



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

(21) **PI0611461-0 A2**

(22) Data de Depósito: 15/03/2006
(43) Data da Publicação: 08/09/2010
(RPI 2070)



(51) Int.Cl.:

C08F 4/654
C08F 10/00
B01J 31/12
B01J 31/14
B01J 27/135
B01J 27/138
C08F 4/656

(54) Título: **COMPONENTES CATALÍTICOS PARA A POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS**

(30) Prioridade Unionista: 30/03/2005 EP 05102483.4,
01/04/2005 US 60/667,252, 01/04/2005 US 60/667,252, 30/03/2005 EP
05102483.4

(73) Titular(es): Basell Poliolefine Italia S.R.L

(72) Inventor(es): Dario Liguori, Giampiero Morini, Gianni Vitale,
Isabella Maria Vittoria Camurati, Tiziano Dall'Occo

(74) Procurador(es): Advocacia Pietro Ariboni S/C

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006060738 de 15/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/103171 de 05/10/2006

(57) Resumo: Componentes catalíticos para a polimerização de olefinas. O presente invento descreve componentes catalíticos para a polimerização de etileno compreendendo Ti, Mg, halogênio, grupos OR, em que R é um grupo hidrocarboneto C1-C12 opcionalmente contendo heteroátomos, tendo uma razão molar de OR/Ti na faixa de 0,1 a 1,5, uma razão molar de Mg/Ti menor que 8, uma quantidade de titânio, com relação ao peso total de dito componente catalítico sólido maior que 4% em peso, caracterizados por um padrão específico de SS-NMR, e que são particularmente úteis para preparar polímeros cristalinos de etileno com MWD estreita.

Componentes catalíticos para a polimerização de olefinas.

Refere-se o presente invento a componentes catalíticos para a polimerização de etileno e suas misturas com olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é um radical alquila, cicloalquila ou arila tendo de 2 a 12 átomos de carbono, na presença de um catalisador compreendendo Ti, Mg, halogênio, grupos OR^1 numa razão específica, que podem ser obtidos reagindo-se, sob condições específicas, um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação Ti-Cl com um precursor particular. Os componentes catalíticos de acordo com o presente invento são adequadamente usados em processos de (co)polimerização de etileno para preparar, em altos rendimentos, especialmente polímeros de etileno tendo uma distribuição de pesos moleculares (MWD) médio-estreita. A MWD é uma característica importante dos polímeros de etileno pelo fato dela afetar tanto o comportamento reológico, e portanto a processabilidade, como as propriedades mecânicas finais. Em particular, no caso de LLDPE, polímeros com MWD estreita são adequados para filmes e moldagem por injeção pelo fato dos problemas de deformação e encolhimento são minimizados no artigo manufaturado. A largura da distribuição de pesos moleculares para os polímeros de etileno é geralmente expressa como a razão de fluxo de fundido F/E, que é a razão entre o índice de fluxo de fundido medido por uma carga de 21,6 kg (índice de fluxo de fundido F) e aquele medido com uma carga de 2,16 kg (índice de fluxo de fundido E). As medidas de índice de fluxo de fundido são executadas de acordo com a norma ASTM D-1238 e a 190°C. Um componente catalítico para preparar (co)polímeros de etileno tendo uma MWD estreita é descrito no pedido de patente européia EP-A-553805. O catalisador, compreendendo Ti, Mg, halogênio, grupos OR^1 é caracterizado por uma razão OR/Ti de pelo menos 0,5, por uma porosidade (determinada com porosímetro de mercúrio) de 0,35 a 0,7 que adicionalmente tem uma distribuição específica de poros. Dito catalisador é obtido por um processo particularmente longo que compreende a preparação de um aduto de MgCl_2 -álcool tendo cerca de 3 moles de álcool que é primeiramente desalcoolizado termicamente até um teor intermediário e álcool e então é quimicamente desalcoolizado quase totalmente. O precursor poroso criado é então reagido com um composto alcóxi titânio na presença de um agente halogenante e, opcionalmente, de um agente redutor. O catalisador assim obtido é capaz de produzir (co)polímeros de etileno com uma MWD estreita mas as atividades de polimerização são baixas. Os catalisadores que são o produto de um processo um tanto mais simples são descritos na patente US 4 220 554. Eles são obtidos pela reação de um grande excesso de TiCl_4 com precursores catalíticos de fórmula geral $\text{MgCl}_n(\text{OR})_{2-n}$ na presença de um composto doador de elétrons interno em altas temperaturas (120°C). A resposta a hidrogênio do componente catalítico final, entretanto, não é satisfatória.

