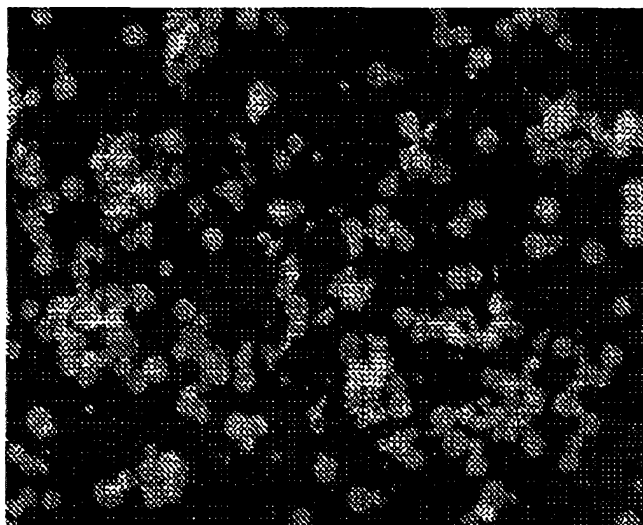
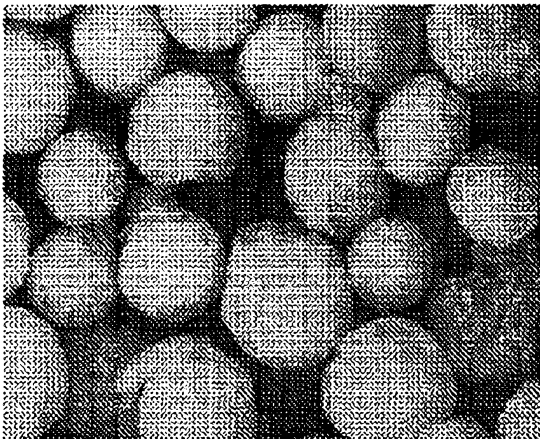
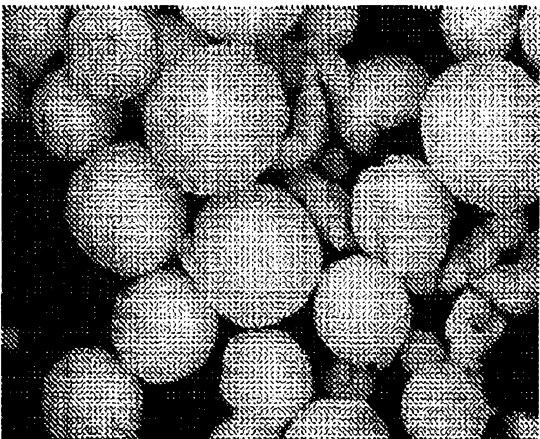


Figura 5: Fotomicrografias de polímeros que utilizam catalisadores inventivos e catalisadores comparativos na magnificação de 11,2x

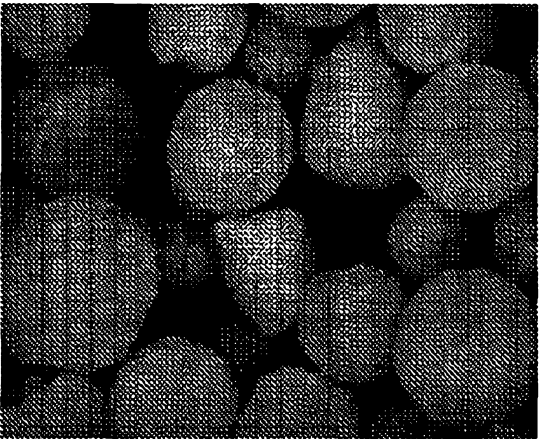
Polímero a partir do catalisador 73 (polimerização por volume)



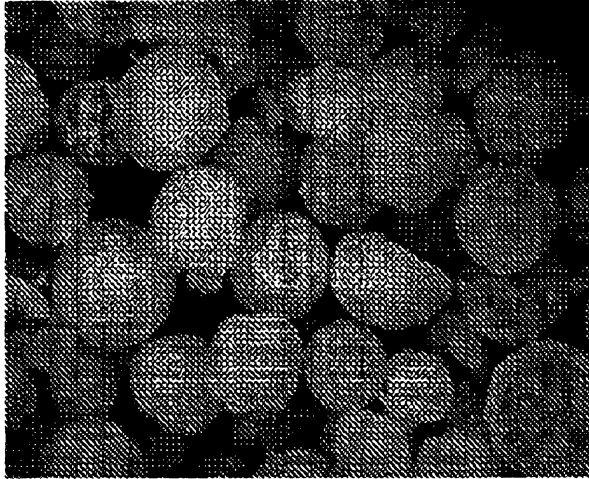
Polímero a partir do catalisador 89 (polimerização por volume)



