



INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18366 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11)

99.615 U

Data do pedido: (22)

Requerente (71): APPRYL, francesa, industrial, com sede em 20, Rue Jean Jaurès, 92807 Puteaux Cedex, França

Inventores (72):

LAURENT DURANEL, ROGER SPITZ e THIERRY SOTO

Reivindicação de prioridade(s) (30)

Data do pedido

País de Origem

N.º de pedido

27.11.1990

FR

90 14800

Figura (para interpretação do resumo)

Epigrafe: (54)

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM
COCATALISADOR DE POLIMERIZAÇÃO DE
PROPILENO, À BASE DE SILANO E DE
MONOÉTER"

Resumo: (máx. 150 palavras) (57)

A invenção refere-se ao processo para a preparação de um cocatalisador à base de composto orgânico de alumínio e de doador de electrões externo utilizado, no sistema catalítico para a polimerização de propileno ou a sua copolimerização com etileno ou uma alfa-olefina de C₄ a C₁₂, em associação com um componente catalítico que compreende pelo menos um composto de titânio e um doador de electrões interno suportados sobre um halogeneto de magnésio, caracterizado pelo facto de o doador de

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS



CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18358 INPI
TELEFAX: 87 53 08

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

Modalidade e n.º (11)	T.D.	Data do pedido (22)	Classificação Internacional
-----------------------	------	---------------------	-----------------------------

Resumo (continuação) (57)

2

electrões externo ser constituído pela associação de um silano não aromático que possui duas ligações Si-O-C e um monoéter e/ou um silano que possui uma única ligação Si-O-C.

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

2. From Office of the Secretary of Defense.

Гарбошин

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COCATALISADOR DE POLIMERIZAÇÃO DE PROPILENO, À BASE DE SILANO E DE MONOÉTER"

A presente invenção refere-se a um cocatalisador utilizado em associação com um componente catalítico na polimerização de propileno. Ao cocatalisador habitual à base de composto de alumínio associam-se, como doadores de electrões externos, uma mistura de pelo menos dois compostos orgânicos dos quais um é um silano que possui duas ligações Si-O-C e o outro é um composto que possui uma única ligação C-O-C e/ou uma única ligação Si-O-C.

De maneira conhecida, o sistema catalítico do tipo de catalisador de Ziegler-Natta é constituído por dois elementos indissociáveis: um componente catalítico à base de metal de transição e um cocatalisador geralmente à base de um composto de alumínio. Ao composto catalítico pode adicionar-se um doador de electrões, entre outros elementos.

As patentes de invenção europeias EP 45976 e EP 45977 descrevem sistemas catalíticos constituídos por um componente catalítico sólido à base de Ti, Mg e Cl e um cocatalisador formado por um composto de alumínio e por um silano que possui pelo menos uma ligação Si-O ou Si-N. A prática mostra que todos os silanos que correspondem a esta definição não dão os resultados

individuais pretendidos. Por exemplo, com certos silanos, a produtividade catalítica assim como a estereo--selectividade são pequenas ou mesmo muito más.

Entre a grande quantidade de silanos não aromáticos conhecidos, os que possuem duas ligações Si-O-C permitem obter bons resultados, isto é, originam uma aplicação industrial de polipropileno com elevada cristalinidade ou copolímeros de comportamento mecânico elevado, tais como os copolímeros estatísticos ou os copolímeros com elevada resistência aos choques.

A patente de invenção japonesa Nº 61-23802 descreve igualmente um catalisador de polimerização das olefinas, constituído por um componente catalítico a) que compreende cloreto de magnésio, um doador de electrões interno, um composto halogenado de titânio e por um cocatalisador b) que compreende um alquila-lumínio, um éster de um ácido orgânico carboxílico e um silano, representando estes dois últimos doadores de electrões externos.

Finalmente, a patente de invenção japonesa Nº 60-11924 descreve um catalisador de polimerização de olefinas que compreende, por um lado, um componente catalítico a) que contém um composto de magnésio, um doador de electrões interno que pode ser um éter, um cloro-silano que serve igualmente como doador de electrões interno, um composto halogenado de titânio e, finalmente, um último doador de electrões interno sob a forma de

éster de ácido carboxílico e, por outro lado, um cocatalisador
b) constituído por um alquilalumínio e por um alcoxi-silano
como doador de electrões externo.

