

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO.

N.º 100 069

REQUERENTE: UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION, americana (Estado de Delaware), industrial e comercial, com escritório em 39 Old Ridgebury Road, Danbury, Estado de Connecticut, 06817-0001, Estados Unidos da América

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A REDUÇÃO DO TEOR DE SUBSTÂNCIAS EXTRAÍVEIS POR MEIO DE HEXANO PRESENTE NOS COPOLÍMEROS DE ETILENO"

INVENTORES: DAVID NICHOLAS EDWARDS, KIU HEE LEE, ALFRED MENDELSON, RICHARD GREGG SHAW e BURKHARD ERIC WAGNER

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

nos Estados Unidos da América em 30 de Janeiro de 1991 sob o N.º 7-647,800.

2
Wifan

R E S U M O

A invenção refere-se a um processo para a redução do teor de substancias extraíveis por meio de hexano presentes nos copolímeros de etileno nomeadamente nas resinas de copolímeros de etileno produzidas por polimerização em fase gasosa na presença dum catalisador tendo pelo menos um composto de titanio, pelo menos um composto de magnésio, pelo menos um composto doador de electrões, pelo menos um composto activador e pelo menos um suporte de sílica que compreende a utilização dum material de suporte de sílica tendo um tamanho de partículas com o valor médio compreendido entre 15 e 25 micrometros, tendo no máximo 5% das partículas com um tamanho superior a 50 micrometros.

-03-
W. F. ...

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para a redução de substâncias extraíveis por hexano, presente nos copolímeros de etileno.

Descrição da Técnica Anterior

A patente norte-americana US 4.405.495 concedida em 20 de Setembro de 1983 divulga uma composição catalisadora adequada para preparar copolímeros de etileno, em grau de película formada a partir de um composto activador de organo alumínio e uma composição precursora impregnada em sílica porosa em partículas muito finas. A patente ensina o processo para produzir os citados copolímeros de etileno cujo processo é aqui incorporado como referência.

Quando se preparam resinas de copolímeros de etileno contendo uma ou mais alfa olefinas em C_3-C_8 como um comonómero, as substâncias extraíveis por hexano presentes no produto final são inadequados para muitas aplicações. Isto é particularmente verdadeiro quando se emprega uma alfa-olefina superior, tal como 1-hexano, como um comonómero. Por exemplo, os copolímeros de etileno contendo hexano como comonómero e que são produzidos em faixas de massa volúmica de aproximadamente 0,88 até aproximadamente 0,93, contêm uma quantidade de substâncias extraídas por meio de hexano o que não satisfazem os requisitos da FDA.

De acordo com a presente invenção, constatou-se que, se for usada uma sílica de tamanho especial no suporte de catalisador no processo revelado na patente identificada acima, produzem-se resinas de copolímero de etileno com substâncias extraíveis por meio de hexano significativamente inferiores.

- 4
Wifama

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Considerada de maneira ampla, a presente invenção fornece um processo para reduzir a quantidade de substâncias extraíveis por meio de hexano, presentes em resinas de copolímero de etileno produzidas por polimerização em fase gasosa na presença de um catalisador que tem, pelo menos, um composto de titânio, pelo menos um composto de magnésio, pelo menos um composto doador de electrões, pelo menos um composto activador e pelo menos um material de suporte da sílica, que compreende a utilização de um material de suporte de sílica que tem um tamanho de partículas com valor médio compreendido entre 15 e 25 microns, sendo não mais do que 5% das partículas maiores do que 50 microns.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

O desenho mostra um sistema de reactor em leito fluidizado em fase gasosa, em que pode ser empregado o sistema catalisador da presente invenção.

DESCRIÇÃO DA FORMA DE REALIZAÇÃO

Foi agora descoberto que os copolímeros de etileno desejados podem ser facilmente produzidos com relativamente poucas substâncias extraíveis por meio de hexano, num processo de reacção em leito fluidizado, em fase gasosa, com baixa pressão se a carga de monómero for polimerizada sob um conjunto específico de condições operacionais, como detalhado abaixo, e na presença de um catalisador específico de alta actividade que é impregnado sobre uma sílica em partículas, porosa, com um tamanho de partícula especificado, como é também detalhado abaixo.

Os Copolímeros de Etileno

Wifama

Os copolímeros que podem ser preparados com os catalisadores da presente invenção são copolímeros de um mol por cento maior ($\geq 75\%$) de etileno, e um por cento mínimo ($\leq 25\%$) de uma alfa oléfinas C_3-C_8 que não contivesse nenhuma ramificação sobre nenhum de seus átomos de carbono que está mais próximo do que o quarto átomo de carbono. Estas alfa-olefinas incluem propileno, buteno-1, hexano-1, 4-metil penteno-1, hepteno-1 e octeno-1. As alfa olefinas preferidas são propileno, buteno-1, hexeno-1, 4-metil penteno-1 e octeno-1.

Os copolímeros têm uma distribuição do peso molecular compreendido entre cerca de 2,5 e 6,0 e de preferência entre cerca de 2,7 e 4,1. O valor da razão de escoamento da massa fundida (MFR) é um outro meio de indicar o valor da distribuição do peso molecular (M_w/M_n) de um polímero. Para os copolímeros da presente invenção, uma faixa de valor de MFR de ≥ 20 a ≤ 40 corresponde a uma faixa de valor de M_w/M_n entre cerca de aproximadamente 2,5 e 6,0, e uma faixa de valor de MFR de ≥ 22 a ≤ 32 corresponde a uma faixa de valor de M_w/M_n de aproximadamente 2,7 a 4,1.

Os copolímeros têm uma massa volúmica entre aproximadamente 0,88 e 0,93 e de preferência 0,89 a 0,925. A massa volúmica do copolímero, a um dado nível de índice de fluidez para o copolímero, é primariamente regulada pela quantidade do comonomero em C_3 a C_8 que é copolimerizada com o etileno. Desse modo, a adição de quantidades progressivamente maiores dos comonomeros em relação aos copolímeros resulta em uma diminuição progressiva da massa volúmica do copolímero. A quantidade de hexeno e de cada um dos vários comonomeros em C_3 a C_8 , que necessitava alcançar o mesmo resultado, variará de comonomero a comonomero, sob as mesmas condições da reacção.

Desse modo, para conseguir os mesmos resultados,

Wilson

nos copolímeros, em termos de uma dada massa volúmica um dado nível de índice de fluidez, maiores quantidades de diferentes comonomeros seriam necessárias na ordem de $C_3 > C_4 > C_5 > C_6 > C_7 > C_8$.

Os copolímeros obtidos no processo da presente invenção têm um índice de fluidez de carga padrão ou normal de 0,0 até aproximadamente 50 e, de preferência, aproximadamente entre 0,1 e 5,0 e um índice de fluidez de alta carga (HIMI) de aproximadamente 11 até aproximadamente 1500. O índice de fluidez dos copolímeros que são obtidos no processo da presente invenção é uma função de uma combinação da temperatura de polimerização da reacção, da massa volúmica do copolímero e da razão hidrogénio/monómero no sistema da reacção. Desse modo, o índice de fluidez é elevado aumentando a temperatura de polimerização e diminuindo a massa volúmica do copolímero e/ou aumentando a razão hidrogénio/monómero. Além de hidrogénio, outros agentes de transferência de cadeia, tais como os compostos dialquil zinco, podem ser usados para aumentar ainda mais o índice de fluidez dos copolímeros.

