



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

(21) PI 0721273-9 A2



* B R P I 0 7 2 1 2 7 3 A 2 *

(22) Data de Depósito: 10/12/2007
(43) Data da Publicação: 01/04/2014
(RPI 2256)

(51) *Int.Cl.:*
C08F 110/02
C08F 4/655
C08F 4/654

(54) Título: COMPONENTES CATALISADORES PARA A POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS E CATALISADORES OBTIDOS DAS MESMAS. **(57) Resumo:**

(30) Prioridade Unionista: 20/12/2006 EP 06 126598.9,
21/12/2006 US 60/876,448

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

(72) Inventor(es): Dario Liguori, Giampiero Morini, Gianni Vitale,
Joachim T.M. Pater, Tiziano Dall'Occo

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemens, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007063566 de
10/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/074674de
26/06/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPONENTES CATALISADORES PARA A POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS E CATALISADORES OBTIDOS DAS MESMAS"**.

A presente invenção refere-se a componentes catalisadores para a polimerização de olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, em que R é hidrogênio ou radical de hidrocarboneto possuindo 1 a 12 átomos de carbono. Em particular, a invenção refere-se a componentes catalisadores adequados para a preparação de homopolímeros e copolímeros de etileno e aos catalisadores obtidos dos mesmos. Além disso, a invenção refere-se também a homo ou copolímeros de etileno possuindo alta fluidez no estado fundido e boas propriedades morfológicas e a polímeros de etileno de peso molecular amplo com forma esférica e boa morfologia.

Em particular, a presente invenção refere-se a um componente catalisador sólido, compreendendo magnésio de titânio e halogênio, possuindo uma combinação específica de características físicas e químicas.

Além disso, a presente invenção refere-se a um processo para preparação de homopolímeros e copolímeros de etileno caracterizados por uma relação de fluxo de fusão alta expressa em termos de relação F/P que é a relação entre o índice de fusão medido com uma carga de 21,6 Kg (índice de fusão F) e o índice de fusão medido com uma carga de 5 Kg (índice de fusão P), determinada em 190°C de acordo com ASTM D-1238. A referida relação F/P é geralmente considerada como uma indicação da largura de distribuição de peso molecular (MWD).

A MWD é uma característica particularmente importante para (co) polímeros de etileno, pelo fato de que ela afeta tanto o comportamento reológico e por esse motivo a processabilidade da fusão, quanto as propriedades mecânicas finais. Poliolefinas possuindo uma MWD ampla, particularmente acopladas com pesos moleculares médios relativamente altos, são preferidas em processo de modelagem a sopro e extrusão de velocidade alta, por exemplo, para a produção de tubos. De fato, produtos caracterizados por MWD ampla possuem propriedades mecânicas superiores que permitem seu uso em aplicações onde resistência a estresse alta é requerida.

As condições de processo para estes polímeros são peculiares e de fato, sob aquelas condições, um produto de MWD estreita poderia não ser processado porque ele apresentaria falhas devido a fratura de fusão.

5 Como é difícil possuir catalisadores disponíveis oferecendo o padrão certo de distribuição de peso molecular e peso molecular médio, um dos métodos mais comuns para preparo de polímeros de MWD ampla é o processo de múltiplas etapas com base na produção de frações de polímero de peso molecular diferentes em cada etapa, seqüencialmente formando macromoléculas com tamanho de cadeia diferente.

10 O controle do peso molecular obtido em cada etapa pode ser realizado de acordo com diferentes métodos, por exemplo, por variação das condições de polimerização ou do sistema de catalisador em cada etapa, ou por uso de um regulador de peso molecular. Regulação com hidrogênio é o método preferido ou trabalhando em suspensão ou em fase de gás. Este
15 mais recente tipo de processo é atualmente altamente preferido devido tanto à alta qualidade dos produtos obtidos quanto aos baixos custos operativos envolvidos com ele.

Para um catalisador desempenhar em um tal processo, uma etapa crítica é aquela em que a fração de peso molecular baixo é preparada.
20 De fato, um dos importantes aspectos que o catalisador deve possuir é a então chamada "resposta de hidrogênio", que é o nível de capacidade para reduzir o peso molecular de polímero produzido com relação a aumento de concentrações de hidrogênio. Resposta de hidrogênio elevada quer dizer que uma quantidade inferior de hidrogênio é requerida para produzir um po-
25 límero com um certo peso molecular. Por sua vez, isto normalmente envolveria também atividade de polimerização elevada porque a quantidade de hidrogênio, que possui um efeito depressivo na atividade de catalisador, pode ser relativamente inferior.

Além disso, devido às condições de polimerização e características do polímero produzido nesta etapa (fragilidade intrinsecamente elevada), o sistema de catalisador/polímero é freqüentemente fragmentado em
30 partículas muito pequenas o que diminui a densidade volumétrica de políme-

ro e cria alta quantidade de finos que tornam difícil a operação da planta particularmente na polimerização de fase de gás. Uma das maneiras de prevenir este problema seria aquela de execução da etapa de preparação da fração de peso molecular baixo depois de uma primeira etapa, em que a
5 fração de peso molecular alto é preparada. Embora esta opção possa ajudar em aperfeiçoamento da operabilidade de planta, ela freqüentemente implica piora da propriedade final do produto que mostra ser menos homogêneo. Desse modo, seria outro importante aspecto do catalisador aquele de possuir uma resistência de morfologia adequada sob condições de polimeriza-
10 ção de fase de gás de peso molecular baixo.

Em EP-A-601525 são descritos catalisadores que, em alguns casos são capazes de produzir polímeros de etileno com MWD ampla (relações de F/E de 120 são relatadas). Tais catalisadores, obtidos por uma reação entre um composto de Ti e um aduto de $\text{MgCl}_2\text{-EtOH}$ que foram subme-
15 tidos a desalcoolação tanto física quanto química, são caracterizados por uma porosidade total (método de mercúrio) maior do que $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, uma área de superfície (método de BET) menor do que $70 \text{ m}^2/\text{g}$. A distribuição de poro é também específica; em particular, em todos os catalisadores especificamente descritos, pelo menos 50 % da porosidade é devido a poros com
20 raio maior do que $0,125 \mu\text{m}$. O pedido de patente citado relatou bons desempenhos em termos de resistência morfológica (expressa pela densidade volumétrica) sob condições de polimerização de suspensão convencionais que no entanto não são preditivas do comportamento sob condições de polimerização de peso molecular baixo quando uma alta quantidade de regulador de peso molecular (hidrogênio) é usada. A requerente de fato realizou
25 os testes de polimerização naquelas condições exigentes e provou que uma quantidade substancial de catalisador sucumbiu nos estágios de polimerização iniciais dando origem a finos de polímero e/ou com morfologia irregular desse modo equivalendo a uma densidade volumétrica final muito baixa.

30 Em WO 00/78820 são descritos catalisadores capazes de produzir polímeros de etileno com MWD ampla caracterizados por uma porosidade total (método de mercúrio) de preferência na faixa de $0,38$ a $0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$, e

uma área de superfície (método de BET) de preferência na faixa de 30 a 70 m^2/g . A distribuição de poro é também específica; em particular, em todos os catalisadores especificamente descritos, pelo menos 45% da porosidade é devido a poros com raio de até 0,1 μm . De preferência, a porosidade devido a poros com raio de até 1 μm difere para menos do que 15% com relação à porosidade total. Isto quer dizer que de acordo com o pedido de patente citado, a contribuição de porosidade da fração de poro com poros maiores do que 1 μm deve de preferência ser menor ou ausente. Também neste caso, os catalisadores, apesar dos bons desempenhos sob condições de polimerização convencionais, mostram um comportamento insatisfatório sob as condições de teste exigentes usadas pela requerente. Isto é também confirmado no referido documento pelo fato de que quando polietileno de MWD ampla é preparado com dois estágios de polimerização seqüenciais, a fração de peso molecular baixo é sempre preparada no segundo estágio de polimerização.