A vantagem da introdução de silano como agente doador de electrões externo nos sistemas catalíticos de Ziegler-Natta consiste em aumentar a actividade e a produtividade destes sistemas. Pelo contrário, existe um inconveniente de ordem económica não desprezável, pois os silanos são produtos dispendiosos.

O objecto da presente invenção é constituído por uma combinação selectiva de dois doadores de electrões escolhidos, um deles, da família dos monoéteres e/ou dos silanos que possuem uma única ligação Si-O-C e o outro da família dos silanos não aromáticos que possuem duas ligações Si-O-C. Esta combinação é utilizada como agente doador de electrões externo em associação com um composto orgânico de alumínio utilizado como cocatalisador e um componente catalítico do sistema catalítico de polimerização de propileno.

Esta combinação selectiva permite substituir uma parte do silano que possui duas ligações Si-O-C utilizado habitualmente sozinho, por um monoéter e/ou um silano que possui uma única ligação Si-O-C. A consequência desta substituição é que, enquanto se diminuiu o preço do sistema catalítico, se conservam ou se melhoram as propriedades do sistema catalítico à base de si-

lano numa quantidade determinada para se obter um dado resultado. Além disso, uma tal mistura permite a diminuição do consumo do componente catalítico sólido para uma produção dada de uma instalação de polimerização por efeito do aumento da actividade catalítica.

Os efeitos desta combinação são inesperados por diversas razões. Uma das principais razões reside no facto de os monoéteres e os silanos utilizados individualmente ou sob a forma de misturas não selectivas como agentes doadores de electrões externos em sistemas catalíticos para a polimerização do propileno provocarem produtividades em polímero mais fracas do que quando estão combinados de acordo com a presente invenção. É inexplicável que a sinergia entre os compostos da escolha provoque uma melhor produtividade do sistema catalítico do que a obtida quando eles são utilizados individualmente.

Uma outra razão é devida ao índice de heptano (HI). Este índice define a proporção de polímero insolúvel no heptano aquecido à ebulição. Mede-se por extracção da fracção solúvel em heptano à ebulição durante duas horas num aparelho do tipo de Kumagawa. O valor do HI corresponde, no caso do homopolímero, à percentagem em massa de polímero isotáctico contido no polímero bruto. Sabe-se que, no caso da polimerização do propileno, a utilização de monoéter e/ou de silano que possui uma única ligação Si-O-C como doador de electrões externo origina a produção de

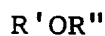
polímero com muito má isotacticidade com um valor de HI excessivamente baixo. Pelo contrário, no caso em que se utiliza um único silano, este valor de HI é correcto. Nestas condições, quando se associa, em doadores de electrões externos, um monoéter e/ou um silano que possui uma única ligação Si-O-C e um silano não aromático que possui duas ligações Si-O-C, este índice deveria diminuir em consequência disso; ora, verificou-se, pelo contrário, que o valor de HI fica sensivelmente mantido ao nível do obtido com um polímero para o qual foi utilizado, no sistema catalítico, unicamente silano como doador de electrões externo.

Finalmente, o índice de fluidez ("melt index": MI) do polímero final aumenta em função da proporção de monoéter e/ou de silano com uma função Si-O-C utilizado como doador de electrões externo no sistema catalítico. Sendo superior ao obtido com um polímero para o qual se utilizou apenas o silano como doador de electrões externo no sistema catalítico, o MI fica compreendido dentro do intervalo dos valores habituais recomendados comercialmente : da ordem de 1 a 40. O MI é medido de acordo com a norma ASTM D 1238, método L.

A consequência deste aumento do valor de MI traduz-se, no quadro da polimerização, pela diminuição do consumo de hidrogénio, utilizado geralmente como agente de transferência. Este elemento não é desprezável no plano tecnológico e/ou no plano económico.