Os copolímeros da presente invenção têm um teor de grupo insaturado de ≤ 1 , e habitualmente $\geq 0,1$ ou $\leq 0,3$, $C = C/1000$ átomos de carbono, e um teor de substâncias extraíveis por n-hexano (a 50°C) menor do que aproximadamente 5,5 e de preferência menor do que aproximadamente 4,5, por cento em peso.

Os copolímeros da presente invenção têm um teor de catalisador residual, em termos de partes por milhão de titânio metálico, da ordem ≥ 0 até ≤ 10 partes por milhão (ppm) a um nível de produtividade de ≥ 100.000 polímero maciço/titânio maciço, da ordem de ≥ 0 até ≤ 5 ppm a um nível de produtividade de ≥ 200.000 polímero maciço/titânio maciço e da

Wifama

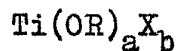
ordem de >0 a ≤ 2 partes por milhão a um nível de produtividade de 500.000 polímero maciço/titânio maciço. Os copolímeros são facilmente produzidos no processo da presente invenção a produtividades de até aproximadamente 750.000.

Os copolímeros da presente invenção são materiais granulares que têm um tamanho médio de partículas da ordem de aproximadamente 0,01 até aproximadamente 0,04 polegadas (0,0254 a 0,1016 cm) e de preferência de aproximadamente 0,015 a aproximadamente 0,03 polegadas de diâmetro (0,0381 a 0,0762 cm). O tamanho da partícula é importante para as finalidades de fácil fluidização das partículas de polímero no reactor de leito fluidizado, como descrito abaixo. Os copolímeros granulados da presente invenção têm uma densidade aparente de aproximadamente 15 a 25 libras por pé cúbico (0,244 a 0,408 g/cm³).

Catalisador de Alta Actividade

Os compostos usados para formar o catalisador de alta actividade utilizado na presente invenção compreendem, pelo menos, um composto de titânio, pelo menos um composto de magnésio, pelo menos um composto doador de electrões, pelo menos um composto activador e pelo menos um material de sílica, como definido abaixo.

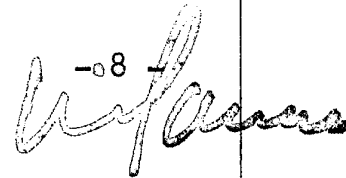
O composto de titânio tem a estrutura



na qual

R é um radical de hidrocarboneto alifático ou aromático em C₁-C₁₄; ou COR; onde R' é um radical de hidrocarboneto alifático ou aromático em C₁-C₁₄;

X é seleccionado do grupo constituído por Cl, Br,



I ou uma mistura dos mesmos;

a significa 0, 1 ou 2; b significa 1 a 4 inclusive, e $a+b = 3$ ou 4.

Os compostos de titânio podem ser usados individualmente ou em combinação dos mesmos, e incluiriam $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_6H_5)Cl_3$, $Ti(OCOCH_3)Cl_3$ e $Ti(OCOC_6H_5)Cl_3$.

O composto de magnésio tem a estrutura



na qual

X é seleccionado do grupo formado por Cl, Br, I ou uma mistura dos mesmos. Tais compostos de magnésio podem ser usados individualmente ou em combinações dos mesmos e costumam incluir $MgCl_2$, $MgBr_2$ e MgI_2 . O $MgCl_2$ anidro é o composto de magnésio particularmente preferido.

Aproximadamente 0,5 a 56 e, de preferência, aproximadamente 1,5 a 5 moles do composto de magnésio são usados por mole do composto de titânio, na preparação dos catalisadores empregados na presente invenção.

O composto de titânio e o composto de magnésio deveriam ser usados numa forma que facilitará sua dissolução no composto doador de electrões, como descrito mais adiante.

O composto doador de electrões é um composto orgânico líquido a $25^\circ C$ e em que o composto de titânio e o composto de magnésio são solúveis. Os compostos doadores de electrões são conhecidos, em si mesmos ou como bases de Lewis.

Os compostos doadores de electrões costumam incluir os citados compostos como ésteres de alquilo dos ácidos carboxílicos alifáticos e aromáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos e cetonas alifáticas. Entre estes compostos doadores

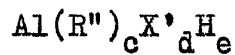
- 9 -
Wifama

de electrões os preferidos são os ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos saturados em C₁-C₄; os ésteres de alquilo de ácido carboxílico aromático em C₇-C₈; éteres alifáticos em C₂-C₈ e, de preferência, em C₃-C₄; éteres cíclicos em C₃-C₄ e, de preferência, monoéteres ou di-éteres cíclicos em C₄; cetonas alifáticas em C₃-C₆ e, de preferência, em C₃-C₄. Os mais preferidos destes compostos doadores de electrões incluiriam formiato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, éter etílico, éter hexílico, tetra-hidrofurano, dioxano, acetona e metil isobutil cetona.

Os compostos doadores de electrões podem ser usados individualmente ou em combinação uns com os outros.

Aproximadamente 2 a 85 e, de preferência, aproximadamente 3 a 10 moles do composto doador de electrões são usados por mole de Ti.

O composto activador tem a estrutura



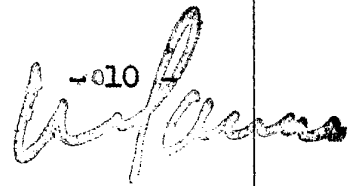
na qual

X' significa Cl, ou OR'', R'' e R''' são iguais ou diferentes e significam radicais de hidrocarbonetos saturados em C₁-C₁₄;

d significa 1 a 1,5; e significa 1 ou 0 e c+d+e = 3.

Tais compostos activadores podem ser usados individualmente ou em combinação duns com os outros e incluiriam Al(C₂H₅)₃, Al(C₂H₅)₂Cl, Al(i-C₄H₉)₃, Al₂(C₂H₅)₃Cl₃, Al(i-C₄H₉)₂H, Al(C₆H₁₃)₃, Al(C₈H₁₇)₃, Al(C₂H₅)₂H e Al(C₂H₅)₂(OC₂H₅).

Aproximadamente 10 a 400, e, de preferência, aproximadamente 15 a 60 moles do composto activador são usados por



mole do composto de titânio na activação dos catalisadores empregados na presente invenção.

O suporte de sílica, que é empregado na presente invenção, deveria ter uma distribuição do tamanho das partículas no intervalo entre 2 microns e não mais do que 62 microns, e deveria ter um tamanho médio de partículas desde 15 microns a 25 microns, sendo não mais do que 5% das partículas maiores do que 50 microns. De preferência, tal suporte de sílica tem o tamanho médio da partícula compreendido entre 18 e 24 microns.

Mais desejavelmente, o suporte de sílica empregado na presente invenção tem um diâmetro médio do poro maior do que 100 unidades Angstrom e, de preferência, maior do que 150 unidades Angstrom. É também desejável para tal suporte de sílica que tenha uma área superficial de ≥ 200 metros quadrados por grama e de preferência ≥ 250 metros quadrados por grama. O volume médio do poro de tal sílica é, de preferência, compreendido entre 1,4 ml/g e 1,8 ml/g.