Na patente EP 301 894, um catalisador compreendendo Ti, Mg, halogênio, grupos OR (R é um radical hidrocarboneto alifático, aromático ou

cicloalifático) em que a razão molar Mg/Ti é de 0,5 a 50 e a razão OR/Ti é de 1,5 a 5, é usado para a preparação de copolímeros amorfos de etileno. Todos os exemplos são dirigidos para a produção de copolímeros e terpolímeros amorfos sem nenhuma indicação sobre a adequação para a produção de polímeros cristalinos de etileno com uma distribuição médio-estreita de pesos moleculares.

Portanto, ainda é sentida a necessidade de um componente catalítico adequado para formar um sistema catalítico exibindo um bom balanço de atividade de polimerização, capacidade de formar polímeros de etileno com uma MWD estreita e boa resposta a hidrogênio.

O depositante descobriu que as necessidades mencionadas acima são satisfeitas por componentes catalíticos caracterizados por certas características químicas e por um padrão específico quando analisados através de RMN de estado sólido (SS-NMR). Em particular, dito componente catalítico sólido compreende Ti, Mg, halogênio, grupos OR^I , em que R^I é um grupo hidrocarboneto C_1 - C_{12} opcionalmente contendo heteroátomos, tendo uma razão molar de OR^I/Ti na faixa de 0,1 a 1,5, uma razão molar de Mg/Ti menor que 8, uma quantidade de titânio, com relação ao peso total de dito componente catalítico sólido maior que 4% em peso, e exibindo um padrão de SS-NMR registrado sob as condições estabelecidas abaixo um ou mais sinais (A) tendo um máximo na região de 60 a 75 (ppm) e um ou mais sinais (B) tendo um máximo na região de 78 a 108 (ppm) tal que a razão I^A/I^B , em que I^A é a integral de sinais tendo o máximo na região entre 60 e 75 ppm e I^B é a integral de sinais tendo o máximo na região entre 78 e 108 ppm, é maior que 0,8.

Preferencialmente, a razão I^A/I^B é maior que 1 e mais preferencialmente está na faixa de 1 a 10. Em casos particulares, a razão I^A/I^B pode ser preferencialmente maior que 10.

Numa aspecto preferido a quantidade de titânio, com relação ao peso total de dito componente catalítico sólido, é maior que 5% e preferencialmente maior que 6% em peso.

Além disso, dita razão molar OR^I/Ti é preferencialmente maior que 0,3, muito preferivelmente maior que 0,5. Numa forma de realização ainda mais preferida, a dita razão é maior que 0,7 e está compreendida na faixa de 0,8 a 1,4.

O depositante também descobriu que os componentes catalíticos mencionados acima compreendendo Ti, Mg, halogênio, grupos OR^I , em que R^I é um grupo hidrocarboneto C_1 - C_{12} opcionalmente contendo heteroátomos, uma razão molar OR^I/Ti na faixa de 0,1 a 1,5, uma razão molar de Mg/Ti de menos de 8 e uma quantidade de titânio, com relação ao peso total de dito componente catalítico sólido, maior que 4% em peso, podem ser caracterizados pelo fato de serem obteníveis pela reação de um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação Ti-Cl com um precursor

catalítico de fórmula $\text{MgCl}_n(\text{OR}^1)_{2-n}$, em que n é de 0,5 a 1,5 e R^1 tem o significado dado acima.

5 Numa forma preferida de realização do presente invento, R^1 é um grupo hidrocarboneto $\text{C}_1\text{-C}_8$ escolhido dentre os grupos alquila. Dentre eles, são particularmente preferidos metila, etila, n-propila, n-butila, i-butila e t-butila.

