



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

(11) PI 0413962-3 B1



(22) Data do Depósito: 18/08/2004

(45) Data de Concessão: 02/02/2021

(54) Título: PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO EM FASE GASOSA

(51) Int.Cl.: C08F 110/02; C08F 2/34.

(30) Prioridade Unionista: 23/09/2003 US 60/505,330.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC..

(72) Inventor(es): RICHARD E. CAMPBELL JR.; LINFENG CHEN; ROGER B. PAINTER; ROBERT N. REIB; MICHAEL W. TILSTON.

(86) Pedido PCT: PCT US2004026641 de 18/08/2004

(87) Publicação PCT: WO 2005/035597 de 21/04/2005

(85) Data do Início da Fase Nacional: 08/03/2006

(57) Resumo: "PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS OLEFÍNICOS". Processo para a polimerização de monômeros olefínicos compreendendo contatar etileno ou uma mistura de etileno e uma ou mais 244>olefinas de C~ 4-8~ com uma composição de catalisador compreendendo compostos procatalisadores Ziegler-Natta contendo um ou mais metais de transição de Grupo 3-10; um ou mais co-catalisadores de alquilalumínio; e um ou mais agentes controladores de polimerização, caracterizado pelo fato de pelo menos um de tais agentes controladores ser um alquil ou aril éster de um ácido (poli)carboxílico alifático ou aromático contendo opcionalmente um ou mais substituintes compreendendo um heteroátomo de Grupo 13, 14, 15, ou 16.

“PROCESSO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO EM FASE GASOSA”

Histórico da invenção

[001] A invenção presente refere-se às composições de catalisadores Ziegler-Natta para uso na polimerização de etileno tendo propriedades de polimerização em temperaturas elevadas melhoradas. Mais particularmente, a invenção presente refere-se a tais composições de catalisadores que são auto-limitadoras ou auto-extintoras, evitando assim aglomeração de polímero, problemas de operabilidade, e/ou blindagem, entroncamento ou incrustações de reator devido ao superaquecimento localizado ou ainda polimerizações “aceleradas anormalmente”.

[002] As composições de catalisadores Ziegler-Natta são bem conhecidas na técnica. Tipicamente, estas composições incluem um metal de transição de Grupo 3-10 contendo um composto procatalisador, especialmente um complexo de parcelas de alcóxido de C_{1-6} e/ou arilóxido de C_{6-10} de titânio, haleto, e opcionalmente magnésio; um co-catalisador de alquilalumínio, especialmente um composto de trialquilalumínio; e um suporte, preferivelmente dicloreto de magnésio finamente dividido. Exemplos não limitativos de complexos de metal do Grupo 4 apropriados que são úteis como procatalisadores incluem $TiCl_4$, $TiCl_3$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_3H_7)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$, $TiCl_3.1/3AlCl_3$, $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$, $MgTi(OC_2H_5)_5Cl$, $MgTi(OC_2H_5)_4Cl_2$, $MgTi(OC_2H_5)_3Cl_3$, $MgTi(OC_2H_5)_2Cl_4$, $MgTi(OC_2H_5)Cl_5$, e misturas dos mesmos. Componentes apropriados adicionais da composição de catalisador Ziegler-Natta podem incluir um doador de elétron interno, especialmente ésteres de alquila de C_{1-6} de ácidos dicarboxílicos ou carboxílicos

aromáticos; dispersantes; tensoativos, diluentes; suportes inertes tais como sílica ou alumina, agentes ligantes; e compostos antiestáticos. Mostram-se exemplos de composições de catalisadores Ziegler-Natta nas patentes U.S. nºs 4.107.413, 4.115.319, 4.220.554, 4.294.721, 4.302.565, 4.302.566, 4.330.649, 4.439.540, 4.442.276, 4.460.701, 4.472.521, 4.540.679, 4.547.476, 4.548.915, 4.562.173, 4.728.705, 4.816.433, 4.829.037, 4.927.797, 4.990.479, 5.028.671, 5.034.361, 5.066.737, 5.066.738, 5.077.357, 5.082.907, 5.106.806, 5.146.028, 5.151.399, 5.153.158, 5.229.342, 5.247.031, e 5.247.032.