O material veicular deve ser seco, isto é, isento de água absorvida. A secagem do material veicular é realizada por aquecimento deste a uma temperatura de $\geq 600^{\circ}\text{C}$. Alternativamente, o material veicular seco a uma temperatura $\geq 200^{\circ}\text{C}$ pode ser tratado com aproximadamente 1 a 8 por cento em peso de um ou mais dos compostos de alquil alumínio descritos acima. A modificação do suporte pelos compostos de alquil alumínio fornece a composição catalisadora com maior actividade e também melhora a morfologia das partículas de polímero dos polímeros de etileno resultantes.

Preparação do Catalisador: Formação de Precursor

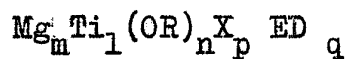
O catalisador usado na presente invenção é preparado do primeiro pela preparação de uma composição precursora a

11
W. J. ...

partir do composto de titânio, do composto magnésio, e do composto doador de electrões, como descrito abaixo, e então por impregnação do material veicular com a composição precursora e depois tratando a composição precursora impregnada com o composto activador, como se descreve mais adiante.

A composição precursora é formada por dissolução do composto de titânio e do composto de magnésio no composto doador de electrões a uma temperatura de aproximadamente 20°C, até o ponto de ebulição do composto doador de electrões. O composto de titânio pode ser adicionado ao composto doador de electrões antes ou depois da adição do composto de magnésio, ou simultaneamente com este último. A dissolução do composto de titânio e do composto de magnésio pode ser facilitada por agitação e, em alguns casos, por refluxo, destes dois compostos no composto doador de electrões. Depois de o composto de titânio e o composto de magnésio serem dissolvidos, a composição precursora pode ser isolada por cristalização ou por precipitação com um hidrocarboneto alifático ou aromático em C₅-C₈, tal como hexano, isopentano ou benzeno. A composição precursora cristalizada ou precipitada pode ser isolada na forma de finas partículas de escoamento livre, tendo um tamanho médio de partículas compreendido entre cerca de 10 e 100 microns.

Quando obtida desse modo como divulgado acima, a composição precursora tem a fórmula



na qual

ED significa o composto doador de electrões;

m significa $\geq 0,5$ a ≤ 56 , e de preferência $\geq 1,5$ a ≤ 5 ;

W. F. ...

n significa 0, 1 ou 2;

p significa 2 a 116 e de preferência 6 a 14;

q significa 2 a 85 e de preferência 3 a 10;

R significa radical hidrocarboneto alifático ou aromático em C_1-C_{14} , ou COR' em que R' significa um radical hidrocarboneto alifático ou aromático em C_1-C_{14} e

X é seleccionado do grupo formado por Cl, Br, I ou misturas dos mesmos.

O subscripto para o elemento titânio (Ti) é o numeral arábico um.

Preparação do Catalisador: Impregnação de Precursor no Suporte

A composição precursora é então impregnada, numa proporção em peso de aproximadamente 0,003 para 1, e de preferência aproximadamente 0,1 a 0,33 partes da composição precursora numa parte em peso do material veicular.

A impregnação do suporte seco (activado) com a composição precursora pode ser realizada dissolvendo a composição precursora no composto doador de electrões e então misturando o suporte com a composição precursora para impregnar o suporte. O dissolvente é então removido por secagem a temperaturas de $\leq 85^{\circ}C$.

O suporte pode também ser impregnado com a composição precursora por adição do suporte a uma solução da matéria prima química, usada para formar a composição precursora no composto doador de electrões, sem isolar a composição precursora de tal solução. O composto doador de electrões em excesso é então removido por secagem, ou lavagem e secagem, a temperaturas de $\leq 85^{\circ}C$.

Activação da Composição Precursora

13
Wifama

De maneira a ser usada no processo da presente invenção, a composição precursora deve ser total ou completamente activada, isto é, deve ser tratada com composto activador suficiente para transformar os átomos de Ti na composição precursora a um estado activo.

Verificou-se que, para preparar um catalisador útil, é necessário conduzir a activação de maneira que pelo menos o estágio de activação final deve ser conduzido na ausência de dissolvente, de modo a evitar a necessidade de secagem do catalisador totalmente activo para remover o dissolvente.

A composição precursora é primeiro parcialmente activada fora do reactor de polimerização com suficiente composto activador de modo a fornecer uma composição precursora parcialmente activada que tem uma razão composto activador/Ti de aproximadamente ≥ 0 a $\leq 10:1$, e de preferência desde aproximadamente 3 até 8:1. Esta reacção de activação parcial é realizada numa suspensão de dissolvente hidrocarboneto seguida por secagem da mistura resultante, para remover o dissolvente, a temperaturas compreendidas entre 20°C a 80°C e de preferência entre 50°C e 70°C. O produto resultante é um material em partículas, sólido, de escoamento livre, que pode ser facilmente alimentado ao reactor de polimerização. A composição precursora, parcialmente activada e impregnada, é alimentada ao reactor de polimerização, onde a activação é completada com composto activador adicional, que pode ser o mesmo ou um composto diferente.

O composto activador adicional e a composição precursora parcialmente activada impregnada são de preferência alimentados ao reactor por linhas de alimentação separadas. O composto activador adicional pode ser pulverizado para dentro do reactor na forma de uma solução do mesmo num dissolven

14
[Handwritten signature]

te de hidrocarboneto, tal como isopentano, hexano ou um óleo mineral. Esta solução habitualmente contém aproximadamente 5 a 100 por cento em peso do composto activador. O composto activador adicional é adicionado ao reactor em tais quantidades de modo a fornecer, no reactor, com as quantidades de composto activador e composto de titânio alimentados com a composição precursora parcialmente activada e impregnada, uma razão molar total Al/Ti de ≥ 10 a 400 e de preferência de aproximadamente 15 a 60. As quantidades adicionais de composto activador adicionado ao reactor reagem com, e completam a, activação do composto de titânio no reactor.

Num processo contínuo em fase gasosa, tal como o processo em leito fluidizado divulgado abaixo, porções separadas da composição precursora parcialmente activada impregnada sobre o suporte são continuamente alimentadas ao reactor, com porções separadas do composto activador adicional, necessárias para completar a activação da composição precursora parcialmente activada, durante o processo contínuo de polimerização, de maneira a substituir pontos activos de catalisador que são gastos durante a reacção.

A Reacção de Polimerização

A reacção de polimerização é conduzida pondo em contacto um fluxo do(s) monómero(s), num processo em fase gasosa, tal como no processo em leito fluidizado descrito abaixo e substancialmente na ausência de venenos para catalisadores, tais como humidade, oxigénio, CO, CO₂ e acetileno com uma quantidade catalíticamente eficaz da composição precursora completamente activada (o catalisador) a uma temperatura e a uma pressão suficientes para iniciar a reacção de polimerização.

De maneira a alcançar as faixas de densidade dese-

15
W. F. ...

jadas nos copolímeros, é necessário copolimerizar bastante dos comónómeros $\geq C_3$ com etileno, para alcançar um nível de 5 a 25 moles por cento do comónómero em C_3-C_8 no copolímero. A quantidade de comónómero necessária para alcançar este resultado dependerá do(s) comónómero(s) particular(es) empregado(s).

É fornecida abaixo uma listagem das quantidades, em moles, de vários comónómeros que são copolimerizados com etileno, de maneira a fornecer os polímeros que têm a baixa de densidade desejada (dentro da faixa de aproximadamente 0,88 a 0,93), a qualquer dado índice de fluidez. A listagem também indica a concentração molar relativa, de tais comónómeros de etileno, que estão no fluxo de gás reciclado de monómeros, sob condições de reacção de equilíbrio no reactor.