Além disso, dita razão molar OR^1/Ti é preferencialmente maior que 0,3, mais preferivelmente maior que 0,5. Numa forma de realização ainda mais preferida, a dita razão é maior que 0,7 e está compreendida na faixa de 0,8 a 1,4.

10 Dentre os compostos de titânio contendo pelo menos uma ligação Ti-halogênio, são preferidos aqueles tendo a fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^1)_p\text{Cl}_y$, em que R^1 tem o significado dado acima, p é a valência do titânio e y é um número compreendido entre 1 e p . São particularmente preferidos os compostos de titânio em que y é 3 ou 4, o TiCl_4 sendo especialmente preferido.

15 Dentre os precursores catalíticos são particularmente preferidos aqueles em que R^1 é escolhido dentre um grupo hidrocarboneto $\text{C}_1\text{-C}_8$, preferencialmente etila, e n varia de 0,6 a 1,4, em particular de 0,7 a 1,3, especialmente de 0,8 a 1,2. Os ditos precursores catalíticos podem ser gerados por reação de troca entre compostos organometálicos de fórmula $\text{Cl}_m\text{MgR}_{2-m}$ em que m é de 0,5 a 1,5, R é um grupo hidrocarboneto, com uma fonte apropriada de grupo OR^1 . As fontes de OR^1 são, por exemplo, os álcoois R^1OH ou, preferencialmente, um composto de silício de fórmula $(\text{R}^1\text{O})_r\text{SiR}_{4-r}$, em que r é de 1 a 4 e R^1 tem o significado dado acima. Por sua vez, como é geralmente sabido do estado da técnica, os compostos organometálicos de fórmula $\text{Cl}_m\text{MgR}_{2-m}$ podem ser obtidos pela reação entre o metal Mg e um cloreto orgânico RCl , em que R é como definido acima, opcionalmente na presença dos promotores adequados. Preferencialmente, a formação de $\text{Cl}_m\text{MgR}_{2-m}$ e a posterior troca com a fonte OR^1 ocorre numa única etapa. A reação pode ser executada num meio líquido inerte tal como um hidrocarboneto que seja líquido à temperatura ambiente. Usualmente, ocorrida uma quantidade substancial de troca com a fonte OR , os precursores catalíticos são precipitados e podem ser facilmente isolados.

30 Como mencionado acima, a reação entre o composto de titânio tendo pelo menos uma ligação Ti-Cl e o precursor catalítico deve ser executada sob condições tais que o produto da reação tenha uma razão molar OR^1/Ti final compreendida entre 0,1 e 1,5. Isto está dentro do conhecimento ordinário dos técnicos da área e há vários meios de se obter os mesmos resultados.

35 De acordo com uma forma preferida de realização, o componente catalítico é obtido pela reação do precursor catalítico com um composto de titânio, preferencialmente TiCl_4 , usado numa quantidade tal que a razão molar entre o composto de titânio e os grupos OR^1 do precursor catalítico é maior que 4. A razão pode

ser maior que 6 ou mesmo maior que 10. Nesta forma de realização, a temperatura de reação não é particularmente crítica e é preferencialmente mantida em valores variando de 40 a 150°C e preferencialmente na faixa de 70 a 140°C. Quando usando um excesso suficiente de composto líquido de titânio, preferencialmente TiCl_4 , um meio líquido inerte
5 pode ser omitido uma vez que o composto de titânio atua simultaneamente como agente halogenante e meio de reação. Entretanto, se desejado, um meio líquido inerte também pode ser usado nesta forma de realização. Os meios inertes preferidos são hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, opcionalmente clorados, e dentre eles aqueles tendo de 3 a 20 átomos de carbono. São especialmente preferidos o propano, n-butano,
10 n-pentano, n-hexano, n-heptano, benzeno, tolueno e seus isômeros. Misturas de dois ou mais de ditos hidrocarbonetos podem ser usadas. Devido à capacidade halogenante do composto de titânio, com a reação com o precursor catalítico, pode ser formada uma certa quantidade de cloreto de magnésio.