De acordo com a presente invenção, o monoéter e/ou o silano aromático que possui uma única ligação Si-O-C é associado com o silano não aromático que compreende duas ligações Si-O-C em percentagens molares respectivas compreendidas entre 80 e um valor maior do que 0 para 20 e menos de 100. Muito embora seja possível utilizar menos de 5% em moles de monoéter e/ou de silano que possui uma ligação Si-O-C e os efeitos da mistura com o silano que possui duas ligações Si-O-C sejam ainda sensíveis sobre a polimerização e sobre os polímeros, o interesse económico já não é justificado e também se recomenda a associação molar de 80 a 5 partes de monoéter e/ou de silano que possui uma ligação Si-O-C para 20 a 95 partes de silano que possui duas ligações Si-O-C e, mais particularmente, respectivamente, de 75 a 30 para 25 a 70. A associação de monoéter e/ou de silano com uma ligação Si-O-C com um silano não aromático que possui duas ligações Si-O-C é realizada como doador de electrões externo nas condições e nas quantidades habituais para a utilização de um doador de electrões externo. A quantidade global da associação de monoéter e/ou de silano com uma ligação Si-O-C e de silano com duas ligações Si-O-C é definida pela relação molar entre o monoéter e/ou o silano com uma ligação Si-O-C + silano com duas funções Si-O-C e o alumínio do cocatalisador compreendida entre 0,2 e 0,005 e, melhor, entre 0,1 e 0,01.

O monoéter utilizado de acordo com a presente invenção pode ser representado pela fórmula geral

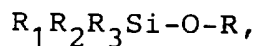


na qual os símbolos R' e R'' representam radicais hidrocarbonados lineares ou ramificados, de preferência saturados, iguais ou diferentes, que contêm entre um e doze átomos de carbono e, de preferência, um a seis átomos de carbono.

O monoéter pode igualmente ser cíclico, formando o oxigênio um ciclo que compreende pelo menos quatro átomos de carbono e, no máximo, doze átomos de carbono; não se exclui que certos átomos de carbono do ciclo sejam ligados a radicais hidrocarbonados substituintes, não ultrapassando neste caso dezasseis o número de átomos de carbono total do éter cíclico. Na família dos monoéteres, podem citar-se o éter dietílico, éter di-n-propílico, éter di-isopropílico, éter di-isobutílico, éter di-isomâmílico, éter metil-etílico, éter metil-propílico, éter metil-isopropílico, éter metil-n-butílico, éter metil-isobutílico, éter metil-tércio butílico, éter etil-n-propílico, éter etil-isopropílico, éter etil-n-butílico, éter etil-isobutílico, éter etil-tércio butílico, tetra-hidrofurano, metil-2-tetra-hidrofurano, tetra-hidropirano, metil-3-tetra-hidropirano, éter di-n-octílico, éter difenílico e o éter di-iso-octílico.

O silano que possui uma única ligação Si-O-C utilizado de acordo com a presente invenção pode ser representado pela fór-

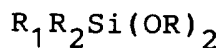
mula geral



na qual os símbolos R_1 , R_2 e R_3 representam radicais hidrocarbonados lineares ou ramificados, saturados ou não saturados, iguais ou diferentes, que contêm um até doze átomos de carbono; e o símbolo R representa um radical metilo ou etilo.

Entre estes silanos, podem citar-se: trimetil-metoxi-silano, trimetil-propoxi-silano, trimetil-t-butoxi-silano, trimetil-etoxi-silano, difenil-metil-etoxi-silano, difenil-vinil-etoxi-silano, dimetil-vinil-etoxi-silano, trifenil-metoxi-silano, difenil-tércio butil-metoxi-silano.

O silano não aromático que possui duas ligações Si-O-C utilizado de acordo com a presente invenção pode ser representado pela fórmula geral



na qual os símbolos R_1 e R_2 representam radicais hidrocarbonados lineares ou ramificados, saturados e que não possuem hetero-átomos, iguais ou diferentes, que contêm entre um e doze átomos de carbono, e o símbolo R repre-

senta o radical metilo ou etilo.