[003] Num processo contínuo típico de polimerização em fase gasosa, incrustação ou blindagem pode conduzir à operação ineficaz de vários componentes de reator. Por exemplo, a acumulação de polímero sólido nas superfícies do reator, a placa distribuidora, sensores de monitoramento, e o sistema de reciclagem podem levar a dificuldades na operação e a uma parada prematura do reator. Frequentemente encontra-se este problema durante a polimerização de etileno e de misturas de etileno/ α -olefina de C₄₋₈ uma vez que a reação de polimerização é executada tipicamente em temperaturas que estão relativamente próximas da temperatura de amolecimento ou do ponto de fusão do polímero resultante.

[004] Razões para a ocorrência de blindagem ou incrustações e soluções para os vários problemas de operabilidade de processo assim causados têm sido mencionados por muitos na técnica. Por exemplo, as patentes U.S. nºs 4.792.592, 4.803.251, 4.855.370 e 5.391.657 todas discutem técnicas para reduzir geração de estática, e no final das contas incrustações num processo de polimerização em fase

gasosa através do uso de água, álcoois, cetonas, e/ou aditivos químicos inorgânicos. A WO 97/14721 discute a supressão e finos para o mesmo propósito adicionando um hidrocarboneto inerte ao reator. A patente U.S. nº 5.627.243 discute um novo tipo de placa distribuidora para uso em reatores de fase gasosa de leito fluidizado. A WO 96/08520 discute evitar a introdução de um lavador no reator. A patente U.S. nº 5.461.123 discute usar ondas sonoras para reduzir a blindagem. A patente U.S. nº 5.066.736 e EP-A1 0 549 252 discutem a introdução de um retardador de atividade no reator para reduzir os aglomerados. A patente U.S. nº 5.610.244 diz respeito à alimentação de monômero diretamente no reator acima do leito para evitar incrustações e melhorar a qualidade do polímero. A patente U.S. nº 4.012.574 discute adicionar um composto ativo de superfície, tal como um grupo perfluorocarboneto, à mistura reagente. As patentes U.S. nºs 5.026.795, 5.410.002, 5.034.480, 3.082.198 e EP-A-453.116 divulgam a adição de vários agentes antiestáticos à zona de polimerização para reduzir incrustações, entre outros motivos.

[005] Há outros métodos conhecidos para melhorar a operabilidade de reator incluindo revestir o equipamento de polimerização, por exemplo, tratando as paredes de um reator usando compostos de cromo tal como descrito nas patentes U.S. nºs 4.532.311 e 4.876.320, e alimentar o catalisador em regiões de partículas finas do reator, tal como discutido em WO 97/46599. Outros métodos conhecidos para reduzir incrustações incluem injetar agentes antiincrustantes ou antiestáticos no reator, controlando a taxa de polimerização na zona de reação; reconfigurar o design do reator; modificar

o sistema catalisador combinando os componentes catalisadores numa ordem particular; manipular a razão dos vários componentes catalisadores; pré-polimerizar uma porção do monômero; e variar a temperatura e/ou o tempo de contato quando se combinam os componentes da composição catalisadora. Exemplos das técnicas anteriores incluem: WO 96/11961 (uso de agente antiestático); US-A-5.283.218 (pré-polimerização); e as patentes U.S. nºs 4.9942.147 e 5.362.823 (adição de inibidores de auto-aceleração). Com respeito às duas últimas patentes, os inibidores de auto-aceleração apropriados foram adutos Diels-Alder que se decompõem em temperaturas elevadas gerando assim um veneno para a composição catalisadora, exemplificada por catas baseados em vanádio. Na patente U.S. nº 6.180.735, divulgou-se o uso de compostos carbonílicos sólidos, incluindo ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos (coluna 18, linha 57) como um componente de uma composição catalisadora para polimerização de olefinas.

[006] Embora todas estas soluções possíveis possam reduzir um pouco o nível de incrustação ou blindagem de uma polimerização em fase gasosa, algumas são de emprego caro, algumas requerem a adição de materiais estranhos indesejáveis no reator, algumas requerem monitoramento constante por um operador e adições em quantidades e em tempos que devem ser determinados empiricamente, e algumas podem não reduzir incrustações e blindagem adequadamente ou de modo suficientemente rápido para propósitos comerciais.