É por esse motivo ainda sentido a necessidade de um catalisador possuindo estabilidade morfológica alta sob as condições de polimerização de etileno de peso molecular baixo enquanto ao mesmo tempo mantendo características de alta atividade.

A requerente surpreendentemente constatou que componentes catalisadores apresentando a combinação abaixo de aspectos são capazes de satisfazer as necessidades. Por conseguinte, é um objetivo da presente invenção, um componente catalisador compreendendo Ti, Mg, Cl, e opcionalmente grupos OR^I nos quais R^I é um grupo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ hidrocarboneto de até uma quantidade tal como para produzir uma relação de OR^I/Ti molar menor do que 0,5, caracterizados pelas seguintes propriedades:

- área de superfície, determinada pelo método de BET, de menos do que 80 m^2/g ,
- uma porosidade total (P_T), medido pelo método de mercúrio, na faixa de 0,60 a 1,50 cm^3/g
- uma diferença ($P_T - P_F$) de mais do que 0,1 na qual P_T é a porosidade total e P_F é a porosidade devido a poro com raio igual a, ou menor do

que, 1 μm ;

uma quantidade de Ti no componente catalisador de menos que 10 % em peso com base no peso total de componente catalisador.

De preferência a porosidade total (P_T) varia de 0,65 e 1,2 cm^3/g ,
5 em particular entre 0,70 e 0,90 cm^3/g . A área de superfície medida pelo método de BET é de preferência menor do que 80 e em particular compreendida entre 25 e 70 m^2/g . A porosidade medida pelo método de BET é geralmente compreendida entre 0,1 e 0,7, de preferência de 0,15 a 0,5 cm^3/g . Tal como mencionado acima, a porosidade P_F , medida pelo método de mercúrio
10 e devido a poros com raio igual a ou menor do que 1 μm é de modo que a diferença ($P_T - P_F$) seja maior do que 0,1, de preferência variando de 0,14 a 0,80 e mais preferivelmente variando de 0,20 a 0,60.

Em um aspecto preferido, o componente catalisador da invenção compreende um composto de Ti possuindo pelo menos uma ligação de Ti-
15 halogênio suportada em um cloreto de magnésio, que é de preferência dicloreto de magnésio e mais preferivelmente dicloreto de magnésio em forma ativa. No contexto do presente pedido, o termo cloreto de magnésio quer dizer compostos de magnésio possuindo pelo menos uma ligação de cloreto de magnésio. Tal como mencionado antes, o componente catalisador pode
20 também conter grupos diferentes de halogênio, em qualquer caso em quantidades menores do que 0,5 mol para cada mol de titânio e de preferência menor do que 0,3.

No componente catalisador da invenção, o valor de raio de poro médio, para porosidade devido a poros de até 1 μm , é na faixa de 600 a
25 1200 Å.

As partículas de componente sólido possuem morfologia substancialmente esférica e diâmetro médio compreendido entre 5 e 150 μm , de preferência de 20 a 100 μm e mais preferivelmente de 30 a 90 μm . Como partículas possuindo morfologia substancialmente esférica, aquelas preten-
30 dem por essa razão que a relação entre o eixo maior e o eixo menor seja igual a ou menor do que 1,5 e de preferência menor do que 1,3.

O dicloreto de magnésio na forma ativa é caracterizado por es-

pectros de raios X nos quais a linha de difração mais intensa que aparece no espectro do cloreto não-ativo (treliça distanciada de 2,56Å) é diminuída em intensidade e é ampliada a um tal nível em que ela torna-se totalmente ou parcialmente incorporada com a linha de reflexão caindo em distância de treliça (d) de 2,95Å. Quando a incorporação é concluída, o pico amplo único gerado possui o máximo de intensidade que é transferido para ângulos menores do que aqueles da linha mais intensa.

Os componentes catalisadores sólidos da invenção podem também compreender um composto doador de elétron (doador interno), selecionado, por exemplo, entre éteres, ésteres, aminas e cetonas. O referido composto é necessário quando o componente é usado na (co)polimerização estereorregular de olefinas tais como propileno, 1-buteno, 4-metil-penteno-1. Em particular, o composto doador de elétron interno pode ser selecionado da alquila, cicloalquila e éter de arila e ésteres de ácidos policarboxílicos, tais como por exemplo ésteres de ácido ftálico e maléico, em particular n-butilftalato, di-isobutilftalato, di-n-octilftalato.

Outros compostos doadores de elétron vantajosamente usados são os 1,3-diéteres descritos particularmente em EP 361494, EP361493, e EP728769.

O composto doador de elétron está geralmente presente em relação molar com relação ao magnésio compreendida entre 1:4 e 1:20. Em alguns casos, ele pode também estar presente em quantidades inferiores tais como para produzir relação molar magnésio/doador maior do que 20.

Os compostos de titânio preferidos possuem a fórmula $Ti(OR^{II})_nX_{y-n}$, em que n é um número compreendido entre 0 e 0,5 inclusive, y é a valência de titânio, R^{II} é um radical de alquila, cicloalquila ou arila possuindo 1 a 8 átomos de carbono e X é halogênio. Em particular R^{II} pode ser etila, isopropila, n-butila, isobutila, 2-etil-hexila, n-octila e fenila, (benzila); X é de preferência cloro.

Se y é 4, n varia de preferência de 0 a 0,02; se y é 3, n varia de preferência de 0 a 0,015.

Um método adequado para a preparação de componentes esfé-

ricos mencionados acima compreende uma primeira etapa (a) na qual um composto $\text{MgCl}_2 \cdot m(\text{R}^{\text{III}}\text{OH}) \cdot t\text{H}_2\text{O}$, em que $0,3 \leq m \leq 1,7$, t é de 0,01 a 0,6 e R^{III} é um radical de alquila, cicloalquila ou arila possuindo 1 a 12 átomos de carbono, é reagido com o referido composto de titânio da fórmula

5 $\text{Ti}(\text{OR}^{\text{II}})_n \text{X}_{y-n}$, na qual n , y , X e R^{II} possuem o mesmo significado definido acima.

Neste caso, $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}^{\text{III}}\text{OH}$ representa um precursor de dihaleto de Mg. Estes tipos de compostos podem geralmente ser obtidos por mistura de álcool e cloreto de magnésio na presença de um hidrocarboneto inerte

10 imiscível com o aduto, operando sob condições de agitação na temperatura de fusão do aduto (100 a 130°C). Em seguida, a emulsão é rapidamente extinguida, desse modo causando a solidificação do aduto em forma de partículas esféricas. Métodos representantes para a preparação destes adutos esféricos são relatados, por exemplo, em USP 4.469.648, USP 4.399.054, e

15 WO98/44009. Outro método utilizável para a esferilização é o resfriamento por *spray* descrito, por exemplo, em USP 5.100.849 e 4.829.034. Adutos possuindo o conteúdo de álcool final desejado podem ser obtidos por uso diretamente da quantidade selecionada de álcool diretamente durante a preparação de aduto. No entanto, se adutos com porosidade aumentada

20 forem obtidos, é conveniente primeiramente preparar adutos com mais do que 1,7 mol de álcool por mol de MgCl_2 e em seguida submissão deles a um processo de desalcoolação térmica e/ou química. O processo de desalcoolação térmico é realizado em fluxo de nitrogênio em temperaturas compreendidas entre 50 e 150°C até que o teor de álcool seja reduzido ao valor

25 variando de 0,3 a 1,7. Um processo deste tipo é descrito em EP-A-395083.