Entre estes silanos, podem mencionar-se di-n-propil-dimetoxi-silano, di-n-propil-dietoxi-silano, di-n-butil-dimetoxi-silano, di-n-butil-dietoxi-silano, di-isopropil-dimetoxi-silano, di-isopropil-dietoxi-silano, di-isoamil-dimetoxi-silano, di-isoamil-dietoxi-silano, di-iso-octil-dimetoxi-silano, di-iso-octil-dietoxi-silano, isopropilmetil-dimetoxi-silano, isopropil-isobutil-dimetoxi-silano, iso-octil-metil-dimetoxi-silano, iso-hexil-metil-dietoxi-silano, ciclo-hexil-metil-dimetoxi-silano e norbornil-metil-dimetoxi-silano.

De acordo com a presente invenção, o monoéter e/ou o silano com uma ligação Si-O-C e o silano com duas ligações Si-O-C são associados no sistema catalítico com o componente catalítico e com o cocatalisador como doadores de electrões externos o mais tardar no início da reacção de polimerização. Em qualquer hipótese, o monoéter não deve ser posto em contacto com o componente catalítico sem a presença do cocatalisador no meio. De maneira preferencial, sabendo-se que geralmente os doadores de electrões formam com este último um complexo de associação, recomenda-se que, previamente à colocação em contacto do cocatalisador com o componente catalítico, se forme o complexo por mistura do cocatalisador com os doadores de electrões externos previamente misturados entre si ou não.

O cocatalisador é conhecido desde há muito tempo. É habitualmente escolhido entre os compostos de organo-alumínio, tais como aluminóxanos, alumino-siloxanos, compostos que compreendem ligações de fórmula geral Al-R-Al na qual o símbolo R representa um grupo alquilo ou um grupo de fórmula geral $AlX_qR'_s$, na qual o símbolo X representa um átomo de cloro ou um grupo de fórmula geral OR', na qual o símbolo R' representa um radical alquilo em C_1 a C_{16} e, de preferência, em C_1 a C_{12} , enquanto os símbolos q e s representam números tais que $1 < s < 3$, $0 < q < 2$, sendo $q + s = 3$. A título de exemplo, podem citar-se os compostos de fórmulas $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(C_4H_9)_3$, $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$, $Al(C_6H_{13})_3$, $Al(C_8H_{17})_3$ e $Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$.

O composto catalítico é também em si conhecido. Trata-se, em geral, de um composto sólido que compreende pelo menos um composto de titânio e um doador de electrões internos suportados sobre um halogeneto de magnésio, geralmente $MgCl_2$, sob a forma activa. Na patente de invenção britânica Nº 1 559 194 e na patente de invenção belga Nº 868 682, descrevem-se exemplos destes componentes. Os componentes catalíticos utilizáveis de acordo com a presente invenção podem conter qualquer doador de electrões conhecido; no entanto, preferem-se os componentes catalíticos nos quais o doador de electrões interno é um éster, escolhido de entre os compostos dos seguintes grupos:

- monoésteres e poliésteres de ácidos policarboxílicos in-

saturados nos quais os dois agrupamentos carboxi estão ligados por uma ligação dupla na posição vizinha e nos quais pelo menos um dos radicais hidrocarbonados representados pelo símbolo R_4 dos agrupamentos de fórmula geral $COOR_4$ representa um radical ramificado saturado ou insaturado que possui entre três e vinte átomos de carbono ou um radical arilo ou arilalquilo que possui entre seis e vinte átomos de carbono;

- monoésteres e diésteres dos ácidos dicarboxílicos aromáticos que possuem os agrupamentos $COOH$ na posição orto, nos quais o radical hidrocarbonado do agrupamento $COOR$ contém entre um e vinte átomos de carbono;
- monoésteres e poliésteres de compostos hidroxilados aromáticos que possuem pelo menos dois agrupamentos hidroxilo na posição orto;
- ésteres dos ácidos hidroxilados aromáticos nos quais pelo menos um agrupamento hidroxilo está na posição orto em relação ao agrupamento carboxilo.

De entre estes ésteres, os compostos preferidos são os ésteres dos ácidos maleico, fumárico, benzóico, metacrílico e, mais particularmente, do ácido ftálico.