De acordo com uma outra forma preferida de realização, o
15 composto de titânio é usado em quantidades tais que a razão molar entre o composto de titânio e os grupos OR^1 do precursor catalítico podem ser menores que 4. Sob estas condições, a temperatura se torna crítica e é preferencialmente mantida em valores maiores que 100°C ainda mais preferencialmente na presença de um meio líquido tal como aquele descrito acima.

20 Os componentes catalíticos de acordo com o presente invento são convertidos em catalisadores para a polimerização de olefinas pela reação com compostos organoalumínio de acordo com métodos conhecidos.

Em particular, é um objetivo do presente invento um catalisador para a polimerização de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é hidrogênio ou um
25 radical hidrocarbila com de 1 a 12 átomos de carbono, compreendendo o produto da reação entre:

- (a) um componente catalítico sólido como descrito acima,
- (b) um composto alquilalumínio e, opcionalmente,
- (c) um composto doador de elétrons externo.

30 O composto alquilalumínio pode ser preferencialmente escolhido dentre os compostos trialquilalumínio tais como por exemplo trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA), triisobutilalumínio (TIBA), tri-n-butilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio. Também podem ser usados os haletos de alquilalumínio, e em particular os cloretos de alquilalumínio, tais como cloreto de dietilalumínio (DEAC),
35 cloreto de diisobutilalumínio, sesquicloreto de alumínio e cloreto de dimetilalumínio (DMAC). Também é possível usar, e em certos casos é preferido usar, misturas de trialquilaluminios com haletos de alquilalumínio. Dentre elas, as misturas entre TEA e DEAC são particularmente preferidas.

Os componentes de (a) a (c) mencionados acima podem ser alimentados separadamente ao reator em que, sob as condições de polimerização, pode-se explorar a sua atividade.

O sistema catalítico assim formado pode ser usado diretamente no processo de polimerização principal ou, alternativamente, pode ser prepolimerizado de antemão. Uma etapa de prepolimerização é usualmente preferida quando o processo de polimerização principal é executado em fase gasosa. A prepolimerização pode ser executada com qualquer uma das olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é H ou um grupo hidrocarboneto $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. Em particular, é especialmente preferido prepolimerizar etileno ou suas misturas com uma ou mais α -olefinas, ditas misturas contendo até 20% molar de α -olefina, formando quantidades de polímero de cerca de 0,1 g por grama de componente catalítico sólido a até 1000 g por grama de componente catalítico sólido. A etapa de prepolimerização pode ser executada em temperaturas de 0 a 80°C , preferencialmente de 5 a 70°C , na fase líquida ou gasosa. A etapa de prepolimerização pode ser realizada em linha como parte de um processo contínuo de polimerização, ou separadamente, num processo em lote. A prepolimerização em lote do catalisador do presente invento com etileno a fim de produzir uma quantidade de polímero variando de 0,5 a 20 g por grama de componente catalítico é particularmente preferida. Exemplos de processos em fase gasosa em que é possível usar os catalisadores de acordo com o presente invento são descritos nos pedidos de patente WO 92/21706 e WO/03078 e na patente US 5 733 987. Estes processos compreendem uma etapa de pré-contato dos componentes catalíticos, uma etapa de prepolimerização e uma etapa de polimerização em fase gasosa em um ou mais reatores numa série de reatores de leito fluidizado ou mecanicamente agitado. Numa forma particular de realização, o processo de polimerização em fase gasosa pode ser adequadamente executado de acordo com as seguintes etapas:

- (i) prepolimerizar com uma ou mais olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é H ou um grupo hidrocarboneto $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, até formar quantidades de polímero de cerca de 0,1 a cerca de 1000 g por grama de componente catalítico sólido (a); e
- (ii) polimerizar etileno em fase gasosa, ou suas misturas com olefinas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é H ou um grupo hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono, em um ou mais reatores de leito fluidizado ou mecanicamente agitado, na presença do produto proveniente de (i).