<u>Comónómero</u>	<u>% mole necessária no copolímero</u>	<u>Fluxo de Gás Razão Molar Comónó mero/Etileno</u>
Propileno	> 0 a 25	> 0 a 2,0
Buteno-1	> 0 a 20	> 0, a 1,5
4-Metil Penteno-1	> 0 a 16	> 0 a 2,0
Hexano-1	> 0 a 15	> 0 a 1,0
Octeno-1	> 0 a 10	> 0 a 0,8

Um sistema de reacção em leito fluidizado, que pode ser usado na prática do processo da presente invenção, é ilustrado no desenho. Com referência a este, o reactor 1 consiste em uma zona de reacção 2 e uma zona de redução de velocidade 3.

A zona de reacção 2 compreende um leito de partículas de polímero em crescimento, partículas de polímero forma-

16
W. J. ...

do e uma quantidade mínima de partículas de catalisador fluidizadas pelo fluxo contínuo de componentes gasosos polimerizáveis e modificadores na forma de alimentação de reposição e gás de reciclagem através da zona da reacção. Para manter um leito fluidizado viável, a razão de massa de gás através do leito deve estar acima do fluxo mínimo necessário para a fluidização e de preferência desde aproximadamente 1,5 até aproximadamente 10 vezes G_{mf} e mais preferivelmente desde aproximadamente 3 até aproximadamente 6 vezes G_{mf} . G_{mf} é usado na forma aceita como a abreviação para o mínimo fluxo de gás de massa necessário para conseguir a fluidização, C.Y. Wen e Y.H. Yu, "Mechanics of Fluidization, Chemical Engineering Progress Symposium Services". Vol. 62, páginas 100-111 (1966).

É essencial que o leito sempre contenha partículas para evitar a formação de "pontos quentes" e para atrair e distribuir o catalisador em partículas pela zona de reacção. Na partida, o reactor é habitualmente carregado com uma base de partículas de polímero, particulado antes de ser iniciado o fluxo de gás. Tais partículas podem ser de natureza idêntica à do polímero a ser formado ou diferente deste. Quando são diferentes, elas são retiradas com as partículas de polímero formadas desejadas, como o primeiro produto. Eventualmente, um leito fluidizado das partículas de polímero desejado suplanta o leito de partida.

A composição precursora parcialmente activada (impregnada no suporte de SiO_2) usada no leito fluidizado é, de preferência, armazenada para serviço num reservatório 4 sob uma camada de um gás que é inerte ao material recolhido, tal como nitrogénio ou argónio.

A fluidização é conseguida por uma alta taxa de re

ciclagem de gás através do leito, tipicamente da ordem de, aproximadamente, 50 vezes a taxa de alimentação de gás de reposição. O leito fluidizado tem a aparência geral de uma massa densa de partículas viáveis em possível fluxo de vórtex livre, como é produzido pela percolação de gás através do leito. A queda de pressão através do leito é igual a, ou ligeiramente maior do que, a massa do leito dividida pela área da secção transversal. É, desse modo, dependente da geometria do reactor.

O gás de reposição é alimentado ao leito a uma taxa igual à taxa na qual é retirado o produto polímero particulado. A composição do gás de reposição é determinada por um analisador de gás 5, posicionado acima do leito. O analisador de gás determinava a composição do gás que estava a ser reciclado e a composição do gás de reposição é ajustada consequentemente para manter uma composição gasosa essencialmente em estado estacionário dentro da zona de reacção.

Para garantir uma fluidização completa, o gás de reciclagem e, quando desejado, parte do gás de reposição são retornados pela linha de reciclagem de gás 6 para o reactor no ponto 7 abaixo do leito. Naquele ponto há uma placa 8 de distribuição de gás acima do ponto de retorno para ajudar na fluidização do leito.

A parte do fluxo de gás que não reage no leito constitui o gás de reciclagem que é removido da zona de polimerização, de preferência passando-a para uma zona 3 de redução de velocidade acima do leito, onde é dada uma oportunidade para as partículas arrastadas caírem de volta para o leito.

O gás de reciclagem é então comprimido num compressor 9 e então passado através de um trocador de calor 10, em que é retirado o calor da reacção antes de ser retornado ao

18
W. F. ...

leito. A temperatura do leito é controlada para uma temperatura essencialmente constante sob condições de estado estacionário, removendo constantemente o calor de reacção. Não parece existir nenhum gradiente de temperatura notável dentro da parte superior do leito. Existirá um gradiente de temperatura no fundo do leito em uma camada de, aproximadamente, 6 a 12 polegadas (15,24 a 30,48 cm), entre a temperatura do gás de entrada e a temperatura do restante do leito. A reciclagem é então retornada ao reactor na sua base 7 e ao leito fluidizado pela placa de distribuição 8. O compressor 9 pode também ser colocado a jusante do trocador de calor 10.

A placa de distribuição 8 tem uma função importante na operação do reactor. O leito fluidizado contém partículas de polímero particulado em crescimento e formadas assim como partículas de catalisador. Como as partículas de polímero estão quentes e possivelmente activas, deve-se evitar a sua sedimentação, pois se se permitir a existência de uma massa em repouso, qualquer catalisador activo contido pode continuar a reagir e assim provocar uma fusão. O gás de reciclagem que se difunde pelo leito a uma taxa suficiente para manter a fluidização em todo o leito é, portanto, importante. A placa de distribuição 8 serve para esta finalidade e pode ser uma tela, placa com fendas, placa perfurada, uma placa do tipo "bubble cap" e similares. Os elementos da placa podem ser todos estacionários, ou a placa pode ser do tipo móvel divulgado na patente norte-americana US 3.298.792. Qualquer que seja o seu projecto, ela deve difundir o gás de reciclagem através das partículas na base do leito para manter o leito numa condição fluidizada e também servir para suportar um leito em repouso de partículas de resina, quando o reactor não estiver em operação. Os elementos móveis da placa podem ser usados para desalojar quaisquer partículas de polímero aprisionadas

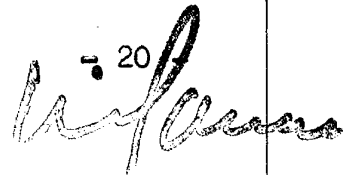
- 1 -
Wifama

na ou sobre a placa.

O hidrogénio pode ser usado como um agente de transferência de cadeia na reacção de polimerização da presente invenção. A proporção de hidrogénio/etileno empregada irá variar entre, aproximadamente, 0 até aproximadamente 2,0 moles de hidrogénio por mole do monómero no fluxo de gás.

Qualquer gás inerte ao catalisador e reagentes podem também estar presentes no fluxo de gás. O composto activador é, de preferência, adicionado ao sistema da reacção a jusante do trocador de calor 10. Desse modo, o composto activador pode ser alimentado ao sistema de reciclagem do gás proveniente do distribuidor 11 pela linha 12.