[007] Assim, seria vantajoso ter um processo de polimerização em fase gasosa capaz de operar continuamente com operabilidade de reator melhorada. Em particular, a indústria ainda deseja um processo de polimerização de

olefinas em fase gasosa catalisada por Ziegler-Natta operando continuamente tendo tendência reduzida de incrustações ou blindagem, e com duração aumentada de operação.

[008] Em particular, permanece uma necessidade na técnica de prover um processo de polimerização de olefinas usando uma composição de catalisador Ziegler-Natta para a polimerização de etileno, que melhore propriedades auto-limitadoras ou auto-extintoras, resultando em geração de calor e atividade catalítica efetivamente reduzidas, especialmente em temperaturas elevadas de reação. Desejavelmente, a redução na atividade de polimerização é inerente à composição catalisadora e não requer monitoramento ou intervenção externa por um operador. Além disso, permanece a necessidade na técnica em prover um aditivo ou componente (agente controlador de polimerização ou PCA) para uso em combinação com uma composição catalisadora de polimerização de olefinas que seja capaz de resultar no processo de polimerização auto-limitadora melhorado anterior.

[009] O documento WO 02/096558 descreve, *inter alia*, polimerização de olefinas em fase gasosa usando uma composição de catalisador Ziegler-Natta para a polimerização de olefinas compreendendo (i) uma composição de procatalisador sólida preparada através do contato de uma composição precursora sólida compreendendo magnésio, titânio, e parcelas de alcóxido com um composto haleto de titânio e um doador de elétron interno em um meio de reação apropriado, separando o produto sólido resultante do meio de reação e troca da funcionalidade de alcóxido residual do mesmo para funcionalidade de cloreto, por meio do contato de duas ou mais vezes com agente de halogenação de cloreto de benzoíla,

sob condições de metátese; (ii) um co-catalisador de alquilalumínio; e, opcionalmente, (iii) um agente de controle seletivo (SCA). Preferivelmente, o agente de controle seletivo (SCA) é um éster de alquila de um anel de ácido mono-ou di-carboxílico aromático substituído por alcóxi e, é usado em uma quantidade de 0,01 a 100, especialmente de 0,5 a 50, mol por mol de titânio no procatalisador. O co-catalisador de alquilalumínio é usado preferivelmente em uma razão molar de alumínio para titânio de 1:12 a 150:1, especialmente de 10:1 a 100:1. Referência é feita à homopolimerização de etileno, porém a única homopolimerização exemplificada é de propileno. Não há referência quanto ao uso de um agente de controle seletivo (SCA), durante a polimerização de etileno, e que seja afirmado, especificamente, que o agente de controle seletivo (SCA) está presente quando a composição de catalisador é usada para polimerizar α -olefinas superiores e C_3 .

Sumário da invenção

[0010] A invenção presente provê um processo de polimerização de olefinas compreendendo contatar etileno com uma composição catalisadora compreendendo um ou mais metais de transição de Grupo 3-10 contendo compostos procatalisadores de Ziegler-Natta; um ou mais co-catalisadores de alquilalumínio; e um ou mais agentes controladores de polimerização, pelo menos um deles sendo um alquil ou aril éster de um ácido (poli)carboxílico alifático ou aromático e opcionalmente contendo um ou mais substituintes compreendendo um heteroátomo de Grupo 13, 14, 15, ou 16 sendo que a temperatura de polimerização é maior que 80°C e o PCA está presente em uma razão molar de PCA: co-

catalisador (s) de 1:1 a 1:100.