Entretanto, os catalisadores do presente invento são particularmente adequados para polimerização em lama em um meio inerte tal como propano, butano, pentano, hexano, heptano e suas misturas.

Como já mencionado, os catalisadores do presente invento são adequados para preparar polímeros cristalinos de etileno tendo o balanço desejado

de atividade catalítica, resposta a hidrogênio e MWD adequada. Em particular, é possível obter uma distribuição de pesos moleculares muito estreita que é caracterizada por uma razão F/E de menos de 40 e em alguns casos de menos de 35 e em alguns casos de menos de 30. Quando o etileno é polimerizado juntamente com uma quantidade menor de α -olefina como comonômero, escolhida dentre propileno, buteno-1, hexeno-1 e octeno-1, é obtido um polietileno linear de baixa densidade tendo uma densidade mais baixa que $0,940 \text{ g/cm}^3$ com uma qualidade muito boa que é indicada pela baixa razão entre o peso da fração solúvel em xileno e o peso do comonômero na cadeia. Em adição, o catalisador do presente invento também exibe uma resposta muito boa a hidrogênio, i.e., a capacidade de produzir polímeros de baixo peso molecular dependendo de um dado teor de regulador de peso molecular (usualmente hidrogênio) no sistema de polimerização. Esta característica é particularmente útil quando devem ser preparados polímeros com distribuição bimodal de pesos moleculares em etapas sequenciais de polimerização. Neste caso, é adequado ter um catalisador com uma boa resposta a hidrogênio porque polímeros de baixo peso molecular são produzidos com uma quantidade menor de regulador de peso molecular e, como consequência, com uma atividade maior.

Exemplos não limitativos de outros polímeros que podem ser preparados com o catalisador de acordo com o presente invento são polietilenos de densidade muito baixa e ultra baixa (VLDPE e ULDPE, tendo uma densidade mais baixa que $0,920 \text{ g/cm}^3$, até $0,880 \text{ g/cm}^3$) consistindo de copolímeros de etileno com uma ou mais α -olefinas tendo de 3 a 12 átomos de carbono, tendo um teor molar de unidades derivadas de etileno de mais de 80%; polímeros de etileno de alta densidade (HDPE, tendo uma densidade maior que $0,940 \text{ g/cm}^3$), compreendendo homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com α -olefinas tendo de 3 a 12 átomos de carbono; copolímeros elastoméricos de etileno e propileno e terpolímeros elastoméricos de etileno e propileno com proporções menores de um dieno tendo um teor em peso de unidades derivadas de etileno de entre cerca de 30 e 70%. Os seguintes exemplos são dados a fim de descrever ainda mais o presente invento de forma não limitativa.

CARACTERIZAÇÃO

As propriedades foram determinadas de acordo com os seguintes métodos:

Índice de fluxo de fundido: medido a 190°C de acordo com a norma ASTM D-1238, condição "E" (carga de 2,16 kg), condição "P" (carga de 5,0 kg) e condição "F" (carga de 21,6 kg);

Fração solúvel em xileno: A solubilidade em xileno a 25°C foi determinada de acordo com o seguinte método: cerca de 2,5 g de polímero e 250 cm^3 de o-xileno foram colocados num frasco de fundo redondo dotado de resfriador e de condensador de refluxo e

mantidos sob nitrogênio. A mistura obtida foi aquecida até 135°C e foi mantida sob agitação por 60 minutos. A solução final foi deixada a esfriar até 25°C sob agitação contínua, e então foi filtrada. O filtrado foi então evaporado num fluxo de nitrogênio a 140°C até atingir peso constante. O teor de dita fração solúvel em xileno é expresso

5 como uma percentagem dos 2,5 g originais.

Teor de comonômero: o buteno-1 ou α -olefinas foram determinados via espectroscopia de infravermelho.

Densidade efetiva: ASTM-D 1505

Análise Térmica: As medidas calorimétricas foram realizadas usando um calorímetro de

10 análise diferencial DSP Perkin-Elmer. O instrumento foi calibrado com padrões de índio e de estanho. A amostra pesada (de 5 a 10 mg), obtida a partir da determinação do Índice de Fluxo de Fundido, foi vedada em painéis de alumínio, termostatzada a 5°C por 3 minutos, aquecida até 200°C a 20°C/min. e mantida naquela temperatura por um tempo longo o bastante (5 minutos) para permitir a completa fusão de todos os cristalitos.