Os compostos da estrutura $Zn(R_a)(R_b)$, em que R_a e R_b são os mesmos ou diferentes radicais hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos em C_1-C_{14} , podem ser usados em associação com hidrogénio, com os catalisadores da presente invenção, como controlo do peso molecular ou agentes de transferência de cadeia, isto é, para aumentar os valores do índice de fluidez dos copolímeros que são produzidos. Aproximadamente 0 a 100 e, de preferência, aproximadamente 20 a 30 moles do composto de Zn (como Zn) seria usado no fluxo de gás no reactor por mole de composto de titânio (como Ti) no reactor. O composto de zinco seria introduzido no reactor, de preferência na forma de uma solução diluída (2 a 30 por cento em peso), num dissolvente hidrocarboneto, ou absorvido sobre um material diluente sólido, tal como sílica, em quantidades de, aproximadamente, 10 a 50 por cento em peso. Estas composições tendem a ser pirofóricas. O composto de zinco pode ser adicionado sózinhos, ou com quaisquer porções adicionais do composto activador que devem ser adicionados ao reactor, de um alimentador, que não aparece na figura, que podia estar posicionado adja-

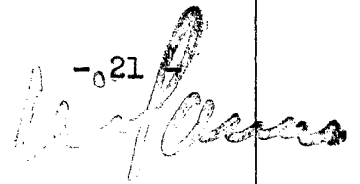


cente ao distribuidor 11.

É essencial operar o reactor em leito fluidizado a uma temperatura abaixo da temperatura de sinterização das partículas de polímero, para garantir que não ocorra sinterização. Para a produção dos copolímeros de etileno no processo da presente invenção é geralmente empregada uma temperatura de operação compreendida no intervalo entre cerca de 30°C e 150°C. As temperaturas compreendidas entre cerca de 50°C e 90°C são usadas para preparar produtos que têm uma densidade compreendida no intervalo entre cerca de 0,88 e 0,93.

O reactor em leito fluidizado é operado a pressões de até aproximadamente 1000 psi (6,9 MPa) e é de preferência operado a uma pressão compreendida entre cerca de 150 e 400 psi (1,03-2,75 MPa), com operação em pressões mais altas em intervalos que favorecem a transferência de calor, pois um aumento na pressão aumenta a capacidade térmica por unidade de volume do gás.

A composição precursora parcialmente activada e suportada em SiO₂ é injectada no leito a uma taxa igual ao seu consumo a um ponto 13, que está acima da placa de distribuição 8. De preferência, o catalisador é injectado a um ponto no leito onde ocorre uma boa mistura de partículas de polímero. A injeção do catalisador a um ponto acima da placa de distribuição é um aspecto importante da invenção. Como os catalisadores usados na prática da invenção são altamente activos, a injeção do catalisador na área abaixo da placa de distribuição pode fazer com que se inicie a polimerização ali e, eventualmente, provoca entupimento da placa de distribuição. A injeção no leito viável, pelo contrário ajuda na distribuição do catalisador por todo o leito e tende a evitar a formação de pontos localizados de alta concentração de catalisador,



o que pode resultar na formação de "pontos quentes". A injeção do catalisador no reactor acima do leito pode resultar em excessivo transporte do catalisador para a linha de reciclo onde pode iniciar a polimerização e pode ocorrer eventualmente um entupimento da linha e do trocador de calor.

Um gás que é inerte ao catalisador, tal como azoto ou argônio, é usado para transportar a composição precursora parcialmente reduzida e qualquer composto activador adicional, ou agente de transferência de cadeia, não gasoso, que é necessário no leito.

A taxa de produção do leito é controlada pela taxa de injeção do catalisador. A taxa de produção pode ser aumentada simplesmente aumentando a taxa de injeção do catalisador, e pode ser diminuída por meio da redução da taxa de injeção do catalisador.

Como qualquer mudança na taxa de injeção do catalisador irá mudar a taxa de geração do calor de reacção, a temperatura do gás de reciclo que entra no reactor é ajustada para mais e para menos, a fim de acomodar a variação na taxa, de geração de calor. Isto garante a manutenção de uma temperatura essencialmente constante no leito. A instrumentação completa, tanto do leito fluidizado, como do sistema de arrefecimento de gás de reciclo é, evidentemente, necessária para detectar qualquer mudança de temperatura no leito, de modo a permitir que o operador faça um ajustamento na temperatura do gás de reciclo.

Sob um dado conjunto de condições operacionais, mantém-se o leito fluidizado essencialmente numa altura constante retirando uma porção do leito como produto, a uma taxa igual à taxa de formação do produto de polímero em partículas. Como a taxa de geração de calor está directamente relacionada com

22
W. J. ...

a formação do produto, uma medida da elevação de temperatura do gás através do reactor (a diferença entre a temperatura do gás de entrada e a temperatura do gás de saída) é determinativa da taxa de formação de polímero em partículas a uma velocidade constante de gás.

O produto polímero em partículas é, de preferência, continuamente retirado num ponto 14, na ou próxima da placa de distribuição 8, e em suspensão com uma parte do fluido de gás que é libertada enquanto a partícula se sedimenta para minimizar polimerização adicional e a sinterização quando as partículas atingem sua última zona de recolha. O gás em suspensão pode também ser usado para dirigir o produto de um reactor para um outro reactor.

O produto de polímero em partículas é convenientemente e de preferência retirado através da operação sequencial de um par de válvulas 15 e 16 cromometradas, que definem uma zona de separação 17. Enquanto a válvula 16 está fechada, abre-se a válvula 15 para libertar uma descarga de gás e produto para a zona 17, entre esta e a válvula 15, que é então fechada. A válvula 16 é então aberta para libertar o produto para uma zona de recuperação externa. A válvula 16 é então fechada para esperar a operação de recuperação do próximo produto. O gás libertado contendo os monómeros que não reagiram, pode ser recuperado da zona 17 pela linha 18 e recomprimido no compressor 19 e retornado directamente, ou através de um purificador 20, sobre a linha 21 para a linha de reciclo do gás 6, a um ponto a montante do compressor de reciclo 9.

Finalmente, o reactor em leito fluidizado é equipado com um sistema de ventilação adequado para permitir a ventilação, do leito durante a partida e a interrupção do funcionamento. O reactor não requer o uso de dispositivos de agita

W. J. 2
W. J. 2

ção e/ou de raspagem das paredes. A linha 6 do gás do reciclo e os elementos ali existentes (compressor 9, trocador de calor 10) deveriam ter superfícies lisas e ser desprovidos de obstruções desnecessárias, de modo a não impedir o fluxo de gás de reciclo.

O sistema catalisador altamente activo desta invenção fornece um produto de leito fluidizado tendo um tamanho médio de partículas de aproximadamente 0,01 até aproximadamente 0,04 polegadas (0,0254 a 0,1016 cm) e de preferência aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,03 polegadas (0,0508 a 0,0762 cm) de diâmetro, em que o resíduo do catalisador é invulgarmente baixo. As partículas de polímero são relativamente fáceis de fluidizar em um leito fluidizado.

O fluxo de alimentação de monómero gasoso, com ou sem diluentes gasosos inertes, é alimentado ao reactor, a um fornecimento em espaço de tempo de aproximadamente 2 a 10 libras/hora/pé cúbico de volume do leito (0,0326-0,163 g/hora)cm cúbico).

O termo resina virgem ou polímero, conforme é usado neste texto, significa polímero com a forma granular, como é recuperado do reactor de polimerização.

Os Exemplos a seguir são concebidos para ilustrarem o processo da presente invenção e não pretendem ser uma limitação do âmbito da referida invenção.