[0011] A polimerização pode ser executada num único reator ou em dois ou mais reatores ligados em série ou em paralelo. O processo caracteriza-se pelo fato de reduzir blindagem ou incrustações, e duração aumentada de operação, especialmente em temperaturas elevadas de polimerização. Acredita-se que o melhoramento operacional é devido à presença do agente controlador de polimerização. Acredita-se, sem desejar estar ligado a tal crença, que o método de operação envolve uma reação supressora de polimerização, entre o PCA e o co-catalisador ou com o procatalisador para parar a reação de polimerização, especialmente em temperaturas elevadas maiores que 100°C, mais preferivelmente maiores que 110°C, causando assim uma diminuição na atividade de polimerização. A diminuição na atividade de polimerização resulta em geração reduzida de calor da reação exotérmica de polimerização. A redução na geração de calor serve para controlar desvios localizados de temperatura impedindo assim blindagem ou aglomerações. Em temperaturas normais de polimerização, o efeito sobre a atividade catalisadora é insignificante. Por essa razão, o uso de um agente controlador de polimerização de acordo com a invenção presente não altera significativamente a produtividade ou as propriedades do polímero.

Breve descrição do desenho

[0012] A Figura 1 é um gráfico da atividade das composições catalisadoras como uma função da temperatura.

Descrição detalhada da invenção

[0013] Aqui, todas as referências à Tabela Periódica dos Elementos referir-se-ão à Tabela Periódica dos Elementos,

publicada e de propriedade de CRC Press, Inc., 2001. Igualmente, qualquer referência a Grupo ou Grupos dirá respeito ao Grupo ou Grupos nesta Tabela Periódica dos Elementos usando o sistema de numeração de grupos da IUPAC.

[0014] Se aparecer aqui, o termo “compreendendo” e derivados do mesmo não pretende excluir a presença de qualquer componente, etapa ou procedimento adicional, se de propósito ou não o mesmo for aqui divulgado. De modo a evitar qualquer dúvida, todas as composições aqui divulgadas através do uso do termo “compreendendo” podem incluir qualquer aditivo, adjuvante ou composto adicional, salvo se estabelecido de modo contrário. O termo “consistindo de”, se usado, exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não delineado ou incluído em lista. O termo “ou”, salvo se estabelecido de modo contrário ou claro a partir do contexto, refere-se aos membros listados individualmente assim como em qualquer combinação. O termo “inerte” significa a substância ou substituinte que não interfira substancialmente com qualquer reação ou resultado divulgado aqui.

[0015] O termo “mistura” quando usado com respeito aos PCA's, significa o uso de dois ou mais compostos PCA simultaneamente em algum momento durante o processo de polimerização. Os PCA's individuais podem ser adicionados separadamente no reator em qualquer ordem e durante qualquer intervalo de tempo, ou pré-misturados, ou usados na forma de soluções diluídas em hidrocarbonetos dos mesmos. Além disso, outros componentes da mistura de polimerização, incluindo o procatalisador, podem ser combinados com um ou mais dos PCA's da mistura, e opcionalmente pré-polimerizados, antes da adição no reator.

[0016] Composições de catalisadores Ziegler-Natta para uso aqui compreendem um metal de transição de Grupo 3-10 contendo composto procatalisador, especialmente um complexo de parcelas de alcóxido de C₁₋₆ e/ou arilóxido de C₆₋₁₀ de titânio, haleto, e opcionalmente magnésio; um co-catalisador de alquilalumínio, especialmente um composto de trialquilalumínio; e usualmente um suporte, preferivelmente dicloreto de magnésio finamente dividido. Exemplos não limitativos de complexos de titânio apropriados que são úteis como procatalisadores incluem TiCl₄, TiCl₃, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₂H₅)₂Cl₂, Ti(OC₃H₇)₃Cl, Ti(OC₃H₇)Cl₃, Ti(OC₃H₇)₂Cl₂, Ti(OC₄H₉)Cl₃, Ti(OC₄H₉)₂Cl₂, TiCl₃.1/3AlCl₃, Ti(OC₁₂H₂₅)Cl₃, MgTi(OC₂H₅)₅Cl, MgTi(OC₂H₅)₄Cl₂, MgTi(OC₂H₅)₃Cl₃, MgTi(OC₂H₅)₂Cl₄, MgTi(OC₂H₅)Cl₅, MgCl₂.TiCl₄, MgTiCl₆.4(CH₃C(O)OC₂H₅), MgTiCl₅(CH₃COOC₂H₅)₂, Mg₂Ti₂Cl₁₂(CH₃COOC₂H₅)₇, MgTiCl₅(C₂H₅OH)₆, MgTiCl₅(CH₃OH)₁₀, MgTiCl₅(THF), MgTi₂Cl₁₂(C₆H₅CN)₇, Mg₂Ti₂Cl₁₂.6(C₆H₅COOC₂H₅), MgTiCl₆.2(C₆H₅COOC₂H₅), MgTiCl₆.6(C₅H₅N), MgTiCl₅(OCH₃).2(CH₃COOC₂H₅), MgTiCl₃N(C₆H₅)₂.3(CH₃COOC₂H₅), MgTiBr₂Cl₄.2((C₂H₅)₂O), MnTiCl₅.4(C₂H₅OH), Mg₃V₂Cl₁₂(CH₃COOC₂H₅), MgZrCl₆.4(THF), e misturas dos mesmos.