15 Sucessivamente, após resfriar a 20°C/min. até -20°C, a temperatura de pico foi assumida como temperatura de cristalização (T_c). Após ficar 5 minutos a 0°C, a amostra foi aquecida até 200°C a uma taxa de 20°C/min. Nesta segunda etapa de aquecimento, a temperatura de pico foi assumida como a temperatura de fusão (T_m) e a área como a entalpia global de fusão (ΔH).

20 Determinação de Mg, Ti: foi executada via espectroscopia de emissão de plasma indutivamente acoplada (ICP).

Determinação de Cl: foi executada via titulação potenciométrica.

Determinação de alcóxidos (como ROH): via análise de cromatografia gasosa após a hidrólise do catalisador.

25 Análise RMN de estado sólido: Os espectros de RMN- ^{13}C de estado sólido foram registrados num espectrômetro Bruker DPX-200 operando a 50,32 MHz no modo Transformada de Fourier. As amostras foram medidas à temperatura ambiente num rotor de ZrO_2 de 7 mm usando uma velocidade de giro de 4 kHz. Os transientes foram acumulados usando a técnica de polarização cruzada-ângulo mágico de giro (CP-MAS)

30 com um intervalo entre ciclos de 5 s e um tempo de contato de 1 ms. Todos os experimentos RMN empregaram um campo de desacoplamento de próton de magnitude suficiente para garantir o desacoplamento total por toda a janela espectral.

Os rotores foram preparados sob atmosfera de nitrogênio.

O polietileno cristalino em fase ortorrômbica foi tomado como referência externa em

35 32,85 ppm a partir de tetrametilsilano (TMS).

I_A é definida como a integral dos sinais tendo o máximo na região entre 60 e 75 ppm.

I_B é definida como a integral dos sinais tendo o máximo na região entre 78 e 108 ppm.

Polimerização de etileno: procedimento geral.

Uma autoclave de aço inoxidável de 4,5 L equipada com agitador, indicador de temperatura e pressão, linha de alimentação para hexano, etileno e hidrogênio, foi usada e purificada pelo fluxo de nitrogênio puro a 70°C por 60 minutos. Então, 1550 cm³ de hexano contendo 4,9 cm³ de solução 10% p/v de TEA/hexano foram introduzidos a uma temperatura de 30°C sob fluxo de nitrogênio. Em uma garrafa de vidro separada de fundo redondo de 200 cm³ foram sucessivamente introduzidos, 50 cm³ de hexano anidro, 1 cm³ de solução 10% p/v de TEA/hexano e cerca de 0,010 a 0,025 g do componente catalítico da tabela 1. Eles foram misturados, esperaram 10 min. à temperatura ambiente e foram introduzidos sob fluxo de nitrogênio ao reator. A autoclave foi fechada, e então a temperatura foi elevada até 85°C, e foram adicionados hidrogênio (pressão parcial como indicado na tabela 2) e etileno (7,0 bar de pressão parcial).

Sob agitação contínua, a pressão total foi mantida a 85°C por 120 min. pela alimentação de etileno. No final, o reator foi despressurizado e a temperatura caiu até 30°C. O polímero recuperado foi secado em 70°C sob fluxo de nitrogênio.

EXEMPLOS

Todos os solventes foram desoxigenados, secados sobre LiAlH₄, e destilados sob atmosfera de nitrogênio antes do uso.

TEA é trietilalumínio.

TiBA é triisobutilalumínio.