As propriedades dos polímeros produzidos nos Exemplos foram determinadas pelos seguintes métodos de ensaio:

Massa volúmica:- Faz-se uma placa e condiciona-se por uma hora a 100°C, para alcançar a cristalinidade em equilíbrio. Faz-se então a medição da massa volúmica numa coluna de gradiente de massa

W-24-*[Handwritten Signature]*

volúmica e os valores da massa volúmica são registados em gramas/cm³.

Índice de Fluidez (MI):- ASTM D-2338 - Condição E - Medida a 190°C - registada em gramas por 10 minutos.

Índice de Escoamento (HLMI):- ASTM D-1238 - Condição F- Medida a 10 vezes o peso usado no ensaio de índice de fluidez acima.

$$\text{Razão de Escoamento da Massa Fundida (MFR) =} \\ = \frac{\text{Índice de Escoamento}}{\text{Índice de Fluidez}}$$

Produtividade:- Uma amostra do produto da resina é incinerada, e a % em peso da cinza é determinada; como a cinza é essencialmente composta do catalisador, a produtividade é assim libras de polímero produzido por libra de catalisador total consumido (Kg/Kg). As quantidades de Ti, Mg e halogeneto na cinza são determinadas por análise elementar.

Massa Volúmica Aparente:- ASTM D-1895 Método B. A resina é vertida por um funil com diâmetro de 3/8" (0,953 cm) num cilindro graduado de 400 ml, até à linha de 400 ml sem sacudir o cilindro, e pesado por diferença.

Distribuição de Peso Molecular:- Cromatografia de Permeação em Gel;
(Mw/Mn)
Recheio de Styrogel:
(Sequência do Tamanho dos

25
W. F. A. S.

Poros é 10^7 , 10^5 , 10^5 , 10^3 ,
60 A). O dissolvente é per-
cloróetileno a 117°C .

Deteção: Infravermelho a
3,45 μ .

Extraíveis com n-hexano:- (Ensaio FDA usado para película de polietileno, pretendida para aplicação em contacto com alimentos). Uma amostra de 200 polegadas quadradas (1290 cm^2) de película com calibre 4,0 mil (0,102 mm) é cortada em tiras medindo $1" \times 6"$ (2,54 \times \times 15,3 cm) e pesadas até 0,1 mg mais próximo. Colocam-se tiras num recipiente e extraem-se com 300 ml de n-hexano a $50 \pm 1^\circ\text{C}$ por 2 horas. O extrato é então decantado em placas de cultura taradas. Após secagem do extrato num secador a vácuo, pesa-se a placa de cultura até 0,1 mg mais próximo. Os extraíveis, normalizados em relação ao peso da amostra original, são então registados como a fracção de peso de extraíveis por n-hexano.

Insaturação:- Espectrofotómetro Infravermelho (Perkin Elmer, Modelo 21).

Peças prensadas feitas com a resina, que têm 25 mil (0,635 mm) de espessura, são usadas como corpos de prova.

A absorbância é medida a $10,35\ \mu$ para insaturação de transvinilideno, $11,0\ \mu$ insaturação vi-

25
W. J. de Kock

nífica terminal, e $11,25 \mu$ para insaturação de vinilideno pendente.

A absorbância por mil (0,0254 mm) de espessura da peça prensada directamente proporcional ao produto de concentração insaturada e absorvidade. As absorvidades são tiradas dos valores da literatura de R. J. de Kock, e outros: "J. Polymer Science", Parte B, 2 339 (1964).

Partícula Média:- Esta é calculada pelos dados da análise de peneira, medidos de acordo com o Método A ASTM-D-1921, usando uma amostra de 500 g. Os cálculos são baseados em fracções de peso retidas nas peneiras.

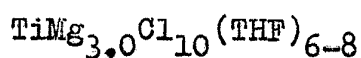
Ia. Preparação de Precursor Impregnado:

Num frasco de 23 litros, equipado com um agitador mecânico, colocam-se 41,8 g (0,439 mol) de $MgCl_2$ anidro e 2,5 litros de tetra-hidrofurano (THF). A esta mistura adicionam-se 29,7 g (0,146 mol) de $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$, durante 1/2 hora. Pode ser necessário aquecer a mistura a $60-80^\circ C$, por aproximadamente 1/2 hora, de forma a dissolver completamente o material.

A composição precursora pode ser isolada da solução por cristalização ou precipitação. Ela pode ser analisada neste ponto para teor de Mg e Ti, pois parte do composto de Mg e/ou Ti pode ter sido perdida durante o isolamento das composições precursoras. As fórmulas empíricas aqui usadas no registo das composições precursoras são derivadas da suposição de que o Mg e o Ti ainda existem na forma de compostos em que eles foram primeiro adicionados ao composto doador de electrões. A quantidade de doador de electrões é determinada por cromatografia.

Wif...

Cem gramas do suporte de sílica desidratado a 600°C até 800°C e tratado com 1 a 8% em peso de trietil alumínio, são adicionados à solução acima e agitados por 1/4 de hora. A mistura é seca com uma purga de N₂ a 60°C a 80°C, por aproximadamente 3-5 horas, para fornecer um pó seco de escoamento livre, tendo o tamanho de partículas da sílica. A composição precursora absorvida tem a fórmula:



Ib. Preparação de Precursor Impregnado a partir da
Composição Precursora Pré-formada:

Num frasco de 12 litros, equipado com um agitador mecânico, dissolvem-se 130 g de composição precursora em 2,5 litros de THF seco. A solução pode ser aquecida a 60°C, de maneira a facilitar a dissolução. Quinhentas gramas do suporte de sílica, desidratado a 600°C a 800°C e tratados com 1 a 8% em peso de trietil alumínio, são adicionados e a mistura é agitada por 1/4 de hora. A mistura é seca com uma purga de N₂ a 60°C até 80°C, por aproximadamente 3-5 horas, para fornecer um pó de escoamento livre seco, tendo o tamanho das partículas de sílica.

II. Processo de Activação

Os pesos pretendidos de composição precursora impregnada e composto activador são adicionados a um tanque de misturação com quantidades suficientes de diluente hidrocarboneto alifático anidro, assim como isopentano, para fornecer um sistema em suspensão.

O composto activador e o composto precursor são usados em tais quantidades que se obtenha uma composição precursora parcialmente activada, a qual tem uma proporção Al/Ti de

20
W. J. ...

> 0 a 21 10:1 e, de preferência, de 3 a 8:1.

O conteúdo do sistema em suspensão é então misturado muito bem à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, por aproximadamente 1/4 a 1/2 hora. A suspensão resultante é então seca sob uma purga de gás inerte seco, tal como azoto ou argônio, à pressão atmosférica e a uma temperatura de $65^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$, para remover o diluente hidrocarboneto. Este processo habitualmente requer aproximadamente 3 a 5 horas. O catalisador resultante está na forma de uma composição precursora parcialmente activada, que está impregnada dentro dos poros da sílica. O material é um material em partículas de escoamento livre, tendo o tamanho e o formato da sílica. Não é pirofórico, a não ser que o teor de alquil alumínio exceda um carregamento de 10 por cento em peso. É armazenado sob um gás inerte seco, tal como azoto ou argônio, antes do uso futuro. Está agora pronto para uso e injectado em, e totalmente activado dentro de o reactor de polimerização.