Geralmente estes adutos desalcoolados são também caracterizados por uma porosidade (medida pelo método de mercúrio) devido a poros com raio de até $0,1 \mu\text{m}$ variando de $0,15$ a $2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ de preferência de $0,25$ a $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

30 Na reação de etapa (a), a relação molar Ti/Mg é estequiométrica ou elevada; de preferência esta relação é maior do que 3. Ainda mais preferivelmente, um grande excesso de composto de titânio é usado. Compostos

de titânio preferidos são tetra-haletos de titânio, em particular TiCl_4 . A reação com o composto de Ti pode ser realizada por suspensão do aduto em TiCl_4 gelado (geralmente 0°C); a mistura é aquecida até 80 a 140°C e mantida nesta temperatura durante $0,5$ a 8 de preferência de $0,5$ até 3 horas. O
5 excesso de composto de titânio pode ser separado em altas temperaturas por filtragem ou sedimentação e sifonamento.

Na etapa (b) do método, o produto sólido recuperado da etapa (a) é submetido a um tratamento térmico realizado em temperaturas maiores do que 100°C , de preferência maiores do que 120°C , mais preferivelmente
10 maiores do que 130°C , especialmente maiores do que 150°C e mais preferivelmente maiores do que 160°C .

O tratamento térmico pode ser realizado de diversos modos. De acordo com um deles, o sólido vindo da etapa (a) é suspenso em um diluente inerte tipo um hidrocarboneto e em seguida submetido ao aquecimento
15 enquanto mantendo o sistema sob agitação.

De acordo com uma técnica alternativa, o sólido pode ser aquecido em um estado seco por inserção dele em um dispositivo possuindo paredes aquecidas encamisadas. Embora agitação possa ser fornecida por meio de agitadores mecânicos colocados no referido dispositivo, é preferido
20 induzir a agitação ocorrer por uso de dispositivos giratórios.

De acordo com ainda uma modalidade diferente, o sólido vindo de (a) pode ser aquecido por submissão dele a um fluxo de gás inerte quente tal como nitrogênio, de preferência mantendo o sólido sob condições de fluidificação.

25 O tempo de aquecimento não é fixado mas pode variar dependendo também das outras condições tais como a temperatura máxima alcançada. Ele geralmente varia de $0,1$ a 10 horas mais especificamente de $0,5$ a 6 horas. Geralmente, temperaturas elevadas permitem o tempo de aquecimento ser mais curto enquanto, no oposto, temperaturas inferiores
30 podem requerer tempos de reação mais longo. É também possível realizar a etapa de aquecimento (b) na presença de compostos adicionais como por exemplo SiCl_4 que pode também constituir o meio líquido da etapa de rea-

ção (b). De acordo com ainda uma modalidade preferida, a etapa de aquecimento (b) é realizada na presença de um haleto de alumínio organometálico. De preferência, é selecionado entre compostos de organoalumínio de fórmula $R^{VII}_zAlX_{3-z}$ na qual R^{VII} é um grupo C_1-C_{20} hidrocarboneto, z é de 0 a menos do que 3, de preferência de 1 a 2 e X é halogênio, de preferência cloro, iodo ou bromo. Compostos de organo-alumínio preferidos são dicloreto de etilalumínio (EADC) didibromo de etilalumínio, di-iodo de etilalumínio, cloreto de dietilalumínio (DEAC), bromo de dietilalumínio, iodo de dietilalumínio e sesquicloreto de alquilalumínio ($Al_2Et_3Cl_3$ EASC), isobutilalumínio-dicloreto (IBADC), di-iso-butilaluminiodicloreto (DIBAC), isobutilaluminiosesquicloreto (IBASC), n-octilaluminiosesquicloreto (NOASC). Também, misturas dos haletos de organo-alumínio acima mencionados podem ser usadas.

As condições gerais pelas quais o tratamento térmico é desempenhado podem ser mantidas substancialmente inalteradas até na presença dos haletos de organo-alumínio. No entanto, foi notado que o uso dos referidos compostos pode permitir uma redução do tempo e/ou temperatura do tratamento térmico. Em particular, quando o referido haleto de alumínio-alquila está presente, o tratamento térmico pode ser realizado com excelentes resultados em temperaturas na faixa de $120^{\circ}C$ a $170^{\circ}C$ durante período de tempo variando de 0,5 a 6 horas.

De preferência, o referido haleto de organo-alumínio pode ser usado em relação molar, com relação ao conteúdo de átomos de Ti presentes no sólido vindo de (a), variando de 0,01 a 50, de preferência 0,05 a 20 e mais preferivelmente de 0,1 a 1.

Constitui uma modalidade preferida da presente invenção, preparação do componente catalisador descrito acima por execução, depois da etapa (a) e (b), de uma etapa adicional (c) na qual o produto vindo de (b) é contatado com um composto doador de elétron de preferência escolhido entre compostos de éteres, cetonas, ésteres e silício. De preferência, o referido composto doador de elétron é escolhido entre diéteres e dicetonas e mais preferivelmente entre 1,3 diéteres.

Diéteres preferidos são 9,9 dimetóxi fluoreno e os 1,3 diéteres mencionados em EP 728769 entre os quais 9,9-bis(metoximetil)fluoreno é preferido. Entre dicetonas, dicetonas alifáticas são preferidas e entre elas acetilacetona sendo a mais preferida. O contato é de preferência realizado em um hidrocarboneto inerte como diluente em uma temperatura variando de temperatura ambiente à temperatura de ebulição do doador, geralmente de 40 a 150°C e de preferência de 50°C a 140°C. O composto doador de elétron pode ser usado em relação molar com o composto de Ti no componente catalisador sólido vindo de etapa (b) variando de 5 a 0,01, de preferência de 1 a 0,1 e mais preferivelmente de 0,8 a 0,1. O doador torna-se fixado no componente catalisador em quantidades variáveis que não parecem correlacionadas com o efeito na estabilidade morfológica, isto é, com a capacidade do catalisador de produção de polímeros de densidade volumétrica alta até sob condições de teste exigentes usadas pela requerente. De fato, o positivo efeito na estabilidade morfológica está sempre presente até quando a quantidade de doador fixado é muito baixa ou, possivelmente ausente. Em particular, o tratamento com o doador permite o catalisador possuir uma estabilidade morfológica até mais aumentada evidenciada pelo fato de que polímero com densidade volumétrica alta é obtível também por polimerização de etileno na presença de uma alta quantidade de hidrogênio e por uso de trietilalumínio como cocatalisador os quais são conhecidos como condições extremamente exigentes.

Os componentes catalisadores da invenção formam catalisadores, para a polimerização de alfa-olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}^{\text{VIII}}$, em que R^{VII} é hidrogênio ou um radical de hidrocarboneto possuindo 1 a 12 átomos de carbono por reação com compostos de Al-alquila. Em particular, compostos de Al-trialquila, por exemplo Al-trimetila, Al-trietila, Al-tri-n-butila, Al-tri-isobutila são preferidos. A relação de Al/Ti é maior do que 1 e é geralmente compreendida entre 5 e 800.

Em caso da polimerização estereorregular de α -olefinas tais como por exemplo propileno e 1-buteno, um composto doador de elétron (doador externo) o qual pode ser o mesmo ou diferente do composto usado

como doador interno é também geralmente usado na preparação do catalisador.