Preparação geral do precursor

A síntese do precursor foi realizada como descrito no Exemplo 1 da patente US 4 220 554. O suporte assim obtido tinha a seguinte composição:

Mg, 20,2% p

Cl, 29,8% p

grupos EtO 41,5% p

Exemplo 1

Num frasco de fundo redondo de quatro gargalos e 500 cm³, purgado com nitrogênio, 280 cm³ de heptano e 17,7 g (147 mg.at. de Mg) do suporte previamente preparado foram introduzidos a 25°C. Então, na mesma temperatura, 103 mmol de TiCl₄ foram adicionados sob agitação. Então, a temperatura foi elevada a 120°C em 1 h e mantida por 2 horas. Então a agitação foi interrompida, o produto sólido foi deixado a decantar por 30 minutos e o líquido sobrenadante foi sifonado.

O sólido foi lavado duas vezes com heptano anidro (2 x 100 cm³) a 50°C e três vezes a 25°C. Finalmente, o sólido foi secado sob vácuo e analisado. Os resultados são relatados na tabela 1. O catalisador foi usado na polimerização de etileno de acordo com o procedimento geral de polimerização sob as condições

específicas relatadas na tabela 2.

Exemplo 2

Num frasco de fundo redondo de quatro gargalos e 500 cm³, equipado com agitador mecânico e purgado com nitrogênio, foram carregados 220 cm³ de TiCl₄. A temperatura foi estabelecida em 0°C e 15,3 g (127 mg.at. de Mg) do suporte sólido foram lentamente adicionados. A temperatura foi elevada até 120°C e a mistura foi agitada por 1 hora. Então, a agitação foi interrompida, o produto sólido foi deixado a decantar e o líquido sobrenadante foi sifonado. Dito procedimento de titanação foi repetido duas vezes sob as mesmas condições por 0,5 hora.

O sólido foi lavado duas vezes com heptano anidro (2 x 100 cm³) a 40°C e duas vezes a 25°C, recuperado, secado sob vácuo e analisado. As características estão coletadas na tabela 1.

O catalisador foi usado na polimerização de etileno de acordo com o procedimento geral de polimerização sob as condições específicas relatadas na tabela 2.

Exemplo 3

Num frasco de fundo redondo de quatro gargalos e 800 cm³, equipado com agitador mecânico e purgado com nitrogênio, foram carregados 600 cm³ de TiCl₄. A temperatura foi estabelecida em 0°C e 30 g (249 mg.at. de Mg) do suporte sólido foram lentamente adicionados. A temperatura foi elevada até 135°C em cerca de 90 minutos e a mistura foi agitada por 2 horas. Então, a agitação foi interrompida, o produto sólido foi deixado a decantar e o líquido sobrenadante foi sifonado. O sólido foi lavado duas vezes com heptano anidro (2 x 100 cm³) a 60°C e duas vezes a 25°C, recuperado, secado sob vácuo e analisado. As características estão coletadas na tabela 1. O catalisador foi usado na polimerização de etileno de acordo com o procedimento geral de polimerização sob as condições específicas relatadas na tabela 2.

Exemplo comparativo 1

Um componente catalítico foi preparado de acordo com a descrição do Exemplo 2(a) da patente US 4 220 554. O catalisador foi usado na polimerização de etileno de acordo com o procedimento geral de polimerização sob as condições específicas relatadas na tabela 2.

TABELA 1

EX.	Preparação do catalisador				Composição do catalisador				SS-NMR I _A /I _B
	Solvente	Ti/Mg m.r.	Temp. °C	Tempo h	Mg % p	Ti % p	EtOH % p	EtO/Ti % p	
1	decano	0,7	120	2	13,8	11,1	10,9	1,0	1,11
12	TiCl ₄	17,7	120	1/0,5/0,5	19,1	5,5	5,2	1,0	--

13	TiCl ₄	20,7	135	2	18,1	7,2	4,0	0,6	> 55
Comp.	TiCl ₄ /EB	10,2	120/120	2/2	21,6	3,2	3,0	1,0	--

TABELA 2

EX.	Condições de polimerização		Caracterização do polímero			
	H ₂ bar	Polímero g	Rendimento kg/gCAT	MI E g/10'	MIF/MIP	MIF/MIE
1	3,00	400	20,7	2,5	10,3	30,9
2	4,00	550	26,4	10,40	10,9	32,5
3	3,00	484	32,0	1,8	10,6	32,5
Comp.	4,00	168	8,5	1,6	9,8	30,7