O componente catalítico e o cocatalisador são associados para a polimerização de propileno em proporções tais que a relação molar de alumínio contido no cocatalisador para o titânio do referido componente está compreendida entre 0,5 e 2 000 e, de preferência, entre 1 e 1 000.

O objecto da presente invenção aplica-se à polimerização de propileno. Entende-se igualmente por polimerização de propileno a copolimerização de propileno com etileno ou com uma alfa-olefina em C_4 a C_{12} e, mais particularmente, em C_4 a C_6 , na medida em que o propileno represente pelo menos 75% em moles da totalidade dos monómeros utilizados no caso de copolímeros sequenciados em elevados teores.

A polimerização ou a copolimerização do propileno por meio do sistema catalítico anteriormente definido pode ser realizada em solução ou em suspensão num meio líquido inerte e, nomeadamente, num hidrocarboneto alifático tal como n-heptano, n-hexano, iso-hexano, isobutano ou ainda em massa em pelo menos uma das olefinas a polimerizar conservada no estado líquido ou hipercrítico.

As condições operatórias, nomeadamente as temperaturas, as pressões, a quantidade de sistema catalítico, para estas polimerizações em fase líquida, são as habitualmente propostas para casos semelhantes que utilizam sistemas catalíticos conven-

cionais do tipo de Ziegler-Natta.

Por exemplo, para uma polimerização realizada em suspensão ou em solução num meio líquido inerte, pode operar-se a temperaturas que vão até 250° C e sob pressões que vão desde a pressão atmosférica até 250 bar. No caso de uma polimerização em meio de propileno líquido, as temperaturas podem ir até à temperatura crítica e as pressões podem estar compreendidas entre a pressão atmosférica e a pressão crítica.

O sistema catalítico obtido por associação do componente catalítico, do composto orgânico de alumínio e da combinação selectiva do doador de electrões externo tal como se definiu antes, pode ser ainda utilizado para a polimerização em fase gasosa de propileno e das suas misturas com pelo menos uma das outras olefinas que acabam de ser citadas. Em particular, pode polimerizar-se em fase gasosa, fazendo contactar com o referido sistema catalítico uma mistura de propileno e de uma ou mais olefinas em C₂ a C₁₂, tais como etileno, buteno-1, hexeno-1, 4-metil-penteno-1 e octeno-1, qua contém, quando está em contacto com o sistema catalítico, uma proporção molar de comonómetro em C₂ a C₁₂ compreendida entre 0,1 e 25% e, de preferência, entre 1 e 20%.

A polimerização em fase gasosa da olefina ou das olefinas em contacto com o sistema catalítico pode efectuar-se em qual-

quer reactor que permita a polimerização em fase gasosa e, em particular, um reactor de leito agitado e/ou de leito fluidizado. As condições de realização da polimerização em fase gasosa, nomeadamente a temperatura, a pressão, a injeção da olefina ou das olefinas no reactor com leito agitado e/ou com leito fluidizado, o controlo da temperatura e da pressão de polimerização, são análogas às propostas na técnica anterior para a polimerização em fase gasosa de olefinas. Geralmente, opera-se a uma temperatura inferior ao ponto de fusão, T_f , do polímero ou do copolímero a sintetizar e, mais particularmente, compreendida entre $+20^{\circ}\text{C}$ e $(T_f - 5)^{\circ}\text{C}$ e sob uma pressão tal que a olefina ou as olefinas e, eventualmente, os outros monómeros hidrocarbonados presentes no reactor se encontrem essencialmente em fase de vapor.

A polimerização em solução, em suspensão, em massa ou em fase gasosa pode realizar-se na presença de um agente de transferência de cadeias, de maneira a controlar o índice de fusão do polímero ou do copolímero a produzir. O agente de transferência de cadeias preferido é o hidrogénio, que se utiliza numa quantidade que pode ir até 90% e que, de preferência, está compreendida entre 0,1 e 60% do volume do conjunto das olefinas e do hidrogénio alimentado ao reactor.