Quando o doador interno é um éster de um ácido policarboxílico, em particular um ftalato, o doador externo é de preferência selecionado dos compostos de silano contendo pelo menos uma ligação de Si-OR, possuindo a fórmula $R^{IX}_{4-n}Si(OR^X)_n$, em que R^{IX} é um radical de alquila, cicloalquila, arila possuindo 1 a 18 átomos de carbono, R^X é um radical de alquila possuindo 1 a 4 átomos de carbono e n é um número compreendido entre 1 e 3. Exemplos destes silanos são metil-ciclo-hexil-dimetoxissilano, difenil-dimetoxissilano, metil-t-butil-dimetoxissilano, dicitlopentildimetoxissilano.

É possível vantajosamente usar também os 1,3 diéteres possuindo a fórmula previamente descrita. No caso, no qual o doador interno é um destes diéteres, o uso de um doador externo pode ser evitado, quando a estereoespecificidade do catalisador já é suficientemente alta.

Os componentes esféricos da invenção e catalisadores obtidos desta encontram aplicações nos processos para a preparação de diversos tipos de polímeros de olefina.

Tal como mencionado acima, os catalisadores da invenção são dotados com uma estabilidade morfológica particularmente alta sob concentração de hidrogênio alta para a preparação de (co)polímero de etileno molecular baixo. A estabilidade morfológica do catalisador da invenção pode também ser ligada à sua resistência mecânica. De fato, os catalisadores da invenção mostram uma boa resistência quando submetidos a testes de impacto. Em particular, sua resistência foi testada por submissão dos componentes catalisadores sólidos a fluxo sob alta velocidade (55 m/seg) e a impacto de uma placa de metal. Sob estas condições, uma certa quantidade de partículas de catalisador quebra-se e torna-se fragmentada em partícula menor desse modo diminuindo o tamanho de partícula médio do catalisador antes de teste e desta forma aumentando o peso das frações possuindo dimensão menor do que aquela da dimensão média original. No catalisador da invenção, estes fenômenos foram altamente reduzidos, com uma quanti-

dade muito pequena de partículas finas geradas e com uma redução limitada em tamanho de partícula médio depois do teste. Foi por esse motivo observado que os catalisadores da invenção são particularmente adequados para uso em processos de polimerização em cascata ou seqüenciais, para a

5 preparação de polímeros de etileno de peso molecular amplo tanto em suspensão quanto fase de gás. Em geral, o catalisador pode ser usado para preparar: polímeros de etileno de densidade alta (HDPE, possuindo uma densidade maior do que $0,940 \text{ g/cm}^3$), compreendendo homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno com alfa-olefinas possuindo 3 a 12 átomos

10 de carbono; polietileno's de densidade baixa linear (LLDPE, possuindo uma densidade menor do que $0,940 \text{ g/cm}^3$) e densidade muito baixa e densidade ultra baixa (VLDPE e ULDPE, possuindo uma densidade menor do que $0,920 \text{ g/cm}^3$, a $0,880 \text{ g/cm}^3$ cc) consistindo em copolímeros de etileno com uma ou mais alfa-olefinas possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, possu-

15 indo um teor de mol de unidades derivadas do etileno maior do que 80%; copolímeros elastoméricos de etileno e propileno e terpolímeros elastoméricos de etileno e propileno com proporções menores de um dieno possuindo um teor em peso de unidades derivadas do etileno compreendido entre cerca de 30 e 70%, polipropilenos isostáticos e copolímeros cristalinos de propi-

20 leno e etileno e/ou outras alfa-olefinas possuindo um teor de unidades derivadas de propileno maior do que 85% em peso; polímeros resistentes a choque de propileno obtidos por polimerização seqüencial de propileno e misturas de propileno com etileno, contendo até 30% em peso de etileno; copolímeros de propileno e 1-buteno possuindo várias unidades derivadas

25 de 1-buteno compreendido entre 10 e 40% em peso.

No entanto, tal como previamente indicado, eles são particularmente adequados para a preparação de polímeros de MWD ampla e em particular de homopolímeros e copolímeros de etileno de MWD ampla contendo até 20% em mol de α -olefinas elevadas tais como propileno, 1-buteno,

30 1-hexeno, 1-octeno.

Uma vantagem adicional do catalisador descrito no presente pedido é que ele pode ser usado como tal no processo de polimerização por

introdução dele diretamente no reator sem a necessidade de pré-polimerização dele. Isto permite simplificação da estrutura da planta e processo de preparação de catalisador mais simples.

O processo de polimerização principal na presença de catalisadores obtidos dos componentes catalíticos da invenção pode ser realizado de acordo com técnicas conhecidas ou em líquido ou fase de gás usando por exemplo a técnica conhecida do leito fluidizado ou sob condições em que o polímero é mecanicamente agitado. No entanto, o processo preferido é realizado no reator de leito fluidizado de fase de gás. Qualquer que seja o processo envolvido, o catalisador descrito acima em vista de sua boa estabilidade de partículas morfológicas pode aguentar a temperaturas de polimerização maiores do que àquelas padrão, que é maior do que 80°C e em particular na faixa de 85 a 100°C. Como temperaturas de polimerização elevadas permitem simultaneamente conseguir rendimentos elevados e uma remoção térmica mais eficiente devido à diferença elevada entre temperatura de polimerização e o fluido refrigerante, resulta que com o catalisador da invenção a produtividade da planta de polimerização é grandemente realçada.

Exemplos de processos de fase de gás em que é possível usar os componentes esféricos da invenção são descritos em WO92/21706, USP 5.733.987 e WO93/03078. Nestes processos, uma etapa de pré-contato dos componentes catalisadores, uma etapa de pré-polimerização e uma etapa de polimerização de fase de gás em um ou mais reatores em uma série de leito fluidizado ou mecanicamente agitado são compreendidas até se tal como mencionado acima, elas não forem estritamente requeridas com o catalisador da invenção.

Por esse motivo, no caso que a polimerização ocorre em fase de gás, o processo da invenção é de preferência realizado de acordo com as seguintes etapas:

(a) contato dos componentes catalisadores na ausência de olefina polimerizável ou opcionalmente na presença da referida olefina em quantidades não maiores do que 20 g por grama do componente sólido

(A);

- (b) polimerização de fase de gás de etileno ou misturas do mesmo com α -olefinas $\text{CH}_2=\text{CHR}$, nas quais R é um radical de hidrocarboneto possuindo 1 a 10 átomos de carbono, em um ou mais reatores de leito fluidizado ou mecanicamente agitado usando o sistema de catalisador vindo de (a).

Tal como mencionado acima, a fim de adicionalmente ampliar a MWD do produto, o processo da invenção pode ser desempenhado em dois ou mais reatores trabalhando sob diferentes condições e opcionalmente por reciclagem, pelo menos parcialmente, do polímero que é formado no segundo reator ao primeiro reator. Geralmente, os dois ou mais reatores trabalham com diferentes concentrações de regulador de peso molecular ou em diferentes temperaturas de polimerização ou ambas. De preferência, a polimerização é realizada em duas ou mais etapas operando com diferentes concentrações de regulador de peso molecular.