[0017] Compostos de metal de transição apropriados adicionais incluem compostos de vanádio tais como tri-haleto de vanadila, hidrocarbiloxi-haletos de C₁₋₁₀ de vanadila, e hidrocarbiloóxidos de C₁₋₁₀ de vanadila tais como VOCl₃, VOCl₂(OR^{*}), e VO(OR^{*})₃; tetra-haleto de vanádio e oxi-haletos de hidrocarbila de C₁₋₁₀ tais como VCl₄ e VCl₃(OR^{*}); assim como acetil-acetonatos e cloro-acetil-acetonatos de vanádio e de vanadila, tais como V(AcAc)₃ e VOCl₃(AcAc), onde R^{*} é hidrocarbila de C₁₋₁₀, preferivelmente um radical de

hidrocarboneto alifático, cicloalifático, ou aromático, tais como etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terciobutila, n-hexila, ciclo-hexila, fenila, ou naftila, e (AcAc) é acetil-acetonato. Compostos catalisadores de vanádio preferidos são VOCl_3 , VCl_4 e $\text{VOCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)$.

[0018] Compostos de metais de transição apropriados adicionais incluem compostos de cromo tais como CrO_3 , cromoceno, cromato de silila, cloreto de cromila (CrO_2Cl_3), 2-etil-hexanoato de cromo, e triacetil-acetonato de cromo. Exemplos não limitativos de compostos de cromo apropriados para uso aqui são divulgados nas patentes U.S. nºs 3.709.853, 3.709.954, 3.231.550, 3.242.099 e 4.077.904.

[0019] Componentes apropriados adicionais da composição de catalisador Ziegler-Natta incluem um doador de elétron interno, especialmente um éster de alquila de C_{1-6} de um ácido dicarboxílico ou carboxílico aromático; dispersantes, tensoativos, diluentes; suportes inertes, agentes de ligação; e compostos antiestáticos. Um procatalisador preferido é TiCl_4 suportado por MgCl_2 .

[0020] Agentes controladores de polimerização para uso aqui incluem pelo menos um composto selecionado de alquil ou aril ésteres de um(poli)ácido carboxílico alifático ou aromático contendo um ou mais substituintes compreendendo um heteroátomo de Grupo 13, 14, 15, ou 16 e preferivelmente tendo até 50 átomos não contando hidrogênio. Os PCA's altamente preferidos incluem derivados de monoéter de alquila de C_{1-10} de ésteres de alquila de C_{1-10} de ácido benzóico, derivados de monoéter de alquila de C_{1-10} de ésteres de di-alquila de C_{1-10} de ácido ftálico, e derivados de monoéter de alquila de C_{1-10} de ésteres de di-alquila de C_{1-10} de ácido

tereftálico. Os PCA's mais altamente preferidos incluem o grupo consistindo de derivados de monoéter de alquila de C_{1-4} de ésteres de alquila de C_{1-4} de ésteres de ácido benzóico, derivados de monoéter de alquila de C_{1-4} de ésteres de alquila de C_{1-4} de ésteres de ácido ftálico e derivados de monoéter de alquila de C_{1-4} de ésteres de alquila de C_{1-4} de ésteres de ácido tereftálico. Um PCA muitíssimo preferido é o p-etoxibenzoato de etila (PEEB).