Quando o composto activador adicional for alimentado ao reactor de polimerização com a finalidade de completar a activação da composição precursora, ele é alimentado ao reactor com uma solução diluída num dissolvente hidrocarboneto, tal como isopentano. Estas soluções diluídas contêm, aproximadamente, 2 a 30% em peso do composto activador.

O composto activador é adicionado ao reactor de polimerização de modo a manter proporção a Al/Ti no reactor a um nível de aproximadamente ≥ 10 até 400:1, é de preferência de 15 a 60:1.

Os exemplos a seguir ilustrarão a presente invenção.

EXEMPLO 1

- 2 -
Wifaria

Este Exemplo compara os extraíveis por hexano dos copolímeros de hexano produzidos com catalisador usando uma faixa de tamanho médio de partículas de sílica MSID Grade, de 35 a 45 microns, disponível pela Davison Chemical Division da W. R. Grace and Company e o produto produzido com o catalisador usando sílica Grade 955 peneirada através de peneira de 325 mesh, que tinha um tamanho médio de partículas compreendido entre 15 e 25 microns. O produto avaliado era um copolímero de etileno/hexano contendo aproximadamente 10% de hexano em peso e que foi produzido como descrito acima. Os extraíveis por hexano foram medidos nos produtos produzidos num reactor comercial, com cada produto variando em densidade e índice de fluidez na duração da corrida. A Tabela I apresenta a informação de tamanho da sílica. A Tabela IA indica as condições da reacção e a Tabela IB mostra os resultados dos extraíveis por hexano dos produtos ensaiados.

TABELA I

Distribuição do Tamanho da Partícula de Sílica como Medido pelo Analisador do Tamanho de Partícula Microtrac

Tamanho	% em peso		% em peso	
Menor	% em peso	% em peso	% em peso	% em peso
do que	cumulativo	cumulativo	cumulativo	cumulativo
(Microns)	Std 955	Std 955	955 a 325	955 a 325
			Mesh	Mesh
125,0	100,0	100,0	100,0	100,0
58,0	91,9	93,7	100,0	100,0
62,0	75,6	79,1	100,0	100,0
44,0	54,6	52,9	93,1	95,4
31,0	36,2	33,3	74,6	80,6
22,0	21,5	20,9	47,3	56,2

Wilson

TABELA IA

Condições Comerciais de Reação para Copolímeros de Etileno Hexano

Composição do Catalisador Padrão 955 955 Peneirado através de

325 Mesh

Titânio % em peso	0,94	1,04	1,04	1,0	1,0	1,0
(Mg/Ti) Molar	3,5	3,4	3,4	3,5	3,5	3,5
(DEAC/THF) Molar	0,75	0,53	0,53	0,59	0,50	0,59

Condições da Reação

Temperatura °C	62,0	64,5	64,5	65	65	65
Pressão Parcial do Etileno MPa (PSI)	0,36 (52)	0,283 (41)	0,290 (42)	0,290 (42)	0,290 (42)	0,290 (42)
C ₆ /C ₂	0,25	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
H ₂ /C ₂	0,60	0,48	0,48	0,45	0,45	0,45
TEAL, PPM	400	640	640	600	600	600

- 30 -
Wifama

TABELA I (Cont.)

Tamanho			% em peso	% em peso
Menor	% em peso	% em peso	cumulativo	cumulativo
do que	cumulativo	cumulativo	955 a 325	955 a 325
(Microns)	Std 955	Std 955	Mesh	Mesh
16,0	12,8	13,4	26,7	33,1
11,0	8,9	9,2	16,3	17,6
7,8	5,4	5,6	9,6	9,6
5,5	2,8	2,4	4,9	5,0
3,9	0,8	0,8	1,4	1,5
10 ^º				
Percentual	12,0	12,2	8,0	8,0
50 ^º				
Percentual	41,0	41,6	22,9	20,4
90 ^º				
Percentual	85,0	80,0	41,8	40,3

- 32
Wifama

TABELA IB

Copolímero de Etileno/Hexano

<u>Massa</u> <u>Volúmica</u> <u>(g/cm³)</u>	<u>MI (dg/min.)</u>	<u>Extraíveis</u> <u>por Hexano</u> <u>(% em peso)</u>	<u>Tipo de</u> <u>Sílica</u>
0,9077	3,6	9,3	Padrão 955
0,9079	3,6	8,8	Padrão 955
0,9055	4,8	9,8	Padrão 955
0,9070	4,1	4,4	955 através 325 Mesh (44 Microns)
0,9060	4,4	4,9	955 através 325 Mesh (44 Microns)
0,9052	3,6	4,2	955 através 325 Mesh (44 Microns)

EXEMPLO 2

Os mesmos processos do Exemplo 1 foram repetidos para produzir um copolímero de etileno/hexano de índice de fluidez mais baixo, excepto que o produto foi produzido num reactor de instalação piloto. Os extraíveis por hexano foram determinados para produtos de massa volúmica e índice de fluidez variáveis, usando suportes de sílica convencionais e suportes da presente invenção. Os suportes de sílica utilizados eram como no Exemplo 1 e indicados na Tabela 1.

As condições de reacção estão indicadas na Tabela

- 33 -
Wifan

2 e os resultados estão indicados na Tabela 2A.

TABELA 2

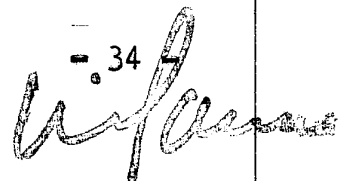
Condições de Reacção em Planta Piloto para Copolímeros de Etileno/Hexano

<u>Composição do Catalisador</u>	955 Peneirado através de			
	<u>Padrão 955</u>		<u>325 Mesh</u>	
Titânio % em peso	0,97	0,97	1,02	1,02
(Mg/Ti) Molar	3,2	3,2	3,3	3,3
(DEAC/THF) Molar	0,7	0,7	0,6	0,6
<u>Condições de Reacção</u>				
Temperatura °C	75	75	75	75
Pressão Parcial de Etileno MPa (PSI)	0,600 (87)	0,586 (85)	0,552 (80)	0,552 (80)
C ₆ /C ₂	0,228	0,231	0,223	0,223
H ₂ /C ₂	0,115	0,110	0,112	0,112
TEAL, PPM	580	588	550	550

TABELA 2A

Extraíveis por Hexano em Copolímeros de Etileno/Hexano

<u>Massa Volúmica (g/cm³)</u>	<u>MI (dg/min)</u>	<u>Extraíveis por Hexano (% em peso)</u>	<u>Tipo de Sílica</u>
0,905	0,56	6,5	Padrão 955
0,905	0,48	6,3	Padrão 955
0,905	0,46	4,5	955 através de 325 Mesh
0,905	0,44	4,3	955 através de 325 Mesh


EXEMPLO 3

O mesmo procedimento do Exemplo 2 foi repetido, excepto que o produto produzido era um copolímero de etileno/buteno. As condições da reacção estão indicadas na Tabela 3 e os resultados dos extraíveis por hexano estão indicados na Tabela 3A.