Tal como já explicado, um dos aspectos mais interessantes dos catalisadores acima descritos é a capacidade de produzir polímeros de etileno com peso molecular baixo, expressa por valor de índice de fusão "E" alto e propriedades morfológicas boas expressas por altos valores de densidade volumétrica. Em particular, os referidos polímeros de etileno possuem Índice de Fusão E maior do que 50 e densidades volumétricas maiores do que 0,35. Particularmente preferidas são aquelas possuindo MI"E" maiores do que 70 e densidade volumétrica maior do que 0,37 e mais preferidas são aquelas com MI"E" na faixa de 80 a 400 e densidade volumétrica na faixa de 0,4 a 0,6. Quando estes tipos de polímeros são produzidos na etapa de polimerização de peso molecular baixo de um processo de múltiplas etapas, eles permitem obtenção de polímeros de etileno possuindo ao mesmo tempo MWD ampla geralmente expressa por um valor de relação de fluxo de fusão (F/P) acima de 20, de preferência acima de 25 e mais preferivelmente acima de 35, que é a relação entre o índice de fusão medido com uma carga de 21,6 Kg (índice de fusão F) e o índice de fusão medido com uma carga de 5 Kg (índice de fusão P), determinado em 190°C de acordo com ASTM

D-1238, densidade volumétrica acima de 0,44, de preferência acima de 0,46 e de preferência boa homogeneidade expressa por vários géis (determinados pelo método apresentado abaixo) possuindo diâmetro de mais do que 0,2 mm de menos do que 70 e de preferência menos do que 60. Além do mais, de preferência as películas não contêm nenhum gel com diâmetro maior do que 0,5 mm. Uma vez usados na produção de películas ou tubos de fato, os polímeros mostraram uma processabilidade muito boa enquanto os artigos extrudados mostraram um número muito baixo de géis. O polímero é obtido em forma de partículas esféricas significando que a relação entre o eixo maior e o eixo menor é igual a, ou menor do que, 1,5 e de preferência menor do que 1,3.

O seguintes exemplos são dados a fim de além disso descrever e não limitar a presente invenção.

As propriedades são determinadas de acordo com os seguintes métodos:

- Porosidade e área de superfície com nitrogênio: são determinadas de acordo com o método de B.E.T. (aparelho usado SORPTOMATIC 1900 por Carlo Erba).

- Porosidade e área de superfície com mercúrio:

A medição é realizada usando uma "Porosímetro série 2000" por Carlo Erba. A porosidade é determinada por absorção de mercúrio sob pressão. Para esta determinação, uso é feito de um dilatômetro calibrado (3 mm de diâmetro) CD₃ (Carlo Erba) conectado a um reservatório de mercúrio e a uma bomba de vácuo elevado 0,01 Pa ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar). Uma quantidade pesada de amostra é colocada no dilatômetro. O aparelho é em seguida colocado sob vácuo elevado (<0,1 mm Hg) e é mantido nestas condições durante 20 minutos. O dilatômetro é em seguida conectado ao reservatório de mercúrio e o mercúrio é deixado fluir lentamente nele até que ele alcance o nível marcado no dilatômetro em uma altura de 10 cm. A válvula que conecta o dilatômetro à bomba de vácuo é fechada e em seguida a pressão de mercúrio é gradualmente aumentada com nitrogênio até 140 kg/cm². Sob o efeito da pressão, o mercúrio entra nos poros e o nível cai de acordo com a

porosidade do material.

A porosidade (cm^3/g), tanto total quanto aquela devido a poros até $1\mu\text{m}$, a curva de distribuição de poro, e o tamanho de poro médio são diretamente calculados da curva de distribuição de poro integral que é função da redução de volume do mercúrio e valores de pressão aplicados (todos estes dados são fornecidos e elaborados pelo porosímetro associado ao computador que é equipado com um programa "MILESTONE 200/2.04" por C. Erba.

–	<u>Índice de fluxo de MIE:</u>	ASTM-D 1238 condição E
10 –	<u>Índice de fluxo de MIF:</u>	ASTM-D 1238 condição F
–	Índice de fluxo de MIP	ASTM-D 1238 condição P
–	<u>Densidade volumétrica:</u>	DIN-53194
–	<u>Densidade eficaz:</u>	ASTM-D 792

Determinação de $\text{Ti}^{(\text{red})}$

15 0,5 g da amostra em forma de pó é dissolvido em 100 ml de HCl a 2,7M na presença de CO_2 sólido. A solução desse modo obtida é em seguida submetida a uma titulação volumétrica com uma solução de $\text{Fe-NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a 0,1N, na presença de CO_2 sólido, usando como indicador do ponto de equivalência NH_4SCN (solução a 25% em água). Os cálculos estequiométricos com base no volume do agente de titulação consumido produz a quantidade em peso de Ti^{3+} na amostra.

20 Determinação de Mg, $\text{Ti}_{(\text{tot})}$ e Al: foi realizada por meio de espectroscopia de emissão de plasma indutivamente acoplado (ICP) em um "I.C.P SPECTROMETER ARL Accuris".

25 A amostra foi preparada por pesagem analiticamente de, em um cadinho de platina "fluxy", 0,1÷03 g de catalisador e 3 g de mistura de 1/1 de metaborato/tetraborato de lítio. O cadinho é colocado em uma chama de Bunsen fraca para a etapa de queima e em seguida depois de adição de algumas gotas de solução de KI inseridas em um aparelho especial "Claisse Fluxy" para a queima completa. O resíduo é coletado com uma solução de HNO_3 a 5% v/v e em seguida analisado por meio de ICP no seguinte comprimento de onda: Magnésio, 279,08 nm; Titânio, 368,52 nm; Alumínio,

30

394,40 nm.

Determinação de Cl: foi realizado por meio de titulação pontenciométrica.

Determinação de grupos OR: por meio de análise Cromatografia a Gás

Determinação de número de gel: 45Kg de polímero são adicionados com
 5 Irgafox 168 (0,15 % em peso), ZnO (0,15 % em peso), Estearato de Zinco (0,05 % em peso), PPA-VITOW Z100 (0,03 % em peso) e são peletizados por um extrusor de duas hélices WP (Werner & Pfliderer) ZSK 40 mais bomba Gear mais sob peletizador de água, mantendo a temperatura em 230⁰C em todas as seções em produção de 38 Kg/h. O produto é em segui-
 10 da extrudado em película soprada, por uso de um extrusor com base em alimentação sulcada Dolci KRC 40, com perfil de temperatura de tambor de 220-225-225-220 ⁰C e 230-230⁰C em zonas de cunho. A produção é 28 Kg/h em 50 rpm. A película é extrudada com relação de sopro (BUR) de 4:1, e tamanho de cabo de 7,5:1 em 20 microns de espessura. A determinação
 15 do número de géis por m² é realizada por detecção visualmente do número de géis possuindo tamanho do eixo mais longo maior do que 0,2 mm em um pedaço da película extrudada (25x7,5 cm de tamanho) que é projetado por um projetor, no diagrama de parede com uma escala ampliada. A contagem é feita em 5 diferentes pedaços da mesma película e um número final é da-
 20 do pela expressão $No=A/S$ onde No é o número de géis por m², A é o número de géis contados em 5 pedaços de película e S é a superfície total em m² dos 5 pedaços de película examinados.

Procedimento de polimerização de etileno geral (procedimento A)

Uma autoclave de aço inoxidável de 4,5 litros equipada com um
 25 agitador magnético, indicador de temperatura e pressão, linhagem de alimentação para hexano, etileno, e hidrogênio, foi usada e purificada por fluxo de nitrogênio puro em 70⁰C durante 60 minutos. Em seguida, uma solução de 1550 cm³ de hexano contendo 7,7 cm³ de 10 % em peso/vol de Ti-BAL/hexano foi introduzida em uma temperatura de 30⁰C sob fluxo de nitro-
 30 gênio. Em uma garrafa de vidro de fundo redondo de 200 cm³ separada foram sucessivamente introduzidos, 50 cm³ de hexano anidro, 1 cm³ de 10 % em peso/vol de solução de TiBAL/hexano e 0,040÷0,070 g do catalisador

sólido da tabela 1. Eles foram misturados juntos, envelhecidos 10 minutos em temperatura ambiente e introduzidos sob fluxo de nitrogênio no reator. A autoclave foi fechada, em seguida a temperatura foi elevada até 85°C, hidrogênio (pressão parcial de 0,9 MPa (9 bars)) e etileno (pressão parcial de 0,3 MPa (3,0 bars)) foram adicionados.

Sob contínua agitação, a pressão total foi mantida em 85°C durante 120 minutos por alimentação de etileno. Ao término, o reator foi despressurizado e a temperatura foi baixada até 30°C. O polímero recuperado foi secado em 70°C sob um fluxo de nitrogênio e analisado.

10 **Procedimento de polimerização de etileno geral (procedimento B)**

O procedimento é realizado sob as mesmas condições descritas para o procedimento (A) com a diferença apenas de que trietilalumínio é usado ao invés de tri-isobutilalumínio.

EXEMPLOS

15 **PREPARAÇÃO DO SUPORTE ESFÉRICO (ADUTO $MgCl_2/EtOH$)**

Um cloreto de magnésio e aduto de álcool foram preparados seguindo o método descrito no exemplo 2 de USP 4.399.054, mas trabalhando em 2000 RPM ao invés de 10000 RPM.

O aduto contendo cerca de 3 mols de álcool tinha um tamanho médio de cerca de 70 μm com uma faixa de dispersão de cerca de 45 a 100 μm .

EXEMPLO 1

a) Preparação do componente sólido intermediário

Um cloreto de magnésio e aduto de álcool contendo cerca de 3 mols de álcool foram preparados seguindo o método descrito no exemplo 2 de USP 4.399.054, mas trabalhando em 2000 RPM ao invés de 10000 RPM. O aduto foi submetido a um tratamento térmico, sob corrente de nitrogênio, sobre uma faixa de temperatura de 50 a 150 °C até que um teor de peso de 25% de álcool foi alcançado.

Em um frasco redondo de quatro gargalos de 2 L, purgado com nitrogênio, 1 L de $TiCl_4$ foi introduzido em 0°C. Em seguida, na mesma temperatura, 70 g de um aduto de $MgCl_2/EtOH$ esférico contendo 25 % em peso

de etanol e preparado tal como descrito acima foram adicionados sob agitação. A temperatura foi elevada até 140°C em 2 h e mantida durante 60 min. Em seguida, a agitação foi descontinuada, o produto sólido foi deixado assentar e o sobrenadante líquido foi sifonado. O resíduo sólido foi em seguida
5 lavado uma vez com heptano em 80°C e cinco vezes com hexano em 25°C e secado sob vácuo em 30°C e analisado.

b) tratamento térmico

Em um frasco redondo de quatro gargalos de 250 cm^3 , purgado com nitrogênio, 100 cm^3 de Isopar-L e 20,9 g do componente sólido intermediário **a)** previamente preparados, foram introduzidos em 25°C . Sob agitação, a temperatura foi elevada até 170°C em 45 minutos e mantida durante 1 hora. Em seguida, a temperatura foi diminuída até 80°C , a agitação foi descontinuada, o produto sólido foi deixado assentar durante 30 minutos e o sobrenadante líquido foi sifonado. O sólido foi lavado com 100 cm^3 de heptano anidro e três vezes em 25°C . Finalmente, o sólido foi secado sob vácuo e analisado. Os resultados analíticos são relatados na tabela 1 enquanto os resultados de polimerização obtidos por emprego dele no procedimento de polimerização de etileno A descrito acima são relatados na tabela 2.

20 EXEMPLO 2

Em um frasco redondo de quatro gargalos de 350 cm^3 , purgado com nitrogênio, 280 cm^3 de Isopar-L e 19,8 g do componente sólido intermediário **a)** do exemplo 1, foram introduzidos em 25°C . Sob agitação, a temperatura foi elevada até 180°C em 60 minutos e mantida durante 3 horas. Em seguida, a temperatura foi diminuída até 80°C , a agitação foi descontinuada, o produto sólido foi deixado assentar durante 30 minutos e o sobrenadante líquido foi sifonado. Os resultados analíticos são relatados na tabela 1 enquanto os resultados de polimerização obtidos por emprego dele no procedimento de polimerização de etileno A descrito acima são relatados na tabela 2.

30

EXEMPLO 3

Em um frasco redondo de quatro gargalos de 250 cm^3 , purgado

com nitrogênio, 150 cm³ de Isopar-L e 4 cm³ de 20 % em peso/vol de solução de EASC/hexano (6,4 mg de átomos de Al) foram introduzidos em 25°C. A solução foi agitada 10 minutos, em seguida, na mesma temperatura, 15 g do componente sólido intermediário **a)** do exemplo 1, previamente preparado, foram adicionados sob agitação. A temperatura foi elevada até 160°C em 40 minutos e mantida durante 1 hora. Em seguida, a temperatura foi diminuída até 80°C, a agitação foi descontinuada, o produto sólido foi deixado assentar durante 30 minutos e o sobrenadante líquido foi sifonado. Os resultados analíticos são relatados na tabela 1 enquanto os resultados de polimerização obtidos por emprego dele no procedimento de polimerização de etileno A descrito acima são relatados na tabela 2.

Exemplo 4

Em um frasco redondo de quatro gargalos de 250 cm³, purgado com nitrogênio, 75 cm³ de Isopar-L e 3,2 cm³ de 20 % em peso/vol de solução de EADC/hexano (5,04 mg de átomos de Al) foram introduzidos em 25°C. A solução foi agitada 10 minutos, em seguida, na mesma temperatura, 15 g de um sólido intermediário como componente **a)** do exemplo 1, previamente preparado, foram adicionados sob agitação. A temperatura foi elevada até 120°C em 40 minutos e mantida durante 5 horas. Em seguida, a temperatura foi diminuída até 80°C, a agitação foi descontinuada, o produto sólido foi deixado assentar durante 30 minutos e o sobrenadante líquido foi sifonado. O sólido foi lavado três vezes com hexano anidroso (100 cm³) em 25°C e finalmente, o sólido foi secado sob vácuo e analisado. Os resultados analíticos são relatados na tabela 1 enquanto os resultados de polimerização obtidos por emprego dele no procedimento de polimerização de etileno A descrito acima são relatados na tabela 2.

Exemplo 5

Em um frasco redondo de quatro gargalos de 250 cm³, purgado com nitrogênio, 150 cm³ de Isopar-L e 4 cm³ de 20 % em peso/vol de solução de EASC/hexano (6,4 mg de átomos de Al) foram introduzidos em 25°C. A solução foi agitada 10 minutos, em seguida, na mesma temperatura, 15,2 g de um sólido intermediário como componente **a)** do exemplo 1, previamente

te preparado, foram adicionados sob agitação. A temperatura foi elevada até 180°C em 60 minutos e mantida durante 3 horas. Em seguida, a temperatura foi diminuída até 80°C, a agitação foi descontinuada, o produto sólido foi deixado assentar durante 30 minutos e o sobrenadante líquido foi sifonado.

- 5 O sólido foi lavado três vezes com hexano anidro (100 cm³) em 25°C e finalmente, o sólido foi secado sob vácuo e analisado. Os resultados analíticos são relatados na tabela 1 enquanto os resultados de polimerização obtidos por emprego dele no procedimento de polimerização de etileno A descrito acima são relatados na tabela 2.