[0021] Os benefícios da invenção são obtidos por operação em um PCA:co-catalisador de 1:1 a 1:100. Se desejado, os benefícios da invenção são também aplicáveis às misturas de dois ou mais PCA's. Geralmente, os PCA's tornam-se ativos em temperaturas de polimerização maiores que 80°C, mais preferivelmente em temperaturas de polimerização maiores que 85°C.

[0022] Se desejado, a composição de catalisador de metal de transição Ziegler-Natta também pode incluir um material suporte inerte. O suporte deve ser um sólido inerte particulado que não altere adversamente o desempenho catalítico do catalisador. Exemplos incluem óxidos metálicos, tal como alumina, e óxidos de metalóides, tal como sílica.

[0023] De acordo com a invenção, os co-catalisadores para uso com as composições catalisador Ziegler-Natta de metal de transição anteriores incluem compostos de di-haleto de alquilalumínio, trialcoxialumínio, haleto de dialquilalumínio, e trialquilalumínio contendo de 1-10 átomos de carbono em cada grupo alquila ou alcoxi. Os co-catalisadores preferidos são compostos de trialquilalumínio de C_{1-4} , especialmente trietilalumínio (TEA) e triisobutilalumínio (TIBA).

[0024] Um método apropriado de executar um processo de polimerização de acordo com a invenção presente compreende executar as etapas seguintes em qualquer ordem ou em qualquer combinação ou subcombinação de etapas individuais: (a) prover uma composição de procatalisador Ziegler-Natta contendo metal de transição para um reator de polimerização; (b) prover um composto co-catalisador alquilalumínico para o reator de polimerização; (c) prover um ou mais PCA's satisfazendo os requisitos anteriores para o reator de polimerização; (d) prover etileno para o reator; e (e) extrair um produto polimérico do reator.

[0025] Outro método apropriado de executar um processo de polimerização de acordo com a invenção presente compreende executar as etapas seguintes em qualquer ordem ou em qualquer combinação ou subcombinação de etapas individuais: (a) prover uma composição de procatalisador Ziegler-Natta contendo metal de transição compreendendo um ou mais PCA's satisfazendo os requisitos anteriores para um reator de polimerização; (b) prover um composto co-catalisador alquilalumínico para o reator de polimerização; (c) prover etileno para o reator; e (d) extrair um produto polimérico do reator.

[0026] A polimerização em fase gasosa pode ocorrer num único reator ou em múltiplos reatores operando em série ou em paralelo. Os processos de polimerização em fase gasosa incluem o uso de modo de condensação assim como modo de supercondensação nos quais os componentes gasosos condensados, incluindo opcionalmente compostos inertes de baixos pontos de ebulição (modo de supercondensação), são injetados no reator em forma líquida para propósitos de remoção de calor. Quando se empregam reatores múltiplos, é

desejável que eles operem em série, isto é, o efluente do primeiro reator desejavelmente é carregado no segundo reator e monômero adicional ou monômero diferente é adicionado para continuar a polimerização. Componentes de catalisador ou catalisador adicionais (isto é procatalisador, co-catalisador e PCA) podem ser adicionados, se desejado, em qualquer um ou todos os reatores. De modo altamente desejável, o PCA é adicionado somente no primeiro reator da série, e é eficaz em controlar a cinética de polimerização de pelo menos o próximo reator na série. Um ou todos os reatores são operados numa temperatura de polimerização maior que 80°C, mais preferivelmente numa temperatura de polimerização maior que 85°C.

[0027] Com respeito a qualquer uma das incorporações da invenção, pretende-se expressamente que seja aplicável a divulgação anterior de substituintes, faixas, componentes ou combinações preferidas, mais preferidas, altamente preferidas, ou muitíssimo preferidas, assim como a quaisquer outras incorporações precedentes ou seguintes independentemente da identidade de qualquer substituinte, faixa, componente, ou combinação específica.

[0028] A invenção é ainda ilustrada pelos Exemplos seguintes que não devem ser considerados como limitativos da invenção presente. Salvo se estabelecido de modo contrário ou convencional na técnica, todas as partes e porcentagens aqui são baseadas em peso.