O sistema catalítico pode igualmente ser utilizado na preparação de um pré-polímero activo. O referido pré-polímero

activo é obtido fazendo contactar o propileno ou uma das suas misturas como as citadas antes com o sistema catalítico, em proporções tais que a olefina ou as olefinas constituam 2 a 500 gramas e, de preferência, 2 a 200 gramas por grama do componente catalítico do sistema catalítico.

Os Exemplos seguintes ilustram a invenção sem, no entanto, a limitarem.

EXEMPLO

Num reaktor de aço inoxidável de 8 litros, purgado com azoto, introduzem-se 2,5 litros medidos nas condições normais de hidrogénio e 6 litros de propileno líquido.

A 20 ml de uma solução de trietil-alumínio (TEA) em heptano, com a concentração de 3 moles por litro, adiciona-se uma mistura de silano com duas funções Si-O-C-monoéter (E_1) ou de silano com uma única função Si-O-C (E_2), com a proporção molar TEA/($E_1 + E_2$) pretendida. Deixa-se a mistura assim preparada sob agitação à temperatura ambiente durante dez minutos; em seguida, injecta-se no reaktor. Deixa-se contactar à temperatura ambiente sob agitação durante dez minutos.

Injectam-se 70 miligramas de um componente catalítico que

compreende Mg, Cl, Ti e ftalato de dibutilo obtido de maneira conhecida por impregnação de cloreto de magnésio activado por moagem com ftalato de dibutilo e depois com TiCl_4 , sendo as percentagens em peso de Ti, Mg e Cl respectivamente iguais a 3, 16 e 56%, sob a forma de suspensão em 10 ml de heptano.

Faz-se subir a temperatura até 70°C durante dez minutos e deixa-se que a reacção se realize durante uma hora. Em seguida, baixa-se a temperatura até à temperatura ambiente desgasificando o reactor.

As outras condições que falta referir e os resultados obtidos estão indicados no Quadro seguinte, sendo os ensaios 16 a 25 e 32 a 34 dados a título comparativo.

Ensaio	E ₁	E ₂	% em moles de E ₂	$\frac{Al}{E_1 + E_2}$	P	HI	MI
1	CMDMS	DEE	50	20	26 000	96,5	8,0
2	CMDMS	DEE	70	20	24 100	96,2	11,0
3	CMDMS	EDIA	70	20	17 600	96,2	14,0
4	CMDMS	ETBE	70	20	25 000	96,5	8,8
5	CMDMS	MTBE	50	10	27 400	97,5	6,2
6	CMDMS	MTBE	70	10	25 400	96,8	7,4
7	CMDMS	MTBE	80	10	23 800	95,0	10
8	CMDMS	MTBE	30	10	22 700	97,6	5
9	DBDMS	DEE	50	10	23 500	96,8	7
10	DBDMS	MTBE	30	10	21 800	97,0	6
11	DBDMS	MTBE	50	10	25 490	97,1	7,5
12	CMDMS	THF	70	10	19 630	96,5	8,0
13	CMDMS	MTBE	70	30	19 020	93,5	8,0
14	CMDMS	MTBE	70	60	18 860	91,8	9,6
15	CMDMS	MTBE	70	5	19 280	97,0	5,4
16	CMDMS	-	0	5	15 200	97,7	3,5
17	CMDMS	-	0	10	17 600	97,0	4
18	CMDMS	-	0	30	20 100	96,4	4
19	CMDMS	-	0	60	18 700	95,7	4
20	DBDMS	-	0	10	18 000	97,1	5
21	-	DEE	100	10	17 500	73,0	28

Ensaio	E ₁	E ₂	% em moles de E ₂	$\frac{Al}{E_1 + E_2}$	P	HI	MI
22	-	THF	100	10	14 300	65,0	45
23	-	EDIA	100	10	15 200	70,0	53
24	-	MTBE	100	10	18 700	68,6	73
25	-	ETBE	100	10	16 000	72,0	65
26	CMDMS	DPMMS	30	10	23 000	96,5	7
27	CMDMS	DPMMS	70	10	22 000	95,7	9
28	DBDMS	DPMMS	30	10	22 700	96,8	6
29	CMDMS	TMMS	30	20	21 800	96,3	6
30	CMDMS	TMMS	70	20	22 400	95,9	8
31	CMDMS	TMES	70	20	21 000	96,0	5
32	-	DPMMS	100	10	17 000	72,0	15
33	-	TMMS	100	20	16 500	66,0	20
34	-	TMES	100	20	18 000	70,0	17

4.