10 **Exemplo 6**

Em um frasco redondo de quatro gargalos de 250 cm³, purgado com nitrogênio, 150 cm³ de Isopar-L e 2,5 cm³ de 25,5 % em peso/vol de solução de EADC/hexano (5,0 mg de átomos de Al) foram introduzidos em 25°C.

- 15 A solução foi agitada durante 10 minutos, em seguida, na mesma temperatura, 15,1 g de um sólido intermediário como componente a) do exemplo 1, previamente preparado, foram adicionados sob agitação. A temperatura foi elevada até 160°C em 60 minutos e mantida durante 1 hora. Em seguida, a temperatura foi diminuída até 80°C, a agitação foi descontinuada,
- 20 o produto sólido foi deixado assentar durante 30 minutos e o sobrenadante líquido foi sifonado. O sólido foi lavado três vezes com hexano anidro (100 cm³) em 25°C e finalmente, o sólido foi secado sob vácuo e analisado. Os resultados analíticos são relatados na tabela 1 enquanto os resultados de polimerização obtidos por emprego dele no procedimento de polimerização
- 25 de etileno A descrito acima são relatados na tabela 2.

Exemplo 7

O componente catalisador foi preparado tal como descrito no exemplo 6 com a diferença apenas de que o tratamento foi realizado em 130°C durante 5 horas.

- 30 Os resultados analíticos são relatados na tabela 1 enquanto os resultados de polimerização obtidos por emprego dele no procedimento de polimerização de etileno A descrito acima são relatados na tabela

2.

Exemplo 8

O componente catalisador foi preparado tal como descrito no exemplo 7 com a diferença apenas de que diiodeto de etilalumínio foi usado ao invés de EADC e que o tratamento foi realizado em 130⁰C durante 5 horas. Os resultados analíticos são relatados na tabela 1 enquanto os resultados de polimerização obtidos por emprego dele no procedimento de polimerização de etileno A descrito acima são relatados na tabela 2.

Exemplo 9

O componente catalisador foi preparado tal como descrito no exemplo 7 com a diferença de que iodeto de dietilalumínio foi usado ao invés de EADC em uma relação molar com Ti de 0,5 e que o tratamento foi realizado em 130⁰C durante 5 horas. Os resultados analíticos são relatados na tabela 1 enquanto os resultados de polimerização obtidos por emprego dele no procedimento de polimerização de etileno A descrito acima são relatados na tabela 2.

Exemplo 10

O componente catalisador foi preparado tal como descrito no exemplo 7 com a diferença apenas de que dibrometo de etilalumínio foi usado ao invés de EADC e que o tratamento foi realizado em 130⁰C durante 5 horas. Os resultados analíticos são relatados na tabela 1 enquanto os resultados de polimerização obtidos por emprego dele no procedimento de polimerização de etileno A descrito acima são relatados na tabela 2.

Exemplo 11

O componente catalisador foi preparado tal como descrito no exemplo 7 com a diferença de que brometo de dietilalumínio foi usado ao invés de EADC em uma relação molar com Ti de 0,5 e que o tratamento foi realizado em 130⁰C durante 5 horas. Os resultados analíticos são relatados na tabela 1 enquanto os resultados de polimerização obtidos por emprego dele no procedimento de polimerização de etileno A descrito acima são relatados na tabela 2.

Exemplo 12

Em um frasco redondo de quatro gargalos de 500 mL equipado com um agitador mecânico e purgado com nitrogênio, 200 mL de heptano anidro e 2 g do componente catalisador sólido obtido tal como descrito no exemplo 7 foram carregados em temperatura ambiente. Na mesma temperatura, sob agitação, uma quantidade de 9,9-dimetoxifluoreno para obter uma relação de ED/Ti molar de 0,25 foi adicionada gota a gota. A temperatura foi elevada até 50 °C e a mistura foi agitada durante 3 horas. Em seguida, a agitação foi descontinuada, o produto sólido foi deixado assentar e o sobrenadante líquido foi sifonado.

O sólido foi lavado 3 vezes com hexano anidro (3 x 100 mL) em 25 °C, recuperado, secado sob vácuo e analisado. O teor final de doador foi 0,8%. Os resultados de polimerização obtidos por emprego dele nos procedimentos de polimerização de etileno A e B descritos acima são relatados na tabela 2.

Exemplo 13

O componente catalisador foi preparado tal como descrito no exemplo 12 com a diferença de que acetilacetona foi usada ao invés de 9,9-dimetoxifluoreno. O teor final de doador foi 0,6%. Os resultados de polimerização obtidos por emprego dele nos procedimentos de polimerização de etileno A e B descritos acima são relatados na tabela 2.

Exemplo 14

O componente catalisador foi preparado tal como descrito no exemplo 12 com a diferença de que 9,9-bis(metoximetil)fluoreno foi usado ao invés de 9,9-dimetoxifluoreno e a relação molar de ED/Ti foi 0,3. O teor final de doador foi 1,2%. Os resultados de polimerização obtidos por emprego dele nos procedimentos de polimerização de etileno A e B descritos acima são relatados na tabela 2.

Exemplo 15

O componente catalisador foi preparado tal como descrito no exemplo 14 com a diferença de que a temperatura do tratamento foi 100°C. O teor final de doador foi 1,6%. Os resultados de polimerização obtidos por

emprego dele no procedimento de polimerização de etileno B descrito acima são relatados na tabela 2.

Exemplo comparativo 1

5 O componente catalisador sólido preparado tal como descrito no exemplo 1a foi usado nos procedimentos de polimerização de etileno A e B descritos acima e os resultados são relatados na tabela 2.

Exemplo 16

Preparação de uma PE de MWD ampla em um processo de polimerização em cascata

10 O processo de polimerização foi realizado em uma planta trabalhando continuamente e basicamente equipado com um reator pequeno (*pote de pré-contato*) no qual os componentes catalisadores são misturados para formar o sistema catalítico, um segundo recipiente recebendo o sistema catalítico formado na etapa anterior também equipado com mistura de
15 meios, e dois reatores de leito fluidizado (*reatores de polimerização*) os quais são mantidos sob condições de fluidificação com propano.

O seguintes reagentes são alimentados ao pote de pré-contato:

- o componente catalisador sólido preparado tal como descrito no exemplo 4
20 mas operando em 130°C ao invés de 120°C;
- propano líquido como diluente
- uma solução de composto de alumínio alquila

A temperatura é na faixa de 10 a 60°C e o tempo de permanência total (primeiro e segundo recipientes) varia de 15 a 2 h. O sistema catalítico desse modo obtido foi em seguida alimentado ao primeiro reator de leito
25 fluidizado de fase de gás operado sob as condições relatadas na Tabela 3. O polímero produzido no primeiro reator de fase de gás foi em seguida transferido a um segundo reator de fase de gás trabalhando sob condições relatadas na Tabela 3. O polímero descarregado do reator final foi primeiro
30 transferido à seção de vaporização e em seguida secado em 70°C sob um fluxo de nitrogênio e pesado. As propriedades de polímero são relatadas na tabela 4.

Tabela 1

Exem- plo					Superfi- cie (BET)	Porosidade (método de Hg)	
	Mg	Ti	Al	EtOH	Área	P _T	P _F
	% em peso	% em peso	% em peso	% em peso	m ² /g	cm ³ /g	cm ³ /g
1	19,4	6,5	--	0,1	53,8	0,965	0,672
2	19,3	6,3	--	0,1	51,6	1,012	0,650
3	18,0	5,7	0,1	0,1	25,9	1,142	0,584
4	18,4	5,9	1,0	0,8	30,4	0,924	0,584
5	19,2	6,3	1,2	<0,1	32,5	0,985	0,610
6	19,4	5,9	0,9	0,1	37,0	0,800	0,641
7	17,6	7,5	1,1	0,7	66,6	0,754	0,591
8	16,9	7,3	1,0	0,2	51,4	0,693	0,536
9	16,8	7,5	2,0	0,3	51,6	0,774	0,531
10	17,0	7,2	1,2	0,3	56,5	0,771	0,627
11	17,1	7,0	1,9	0,7	48,2	0,786	0,621
Comp.1	19,0	6,4	-	1,4	58,7	0,703	0,643

Tabela 2

Exemplo	Procedi- mento de Pol.	Rendimen- to	MI E	BDP	morfolo- gia
		KgPE/gcat	dg/min	g/cm ³	
1	A	3,4	93	0,378	esférica
2	A	3,2	58	0,396	esférica
3	A	3,9	93	0,395	esférica
4	A	4,6	150	0,360	esférica

Exemplo	Procedi- mento de Pol.	Rendimen- to	MI E	BDP	morfolo- gia
5	A	3,2	100	0,398	esférica
6	A	4,2	92	0,406	esférica
7	A	4,8	96,2	0,385	Esférica
8	A	3,4	93,6	0,403	Esférica
9	A	4,6	110	0,393	Esférica
10	A	4,1	92	0,400	Esférica
11	A	5,9	98	0,385	Esférica
12	A	4	78,2	0,435	Esférica
	B	4,4	133	0,300	Esféri- ca/quebr ada
	A	3,5	69	0,425	Esféri- ca/quebr ada
13	B	4,6	79	0,303	Esféri- ca/quebr ada
	A	4,1	80	0,421	Esféri- ca/quebr ada
14	B	5,2	136	0,330	Esféri- ca/quebr ada
	B	4,0	200	0,360	Esférica
15	B	4,0	200	0,360	Esférica
Comp. 1	A	13,6	113	0,269	Quebra- da

Tabela 3

Pré-Contato						
1º Recipiente					2º Recipiente	
Cat. (g/h)	tipo de AlR ₃	AlR ₃ / Cat. (g/g)	Tempo de Permanên- cia Médio (min)	T (°C)	Tempo de Permanên- cia Médio (min)	T (°C)
10	TiBA	4	13	50	60	50

Tabela 3 continuada

Primeiro Reator de leito fluidizado					
C_2 (% em mol)	H_2/C_2 (mol)	Tempo de Permanência Médio (h)	P Bar gauge (barg)	T (°C)	Rendimento (Kg/h)
9,7	4,06	2,0	24	75	60

Tabela 3 continuada

Segundo Reator de leito fluidizado						
Tempo de Permanência Médio (h)	T (°C)	P Bar gauge (barg)	C_2H_4 (% em mol)	H_2/C_2 (mol)	C_6- $/C_2+C_6-$ (mol)	Rendimento (Kg/h)
2,2	75	24	5,2	0,056	0,071	116

Tabela 4 - Polímero final

MIP (g/10')	0,27
MIF/MIP	29,3
Densidade Volumétrica (Kg/dm ³)	0,472
Número de Gel /m ²	
> 0,2 mm	40
0,5 ÷ 0,7 mm	0
0,7 ÷ 1,5 mm	0
> 1,5 mm	0

REIVINDICAÇÕES

1. Componentes catalisadores para a polimerização de olefinas compreendendo Ti, Mg, Cl, e opcionalmente grupos OR^I , nos quais R^I é um grupo C1-C20 hidrocarboneto até uma quantidade tal como para produzir uma relação de OR^I/Ti molar menor do que 0,5, caracterizados pelas seguintes propriedades:
 - área de superfície, determinada pelo método de BET, de menos do que $80 \text{ m}^2/\text{g}$,
 - uma porosidade total (P_T), medida pelo método de mercúrio, na faixa de 0,60 a $1,50 \text{ cm}^3/\text{g}$;
 - uma diferença ($P_T - P_F$) de mais do que 0,1 na qual P_T é a porosidade total e P_F é a porosidade devido a poro com raio igual a ou menor do que $1 \mu\text{m}$;
 - uma quantidade de Ti no componente catalisador de menos do que 10 % em peso com base no peso total de componente catalisador.
2. Componente catalisador sólido de acordo com a reivindicação 1, no qual a porosidade total (P_T) varia de 0,65 e $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$.
3. Componente catalisador sólido de acordo com a reivindicação 1, no qual a diferença ($P_T - P_F$) está na faixa de 0,14 a 0,80.
4. Componente catalisador sólido de acordo com a reivindicação 1, compreendendo um composto de Ti possuindo pelo menos uma ligação de Ti-halogênio suportada em cloreto de magnésio.
5. Processo para a preparação do componente catalisador como definido na reivindicação 1, compreendendo uma primeira etapa (a) na qual um composto $\text{MgCl}_2 \cdot m(\text{R}^{III}\text{OH})t\text{H}_2\text{O}$, em que $0,3 \leq m \leq 1,7$; t é de 0,01 a 0,6 e R^{III} é um radical de alquila, cicloalquila ou arila possuindo 1 a 12 átomos de carbono é reagido com um composto de titânio da fórmula $\text{Ti}(\text{OR}^{II})_n\text{X}_{y-n}$, na qual n é compreendida entre 0 e 0,5, y é a valência de titânio, X é halogênio e R^{IV} é um radical de alquila possuindo 1 a 8 átomos de carbono; e uma segunda etapa (b) na qual o produto sólido vindo da etapa (a) é submetido a um tratamento térmico realizado em temperaturas maiores do que 100°C .

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, no qual o tratamento térmico é realizado em temperaturas maiores do que 120°C.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, no qual o tratamento térmico é realizado na presença de um haleto de alumínio organometálico.

8. Processo de acordo com a reivindicação 5, também compreendendo uma etapa (c) na qual o produto vindo de (b) é contatado com um composto doador de elétron.

9. Processo para a (co)polimerização de etileno realizado na presença de um sistema de catalisador compreendendo o produto da reação de um componente catalisador sólido como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, e um composto de alquilalumínio.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que ele é realizado em fase de gás.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, realizado em dois ou mais reatores trabalhando sob diferentes concentrações de regulador de peso molecular.

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPONENTES CATALISADORES PARA A POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS E CATALISADORES OBTIDOS DAS MESMAS".**

5 A presente invenção refere-se a um componente catalisador compreendendo Ti, Mg, Cl, e opcionalmente grupos OR'' nos quais R'' é um grupo C1- C20 hidrocarboneto até uma quantidade tal como para produzir uma relação de OR'/Ti molar menor do que 0,5, caracterizada pelas seguintes propriedades: área de superfície, determinada pelo método de BET, de
10 menos do que $80 \text{ m}^2/\text{g}$, - uma porosidade total (P_T), medida pelo método de mercúrio, na faixa de 0,60 a $1,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ - - uma diferença ($P_T - P_F$) de mais do que 0,1 na qual P_T é a porosidade total e P_F é a porosidade devido a poro com raio igual a ou menor do que $1 \mu\text{m}$; - uma quantidade de Ti no componente catalisador de menos do que 10 % em peso com base no peso total
15 de componente catalisador. Os referidos componentes catalisadores mostram estabilidade morfológica alta sob as condições de polimerização de etileno de peso molecular baixo enquanto ao mesmo tempo mantendo características de alta atividade.