Exemplo 1

[0029] As polimerizações de etileno são executadas num multi-reator combinatório automático de 48 células (obtenível de SYMYX Technologies, Inc., e operado substancialmente de

acordo com US-A-6.306.658). Secam-se todos os solventes antes de usá-los. As condições de reator empregadas são: uma carga inicial de 70 kPa (10 psig) de H₂ com etileno fornecido continuamente durante a polimerização para prover uma pressão total de reator de 0,7 MPa (100 psig). Emprega-se uma composição padrão de procatalisador Ziegler-Natta contendo titânio suportado por MgCl₂ preparada substancialmente de acordo com os ensinamentos das patentes U.S. n^os 6.248.831, 5.290.745, 4.376.062 4.293.673.

[0030] As reações-padrão sem um PCA são: 157 µL de uma solução 0,05 M de tri-isobutilalumínio (TIBA) em solvente de alcanos misturados (ISOPAR ETM, obtenível de Exxon Chemicals Inc.) numa quantidade para prover uma razão molar de Al/Ti de 500/1, 5205 µL de alcanos misturados, 138 µL (0,248 mg/mL) de uma pasta semifluida do procatalisador em alcanos misturados, seguido por um enxágüe de 500 µL de alcanos misturados.

[0031] As reações com um PCA (PEEEB) são: 157 µL de uma solução 0,05 M de tri-isobutilalumínio (TIBA) em solvente de alcanos misturados (calculado para prover uma razão molar de Al/Ti de 500/1), 4516 µL de alcanos misturados, 189 µL de uma solução 0,0025 M de PEEB em alcanos misturados (calculado para dar uma razão de PCA/Ti de 30/1) seguido por 500 µL de alcanos misturados, e 138 µL (0,248 mg/mL) de uma pasta semifluida do procatalisador em alcanos misturados, seguido por 500 µL de alcanos misturados.

[0032] A polimerização é encerrada por adição de CO₂ ao final de 3600 segundos ou quando se percebe um limite de fluxo de etileno prefixado de aproximadamente 150 por cento de carga inicial. Após o término da polimerização, os reatores são ventilados até a pressão ambiente; os frascos de

vidro contendo polímero são removidos e desvolatilizados num evaporador rotatório a 25°C por 16 horas. Os produtos poliméricos são determinados por diferença de dos pesos dos insertos de vidro antes e após a polimerização e a desvolatilização. Os resultados médios de duas ou três polimerizações são informados na Tabela 1 e representados graficamente na Figura 1.

Tabela 1

Série	PEEB/Ti (mol/mol)	Temperatura (°C)	Atividade média (kg/g de procatalisador)
1*	0/1	70	6,33
2*	0/1	80	11,32
3*	0/1	90	14,83
4*	0/1	100	12,73
5*	0/1	110	2,09
6*	0/1	120	1,33
7	30/1	70	8,14
8	30/1	80	12,65
9	30/1	90	10,60
10	30/1	100	5,38
11	30/1	110	1,22
12	30/1	120	0,74

[0033] Quando se executa a polimerização sem um PCA, a atividade de catalisador aumenta até cerca de 90°C e diminui em temperaturas acima de cerca de 100°C. Com um PCA, o catalisador começa a decair em temperaturas menores mais próximas de 80°C. A 100°C, e especialmente a 110°C, a atividade da composição catalisadora contendo um PCA é significativamente menor que a atividade da composição catalisadora na ausência de um PCA. A quantidade de calor gerado pela reação exotérmica de polimerização, especialmente em temperaturas próximas do ponto de amolecimento do polímero, acredita-se contribuir para a aglomeração do polímero e para problemas de continuidade do reator, tais

como blindagem, aglomeração, e incrustação. A eliminação da atividade do catalisador nestas temperaturas mais elevadas pode reduzir significativamente o calor gerado, reduzindo assim a chance de formação de aglomerado e problemas de continuidade de reator.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a polimerização de etileno em fase gasosa, caracterizado pelo fato de compreender:

contatar etileno com uma composição de catalisador compreendendo compostos procatalisadores Ziegler-Natta selecionados de TiCl_4 , TiCl_3 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $\text{TiCl}_3.1/3\text{AlCl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})\text{Cl}_3$, $\text{MgTi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5\text{Cl}_1$, $\text{MgTi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}_2$, $\text{MgTi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$, $\text{MgTi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_4$, $\text{MgTi}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_5$, $\text{MgCl}_2.\text{TiCl}_4$, e misturas dos mesmos; um co-catalisador de alquilalumínio que é um composto de trialquilalumínio contendo de 1 a 10 átomos de carbono em cada grupo alquila; e um ou mais agentes controladores de polimerização (PCA) selecionados de derivados de monoéter de alquila de C_{1-10} de ésteres de alquila de C_{1-10} de ácido benzóico, derivados de monoéter de alquila de C_{1-10} de ésteres de di-alquila de C_{1-10} de ácido ftálico, e derivados de monoéter de alquila de C_{1-10} de ésteres de di-alquila de C_{1-10} de ácido tereftálico, sendo a temperatura de polimerização maior que 90°C e estando o PCA presente em uma razão molar de PCA/co-catalisador(s) de 1:1 a 1:20.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o composto procatalisador Ziegler-Natta ser TiCl_4 ou TiCl_3 suportado por MgCl_2 .

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato de ser um processo contínuo de polimerização em fase gasosa.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de ser executado em mais que um reator operando em série.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de a composição de catalisador ser adicionada somente no primeiro reator da série.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de se usar dois reatores.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o agente controlador de polimerização ser p-etoxibenzoato de etila.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de o composto procatalisador incluir um doador de elétron interno.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de o composto procatalisador não incluir um doador de elétron interno.

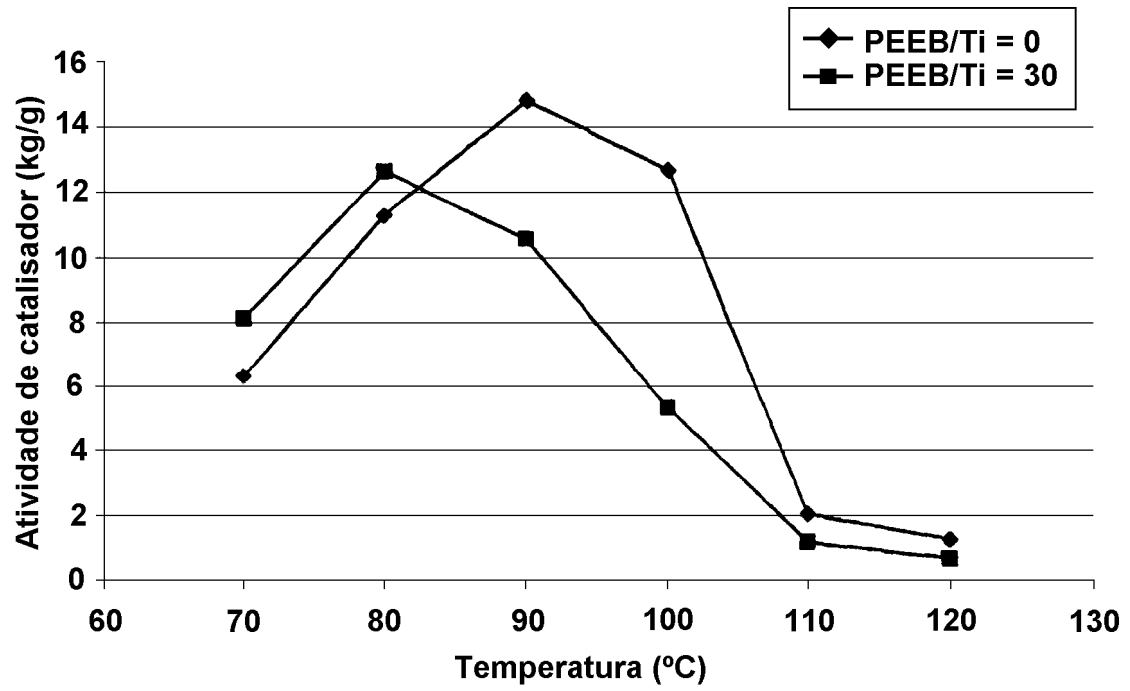


FIG. 1