CMDMS = ciclo-hexil-metil-dimetoxi-silano,
DBDMS = di-isobutil-dimetoxi-silano,
DEE = éter dietílico,
EDIA = éter di-isoamílico,
THF = tetra-hidrofurano,
MTBE = éter metil-tércio butílico,
ETBE = éter etil-tércio butílico,
DPMMS = difenil-metil-metoxi-silano,
TMMS = trimetil-metoxi-silano,
TMES = trimetil-etoxi-silano,
P = produtividade em gramas de polímero por grama de cata-
lisador.

4.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de um cocatalisador à base de um composto orgânico de alumínio e de um doador externo de electrões utilizado, no sistema catalítico para a polimerização do propileno ou a sua copolimerização com o etileno ou com uma alfa-olefina de C_4 a C_{12} , em associação com um componente catalítico que compreende pelo menos um composto de titânio e um doador de electrões interno suportados sobre um halogeneto de magnésio, caracterizado pelo facto de o doador de electrões externo ser constituído pela associação de um silano não aromático que possui duas ligações Si-O-C e um monoéter e/ou um silano que possui uma única ligação Si-O-C,

sendo o monoéter e/ou o silano que possui uma única ligação Si-O-C associados com o silano que possui duas ligações Si-O-C nas proporções molares de 80 a 5 partes em moles de monoéter e/ou de silano que possui uma única ligação Si-O-C para 20 a 95 partes em moles de silano que possui duas ligações Si-O-C.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a proporção molar de monoéter e/ou silano que possui uma única ligação Si-O-C + silano que possui duas ligações Si-O-C para o alumínio do cocatalisador estar compreendida entre 0,2 e 0,005.

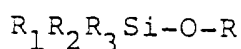
3.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo facto de se escolher o monoéter entre os produtos de fórmula geral



na qual

os símbolos R' e R'' representam radicais hidrocarbonados lineares ou ramificados, iguais ou diferentes, que contêm 1 a 10 átomos de carbono, ou ainda radicais cíclicos, formando o oxigénio um ciclo que compreende pelo menos 4 átomos de carbono e, no máximo, 12 átomos de carbono.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de o silano que possui uma única ligação Si-O-C ser escolhido entre os compostos de fórmula geral

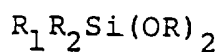


na qual

os símbolos R_1 , R_2 e R_3 representam radicais hidrocarbonados lineares ou ramificados, saturados ou não saturados, iguais ou diferentes, que contêm 1 a 12 átomos de carbono; e

o símbolo R representa um radical metilo ou etilo.

5.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de o silano que possui **duas ligações Si-O-C ser escolhido entre os compostos de fórmula** geral



na qual

os símbolos R_1 e R_2 representam radicais hidrocarbonados lineares ou ramificados, saturados e que não possuem heteroátomos, iguais ou diferentes, e que contêm 1 a 12 átomos de carbono; e

o símbolo R representa um radical metilo ou etilo.

6.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de o cocatalisador ser associado com um componente catalítico que compreende um éster que actua como doador de electrões interno.

R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM COCATALISADOR DE POLIMERIZAÇÃO DE PROPILENO, À BASE DE SILANO E DE MONOÉTER"

A invenção refere-se ao processo para a preparação de um cocatalisador à base de composto orgânico de alumínio e de doador de electrões externo utilizado, no sistema catalítico para a polimerização de propileno ou a sua copolimerização com etileno ou uma alfa-olefina de C_4 a C_{12} , em associação com um componente catalítico que compreende pelo menos um composto de titânio e um doador de electrões interno suportados sobre um halogeneto de magnésio, caracterizado pelo facto de o doador de electrões externo ser constituído pela associação de um silano não aromático que possui duas ligações Si-O-C e um monoéter e/ou um silano que possui uma única ligação Si-O-C.

Agilhom