Reivindicações

1. "Componentes catalíticos para a polimerização de olefinas", **caracterizados** pelo fato de compreender Ti, Mg, halogênio, grupos OR^I , em que R^I é um grupo hidrocarboneto C_1-C_{12} opcionalmente contendo heteroátomos, tendo uma razão molar de OR^I/Ti na faixa de 0,1 a 1,5, uma razão molar de Mg/Ti menor que 8, uma quantidade de titânio, com relação ao peso total de dito componente catalítico sólido maior que 4% em peso, e mostrando no padrão de SS-NMR, registrado sob as condições estabelecidas abaixo, um ou mais sinais (A) tendo um máximo na região de 60 a 75 (ppm) e um ou mais sinais (B) tendo um máximo na região de 78 a 108 tal que a razão I^A/I^B , em que I^A é a integral de sinais tendo o máximo na região entre 60 e 75 ppm e I^B é a integral de sinais tendo o máximo na região entre 78 e 108 ppm, é maior que 0,8.
2. "Componentes", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizados** pelo fato que a razão I_A/I_B é maior que 1.
3. "Componentes", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizados** pelo fato que R^I é um grupo hidrocarboneto C_1-C_8 escolhido dentre os grupos alquila.
4. "Componentes", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizados** pelo fato que a quantidade de titânio, com relação ao peso total do componente catalítico sólido, é maior que 5%.
5. "Componentes", de acordo com a reivindicação 1, **caracterizados** pelo fato que a razão molar OR^I/Ti é maior que 0,3.
6. "Componentes catalíticos para a polimerização de olefinas", **caracterizados** pelo fato de compreender Ti, Mg, halogênio, grupos OR^I , em que R^I é um grupo hidrocarboneto C_1-C_{12} opcionalmente contendo heteroátomos, uma razão molar OR^I/Ti na faixa de 0,1 a 1,5, uma razão molar de Mg/Ti de menos de 8 e uma quantidade de titânio, com relação ao peso total de dito componente catalítico sólido, maior que 4% em peso, obteníveis pela reação de um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação Ti-Cl com um precursor catalítico de fórmula $MgCl_n(OR^I)_{2-n}$, em que n é de 0,5 a 1,5 e R^I tem o significado dado acima.
7. "Componentes", de acordo com a reivindicação 6, **caracterizados** pelo fato que os compostos de titânio são aqueles compostos tendo a fórmula $Ti(OR^I)_pCl_y$, em que R^I tem o significado dado acima, p é a valência do titânio e y é um número compreendido entre 1 e p.
8. "Componentes", de acordo com a reivindicação 6, **caracterizados** pelo fato de reagir o precursor catalítico com um composto de titânio, usado numa quantidade tal que a razão molar entre o composto de titânio e os grupos OR^I do precursor catalítico é de menos de 4.
9. "Catalisador para a polimerização de olefinas", olefinas

$\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é hidrogênio ou um radical hidrocarbila com de 1 a 12 átomos de carbono, **caracterizado** pelo fato de compreender o produto da reação entre:

(a) um componente catalítico sólido de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes,

5 (b) um composto alquilalumínio e, opcionalmente,

(c) um composto doador de elétrons externo.

10. "Processo para a polimerização de olefinas",
caracterizado pelo fato de ser realizado na presença do catalisador de acordo com a reivindicação 9.

Resumo

Componentes catalíticos para a polimerização de

olefinas. O presente invento descreve componentes catalíticos para a polimerização de etileno compreendendo Ti, Mg, halogênio, grupos OR^I , em que R^I é um grupo hidrocarboneto C_1-C_{12} opcionalmente contendo heteroátomos, tendo uma razão molar de OR^I/Ti na faixa de 0,1 a 1,5, uma razão molar de Mg/Ti menor que 8, uma quantidade de titânio, com relação ao peso total de dito componente catalítico sólido maior que 4% em peso, caracterizados por um padrão específico de SS-NMR, e que são particularmente úteis para preparar polímeros cristalinos de etileno com MWD estreita.