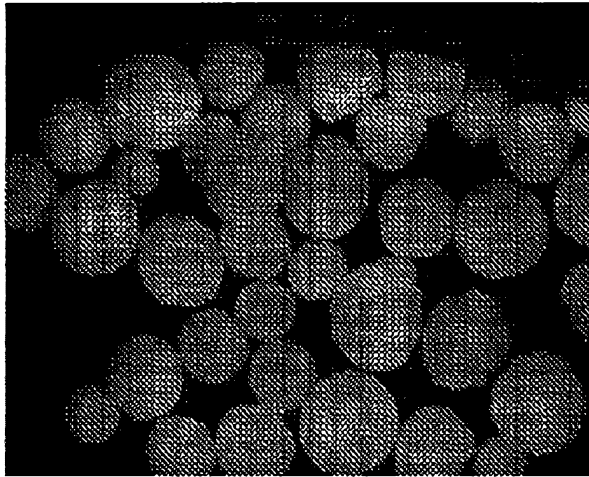
Polímero a partir do catalisador 95 (polimerização por volume)



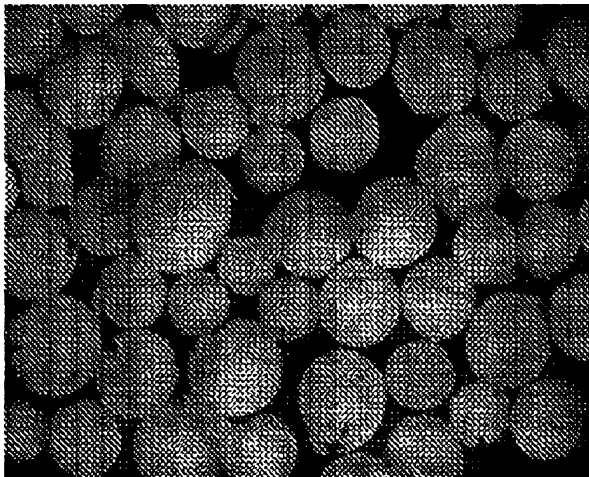
Polímero a partir do catalisador 93 (polimerização por volume)



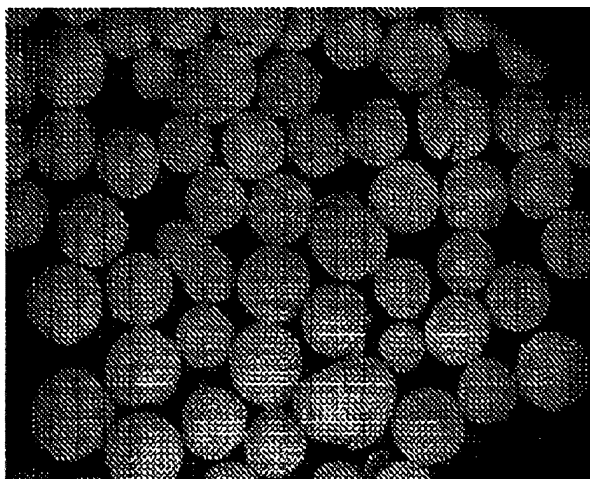
Polímero a partir do catalisador 95 (polimerização de fase gasosa)



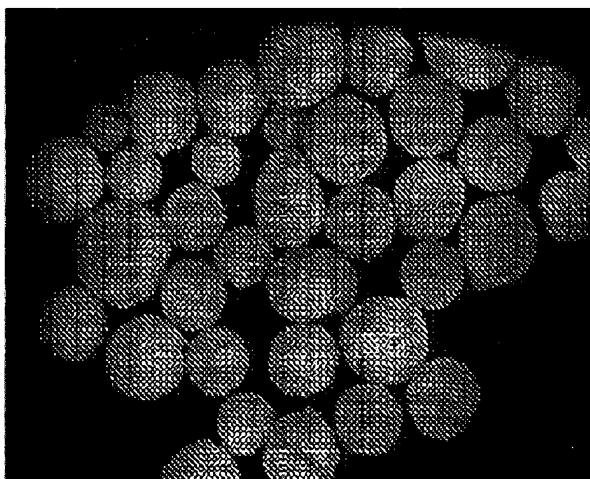
Polímero a partir do catalisador 73 (polimerização de fase gasosa)



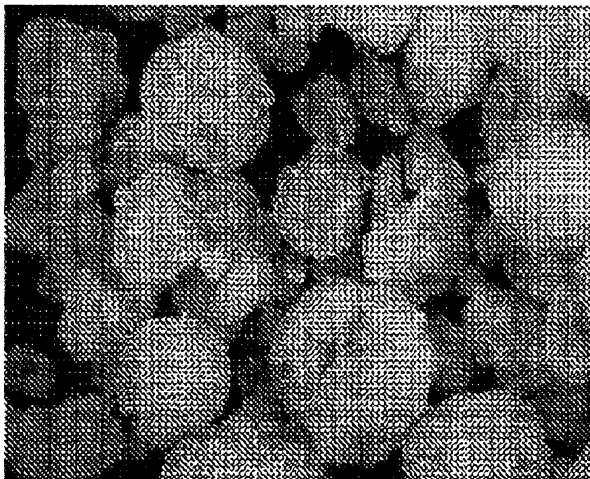
Polímero a partir do catalisador 103 (polimerização de fase gasosa)



Polímero a partir do catalisador 20 (polimerização de fase gasosa)



Polímero a partir do catalisador comparativo 60 (polimerização por volume)



Polímero a partir do catalisador comparativo 40 (polimerização por volume)