TABELA 3

Condições de Reacção em Planta Piloto para Copolímeros de Etileno/buteno

<u>Composição do Catalisador</u>	<u>Padrão 955</u>	<u>955 Peneirado através de 325 Mesh</u>
Titânio % em peso	1,1	1,02
(Mg/Ti) Molar	3,2	3,3
(DEAC/THF) Molar	0,6	0,59
<u>Condições da Reacção</u>		
Temperatura °C	76	76
Pressão Parcial do Etileno MPa (PSI)	0,414 (60)	0,407 (59)
C ₄ /C ₂	0,62	0,619
H ₂ /C ₂	0,12	0,126
TEAL, PPM	600	700

TABELA 3A

Dados de Extraíveis por Hexano em Copolímeros de Etileno/
/Buteno

-35
W. J. A.

TABELA 3A (Cont.)

<u>Massa</u> <u>Volúmica</u> <u>(g/cm³)</u>	<u>MI (dg/min)</u>	<u>Extraíveis</u> <u>por Hexano</u> <u>(% em peso)</u>	<u>Tipo de</u> <u>Sílica</u>
0,905	1,0	6,1	Padrão 955
0,905	0,91	4,3	955 Peneirado através de 325 Mesh



REIVINDICAÇÕES:

1a. Processo para a redução do teor de substancias extraíveis por meio de hexano presentes nos copolímeros de etileno nomeadamente, nas resinas de copolímeros de etileno produzidas por polimerização em fase gasosa na presença dum catalisador tendo pelo menos um composto de titanio, pelo menos um composto de magnésio, pelo menos um composto doador de electrões, pelo menos um composto activador e, pelo menos, suporte de sílica, caracterizado pelo facto de se utilizar um material de suporte de sílica com um tamanho de partículas que tem um valor médio compreendido entre 15 e 25 micrómetros, em que não mais de 5% das partículas são maiores que 50 micrómetros.

2a. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de as referidas resinas de copolímero de etileno conterem mais do que 75% de etileno e menos que 25% duma alfa-olefina com 3 a 8 átomos de carbono, que não contém nenhuma ramificação em qualquer dos seus átomos de carbono que esteja mais perto do que o quarto átomo de carbono.

3a. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de as referidas alfa-olefinas serem propileno, buteno-1, hexeno-1, 4-metil-penteno-1 ou octeno-1.

3
Wifan

4a. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os citados copolímeros de etileno possuírem uma distribuição do peso molecular compreendida entre cerca de 2,5 e 6.

5a. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os mencionados copolímeros de etileno terem uma distribuição de peso molecular compreendida entre cerca de 2,7 e cerca de 4,1.

6a. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os referidos copolímeros de etileno terem uma massa volúmica compreendida entre cerca de $0,88\text{g/cm}^3$ e cerca de $0,93\text{g/cm}^3$.

7a. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os referidos copolímeros de etileno terem uma massa volúmica compreendida entre cerca de $0,89\text{g/cm}^3$ e cerca de $0,925\text{g/cm}^3$.

8a. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o mencionado suporte de sílica ter uma distribuição dos tamanhos de partículas compreendida dentro do intervalo entre cerca de 2 micrómetros e no máximo 62 micrómetros.

9a. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o citado suporte de sílica ter

38
Américo da Silva Carvalho

um tamanho de partículas compreendido entre cerca de 18 e cerca de 24 micrómetros.

10a. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o referido suporte de sílica ter um diâmetro médio dos poros superior a 100 angstrom e uma área superficial > 200 metros quadrados por grama.

Lisboa, 29 de Janeiro de 1992

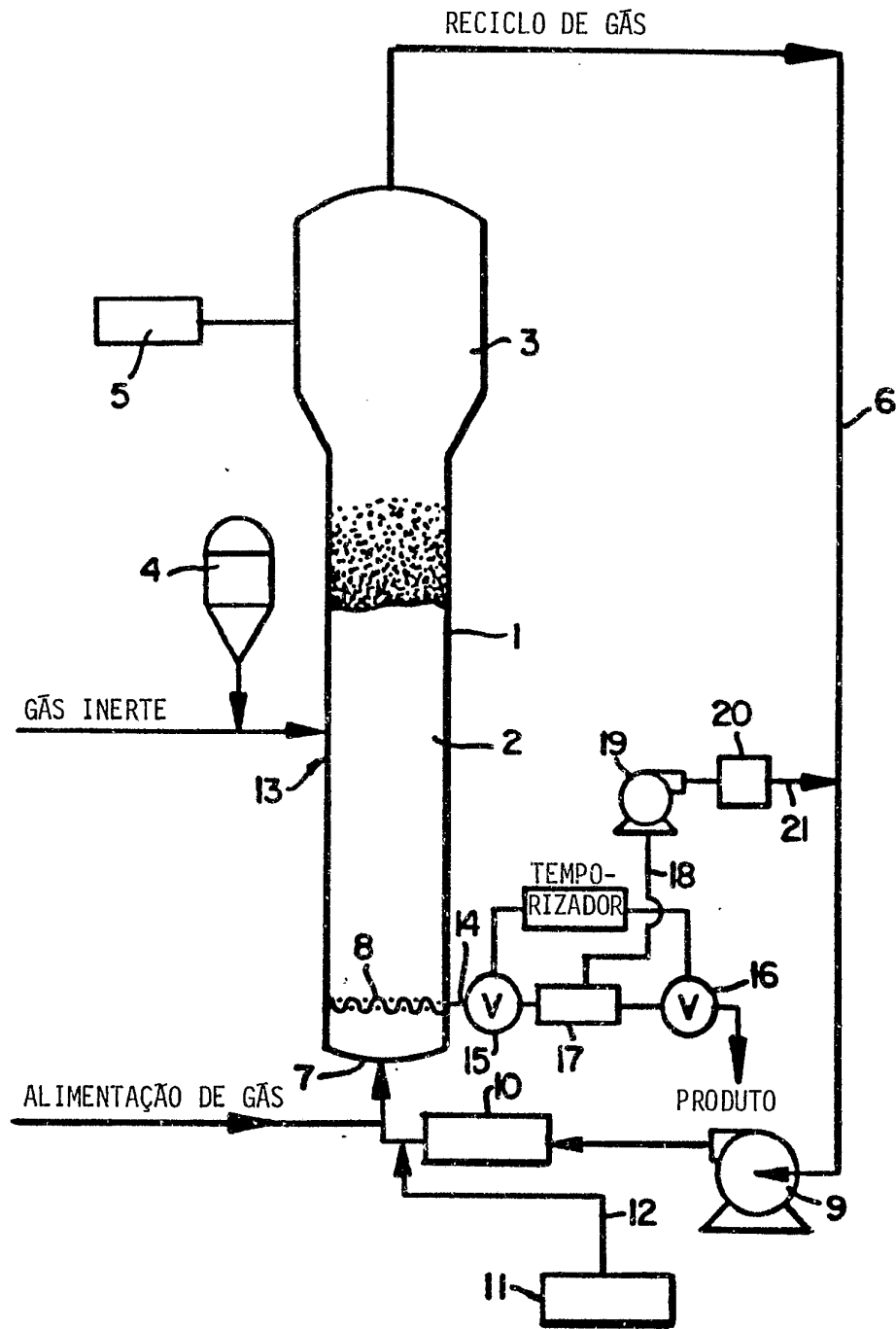
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Américo da Silva Carvalho

AMÉRICO DA SILVA CARVALHO
Agente Oficial de Propriedade Industrial
Rua Marquês de Fronteira, N.º 127-2.º
1000 LISBOA

DESIGNO ÚNICO

Wifacem



Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation