



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

(11) BR 112013010748-0 B1



(22) Data do Depósito: 01/11/2011

(45) Data de Concessão: 03/11/2020

(54) Título: CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA, E, MÉTODO PARA PRODUZIR UM POLÍMERO DE OLEFINA

(51) Int.Cl.: C08F 4/654; C08F 4/658; C08F 10/00.

(30) Prioridade Unionista: 04/11/2010 JP 2010-247457.

(73) Titular(es): TOHO TITANIUM CO., LTD..

(72) Inventor(es): MOTOKI HOSAKA.

(86) Pedido PCT: PCT JP2011075153 de 01/11/2011

(87) Publicação PCT: WO 2012/060361 de 10/05/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/04/2013

(57) Resumo: CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA, E, MÉTODO PARA PRODUZIR UM POLÍMERO DE OLEFINA. É proporcionado um componente de catalisador sólido para polimerização de olefina, que: possui altas atividades tanto de hidrogênio quanto de polimerização; é capaz de obter de forma eficiente, com uma quantidade menor de hidrogênio, um polímero, tanto com um elevado valor MFR quanto com elevada estereoregularidade; possui alta atividade de copolimerização e apresenta características de copolimerização satisfatórias, tais como razão de bloco, e é ambientalmente correto. O componente de catalisador sólido para polimerização de olefina é caracterizado por ser formado quando um composto de magnésio (a), um doador de elétron interno representado pela fórmula geral $R12C(COOCH3)2$ (b) (Na fórmula, R1 é selecionado a partir de um grupo alquila ramificado possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um átomo de halogênio, um grupo alquila substituído por halogênio linear ou ramificado possuindo de 2 a 20 átomos de carbono, um grupo alquila linear possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo vinila, ou um grupo alila), e um composto de halogênio tetravalente (c), são colocados em contato em um solvente orgânico inerte.

CATALISADOR PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA, E, MÉTODO
PARA PRODUZIR UM POLÍMERO DE OLEFINA

CAMPO TÉCNICO

[001] A invenção se refere a um componente de catalisador sólido para polimerização de olefina, um catalisador para polimerização de olefina, e um método para produzir um polímero de olefina.

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

[002] Um componente de catalisador sólido que contém magnésio, titânio, um doador de elétrons e um halogênio como componentes essenciais, tem sido utilizado durante a polimerização de uma olefina (por exemplo, propileno). Vários métodos têm sido propostos para polimerizar ou copolimerizar uma olefina na presença de um catalisador para polimerização de olefina que contém o componente de catalisador sólido, um composto organolúminio e um composto de organossilício.

[003] Por exemplo, o Documento de Patente 1 (JP-A-63-3010) descreve a produção de um componente de catalisador sólido por aquecimento de um produto em pó obtido colocando-se em contato um dialcoximagnésio, um diéster dicarboxílico aromático, um composto hidrocarboneto aromático, e um haleto de titânio, e a polimerização de propileno na presença de um catalisador para polimerização de propileno, que contém o componente de catalisador sólido, um composto organolúminio e um composto de organossilício.

[004] Um composto que contém, principalmente, um anel benzeno foi utilizado como o doador de elétrons usado na polimerização. Nos últimos anos, o desenvolvimento de um doador de elétrons que não contém um anel benzeno tem sido desejado levando-se em consideração os problemas ambientais.

[005] O documento de Patente 2 (JP-A-2004-91513) revela um componente de catalisador sólido para polimerização de olefina, que é

produzido, colocando em contato um dialcoximagnésio, um composto halogenado de titânio tetravalente, e um composto de diéster malônico substituído (doador de elétrons) em um composto de hidrocarboneto aromático possuindo um ponto de ebulição de 50 a 150°C. O documento de Patente 3 (WO2008/120795) descreve um componente de catalisador sólido para polimerização de olefina, que é produzido utilizando um composto de magnésio, um composto de haleto de titânio tetravalente, e um diéster malônico substituído que inclui dois resíduos de éster diferentes (doador de elétrons).

[006] Um polímero obtido usando um catalisador para polimerização tem sido utilizado para várias aplicações, tais como peças de automóveis, peças de aparelhos domésticos, recipientes, e filmes, e estes produtos são produzidos por fusão de um pó de polímero produzido por polimerização, e moldagem de polímero fundido através de um sistema de moldagem. Quando se produz um grande produto moldado por moldagem por injeção ou semelhante, pode ser necessário para o polímero fundido ter uma razão de fundido elevada (MFR). Por isso, estudos extensos têm sido realizados, a fim de melhorar a MFR de um polímero.

[007] A MFR de um polímero varia significativamente dependendo do peso molecular do polímero. Tem sido uma prática comum na técnica, para adicionar o hidrogênio como um modificador de peso molecular, durante a polimerização de propileno. Normalmente, é necessário adicionar uma grande quantidade de hidrogênio a fim de produzir um polímero tendo um baixo peso molecular (isto é, um polímero tendo uma elevada MFR).

[008] No entanto, a pressão de resistência a um reator de polimerização está limitada sob o ponto de vista da segurança, e apenas uma quantidade limitada de hidrogênio pode ser adicionada. Assim, a pressão parcial de um monômero submetido à polimerização tem de ser reduzida, a fim de adicionar uma grande quantidade de hidrogênio. Neste caso, uma

diminuição na produtividade ocorre. Um aumento no custo também ocorre como um resultado da utilização de uma grande quantidade de hidrogênio. Além disso, um polímero produzido, durante a adição de uma grande quantidade de hidrogênio, mostra uma deterioração significativa na estereoregularidade, juntamente com um aumento na MFR, e um aumento na viscosidade, um decréscimo na resistência ao calor devido a uma diminuição no ponto de fusão do polímero, e semelhante, pode ocorrer. Estes problemas afetam adversamente o produto final.

DOCUMENTOS RELACIONADOS COM A TÉCNICA

Documento de patente

Documento de Patente 1: JP-A-63-3010 (reivindicações)

Documento de Patente 2: JP-A-2004-91513 (reivindicações)

Documento de patente 3: WO2008/120795 (reivindicações)

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

PROBLEMA TÉCNICO

[009] Levando-se em consideração a situação acima, um objetivo da invenção consiste em proporcionar um componente de catalisador sólido ambientalmente correto para polimerização de olefina e o catalisador para polimerização de olefina que apresenta uma elevada atividade de hidrogênio e elevada atividade de polimerização, possa produzir um polímero que exhibe uma elevada MFR e alta estereoregularidade com um rendimento elevado utilizando uma pequena quantidade de hidrogênio, e apresenta uma elevada atividade de copolimerização e excelentes propriedades de copolimerização (por exemplo, razão de bloco). Outro objetivo da invenção é proporcionar um método para produzir um polímero de olefina, que utiliza o catalisador para polimerização de olefina.

SOLUÇÃO PARA O PROBLEMA

[0010] O inventor da presente invenção realizou estudos extensivos a fim de resolver o problema técnico referido acima, e verificou que o dito

problema técnico pode ser resolvido por um componente de catalisador sólido que é produzido usando um malonato de dimetila substituído específico como um doador de elétron interno, em vez de um carboxilato de dimetila aromático (por exemplo, ftalato de dimetila), que tem sido conhecido por diminuir significativamente o desempenho do catalisador, quando utilizado como o doador de elétron interno. Esta verificação conduziu à realização da invenção.

[0011] Vários aspectos da invenção proporcionam o que se segue.

(1) Um componente de catalisador sólido para polimerização de olefina produzido colocando-se em contato (a) um composto de magnésio, (b) um doador de elétron interno, representado pela fórmula geral seguinte (I), e (c) um composto halogenado de elemento tetravalente em um solvente orgânico inerte,



em que R^1 é selecionado a partir de um grupo alquila ramificado possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um átomo de halogênio, um grupo alquila substituído por halogênio, linear ou ramificado possuindo de 2 a 20 átomos de carbono, um grupo alquila linear possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo vinila, e um grupo alila.

[0012] (2) O componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com (1), em que R^1 na fórmula geral (I) é selecionado dentre um grupo isopropila, um grupo isobutila, um grupo t-butila, um grupo isopentila, um grupo neopentila, um grupo n-propila, um grupo n-butila, e um grupo alquila monossustituído ou disubstituído por halogênio, linear ou ramificado, possuindo de 2 a 20 átomos de carbono.

[0013] (3) O componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com (1) ou (2), em que o composto de magnésio (a) é um dialcoximagnésio.

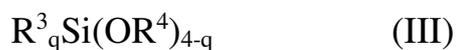
[0014] (4) O componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com qualquer um de (1) a (3), em que o composto halogenado de elemento tetravalente (c) é o tetracloreto de silício ou o tetracloreto de titânio.

[0015] (5) Um catalisador para polimerização de olefina produzido pelo contato do componente de catalisador sólido (α) para polimerização de olefina como definido em qualquer um de (1) a (4), um composto organolumínio (β) representado pela fórmula geral (II), e um doador de elétron externo (γ),



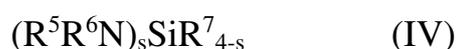
em que R^2 é um grupo alquila possuindo de 1 a 4 átomos de carbono, Q é um átomo de hidrogênio ou um átomo de halogênio, e p é um número real maior do que 0 e igual ou inferior a 3, desde que uma pluralidade de R^2 possa ser idêntica ou diferente, quando uma pluralidade de R^2 está presente, e uma pluralidade de Q possa ser idêntica ou diferente, quando uma pluralidade de Q está presente.

[0016] (6) O catalisador para polimerização de olefina de acordo com (5), em que o doador de elétron externo (γ) é um ou mais compostos selecionados a partir de um composto de organossilício representado pela fórmula geral (III) e um composto de aminossilano representado pela fórmula geral (IV),



em que R^3 é um grupo alquila possuindo de 1 a 12 átomos de carbono, um grupo vinila, um grupo alquenila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquenila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aromático possuindo de 6 a 15 átomos de carbono, ou um grupo hidrocarboneto aromático substituído possuindo de 6 a 15 átomos de carbono, desde que uma pluralidade de R^3 possa ser idêntica ou diferente,

quando uma pluralidade de R^3 está presente, R^4 é um grupo alquila possuindo de 1 a 4 átomos de carbono, um grupo vinila, um grupo alquenila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 6 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aromático possuindo de 6 a 12 átomos de carbono, ou um grupo hidrocarboneto aromático substituído possuindo de 7 a 12 átomos de carbono, desde que uma pluralidade de R^4 possa ser idêntica ou diferente quando uma pluralidade de R^4 está presente, e q é um número inteiro de 0 a 3,



em que R^5 e R^6 são um átomo de hidrogênio, um grupo alquila possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo vinila, um grupo alquenila possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo cicloalquenila possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, ou um grupo arila possuindo de 6 a 20 átomos de carbono, desde que R^5 e R^6 , que formam um grupo R^5R^6N , possam ser idênticos ou diferentes, e possam ligar-se formando um anel, e uma pluralidade de grupos R^5R^6N possa ser idêntica ou diferente quando uma pluralidade de grupos R^5R^6N está presente, R^7 é um grupo alquila possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo vinila, um grupo alquenila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo alcoxi possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo viniloxi, um grupo alqueniloxi possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo cicloalquiloxi possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo arila possuindo de 6 a 12 átomos de carbono ou um grupo ariloxi possuindo de 6 a 12 átomos de carbono, desde que uma pluralidade de R^7 possa ser idêntica ou diferente quando uma pluralidade de R^7 está presente, e s é um número inteiro de 1 a 3.

[0017] (7) O catalisador para polimerização de olefina de acordo com (5), em que o doador de elétron externo (γ) é um ou mais compostos

selecionados a partir de feniltrimetoxissilano, n-butiltrimetoxissilano, ciclopentiltrimetoxissilano, ciclo-hexiltrimetoxissilano, feniltrietoxissilano, n-butiltrietoxissilano, ciclopentiltrietoxissilano, ciclo-hexiltrietoxissilano, t-butilmetildimetoxissilano, t-butiletildimetoxissilano, diisopropildimetoxissilano, diisobutildimetoxissilano, diisopentildimetoxissilano, difenildimetoxissilano, dicitopentildimetoxissilano, ciclo-hexilmetil-dimetoxissilano, ciclo-hexilciclopentildimetoxissilano, tetrametoxissilano, tetraetoxissilano, t-butilmetilbis (etilamino) silano, dicitopentilbis (etilamino) silano, dicitopentilbis (etilamino) silano, bis (per-hidroisoquinolino) dimetoxissilano, dietilaminotrimetoxissilano e dietilaminotrietoxissilano.

[0018] (8) O catalisador para polimerização de olefina de acordo com (5), em que o doador de elétron externo (γ) é um ou mais compostos selecionados a partir de um composto diéter representado pela fórmula geral (V),



em que R^9 e R^{10} representam um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo alquila possuindo de 1 a 12 átomos de carbono, um grupo vinila, um grupo alquenila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquenila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aromático possuindo de 6 a 12 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aromático substituído por halogênio possuindo de 6 a 12 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aromático substituído possuindo de 7 a 12 átomos de carbono, um grupo alquilamino possuindo de 1 a 12 átomos de carbono, ou um grupo dialquilamino possuindo de 2 a 12 átomos de carbono, desde que R^9 e R^{10} possam ser idênticos ou diferentes, e possam ligar-se formando um anel, e R^8 e R^{11} são um grupo alquila possuindo de 1 a 12 átomos de carbono, um grupo vinila, um grupo alquenila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 6

átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aromático possuindo de 6 a 12 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aromático substituído por halogênio possuindo de 6 a 12 átomos de carbono, ou um grupo hidrocarboneto aromático substituído possuindo de 7 a 12 átomos de carbono, desde que R^8 e R^{11} possam ser idênticos ou diferentes.

[0019] (9) O catalisador para polimerização de olefina de acordo com (8), em que o composto diéter representado pela fórmula geral (V) é o 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano ou 9,9-bis-(metoximetil) fluoreno.

[0020] (10) Um método para produzir um polímero de olefina, compreendendo a polimerização de uma olefina na presença do catalisador para polimerização de olefina como definido em qualquer um de (5) a (9).

[0021] (11) Um método para produzir um polímero de olefina de acordo (10), em que o polímero de olefina é um homopolímero de propileno ou um copolímero de propileno e uma olefina diferente de propileno.

[0022] Note-se que o doador de elétron interno, representado pela fórmula geral (I) pode ser doravante referido como “doador de elétron interno (b)”, o componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com qualquer um de (1) a (4) pode ser doravante referido como “componente de catalisador sólido para a polimerização de olefina (α)” ou “componente de catalisador sólido (α)”, e o composto organolumínio representado pela fórmula geral (II) pode ser doravante referido como “composto organolumínio (β)”.

EFEITOS VANTAJOSOS DA INVENÇÃO

[0023] Os aspectos da invenção, assim, proporcionam um componente de catalisador sólido ambientalmente correto para a polimerização de olefina e o catalisador para polimerização de olefina, que apresentam uma elevada atividade de hidrogênio e elevada atividade de polimerização, e pode produzir um polímero que exhibe uma elevada MFR e elevada estereoregularidade com um rendimento elevado usando uma

pequena quantidade de hidrogênio, e também proporcionam um método para produzir um polímero de olefina, que utiliza o catalisador para polimerização de olefina.

DESCRIÇÃO DAS MODALIDADES

[0024] Um componente de catalisador sólido para polimerização de olefina (doravante pode ser referido como “componente de catalisador sólido”) de acordo com uma modalidade da invenção é descrito abaixo.

[0025] O componente de catalisador sólido de acordo com uma modalidade da invenção é produzido colocando-se em contato (a) um composto de magnésio, (b) um doador de elétron interno, representado pela fórmula geral seguinte (I), e (c) um composto halogenado de elemento tetravalente em um solvente orgânico inerte,



em que R^1 é selecionado a partir de um grupo alquila ramificado possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um átomo de halogênio, um grupo alquila substituído por halogênio, linear ou ramificado possuindo de 2 a 20 átomos de carbono, um grupo alquila linear possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo vinila, e um grupo alila.

[0026] Exemplos do composto de magnésio (a) utilizado para produzir o componente de catalisador sólido de acordo com uma modalidade da invenção incluem um ou mais compostos de magnésio selecionados a partir de um di-haleto de magnésio, um dialquilmagnésio, haleto de alquilmagnésio, um dialcoximagnésio, um diarilaximagnésio, um haleto alcoximagnésio, um sal de magnésio de ácidos graxos, e semelhantes. Entre estes, um di-haleto de magnésio, uma mistura de um di-haleto de magnésio e um dialcoximagnésio, um dialcoximagnésio são preferíveis, e um dialcoximagnésio é particularmente preferível.

[0027] Exemplos do dialcoximagnésio incluem dimetoximagnésio,

dietoximagnésio, dipropoximagnésio, dibutoximagnésio, etoximetoximagnésio, etoxipropoximagnésio, butoxietoximagnésio, e semelhantes. Estes dialcoximagnésios podem ser preparados por reação de magnésio metálico com um álcool na presença de um halogênio, um composto metálico contendo halogênio, ou semelhantes. Os dialcoximagnésios podem ser utilizados sozinhos ou em combinação.

[0028] É preferível usar um dialcoximagnésio granular ou em pó durante a produção do componente de catalisador sólido de acordo com uma modalidade da invenção. O dialcoximagnésio pode ter uma forma indefinida ou uma forma esférica. Por exemplo, quando se utiliza um dialcoximagnésio esférico, o pó de polímero obtido pela polimerização tem uma melhor forma da partícula e uma distribuição de tamanho de partículas estreita. Isto melhora a capacidade de tratamento do pó de polímero durante a polimerização, eliminando problemas, tais como o entupimento causado por partículas finas contidas no pó de polímero.

[0029] O dialcoximagnésio esférico não tem necessariamente que ter uma forma esférica perfeita, mas pode ter uma forma elíptica ou uma forma semelhante à batata. A razão (l/w) do maior diâmetro de eixo (l) para o menor diâmetro de eixo (w) do dialcoximagnésio esférico é de 3 ou menos, de preferência 1 a 2, e mais preferencialmente de 1 a 1,5.

[0030] O tamanho médio de partícula D50 (isto é, o tamanho de partícula a 50% na distribuição do tamanho de partícula em volume cumulativo) do dialcoximagnésio medido utilizando um analisador de distribuição do tamanho de partículas por difração /bombardeamento a laser é de preferência 1 a 200 μm , e mais de preferência de 5 a 150 μm . O tamanho médio de partícula do dialcoximagnésio esférica é, preferencialmente, de 1 a 100 μm , mais preferencialmente 5 a 50 μm , e ainda mais preferencialmente, 10 a 40 μm . É preferível que o dialcoximagnésio esférico tenha uma distribuição de tamanho de partícula estreita, e tenha um baixo teor de

partículas finas e um baixo teor de partículas grosseiras. Mais especificamente, é preferível que o teor de partículas com um tamanho de partícula (medido utilizando-se um analisador de distribuição do tamanho de partículas por espalhamento/difração a laser) de 5 µm ou menos no dialcoximagnésio esférico seja de 20% ou menos, e mais preferencialmente 10% ou menos. É preferível que o teor de partículas com um tamanho de partícula de 100 µm, ou mais, no dialcoximagnésio esférico ser de 10% ou menos, e mais preferencialmente 5% ou menos.

[0031] A distribuição de tamanho de partícula ln (D90/D10) (em que, D90 é o tamanho de partícula a 90% na distribuição do tamanho de partícula em volume cumulativo e D10 é o tamanho de partícula a 10% na distribuição do tamanho de partícula em volume cumulativo) do dialcoximagnésio esférico é, de preferência, 3 ou menos, e mais preferencialmente 2 ou menos.

[0032] O dialcoximagnésio esférico pode ser produzido usando o método descrito em JP-A-58-41832, JP-A-62-51633, JP-A-3-74341, JP-A-4-368391, JP-A-8-73388, ou semelhantes.

[0033] O componente de catalisador sólido de acordo com uma modalidade da invenção é produzido usando o doador de elétron interno (b) representado pela seguinte fórmula geral (I).



em que R¹ é selecionado a partir de um grupo alquila ramificado possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um átomo de halogênio, um grupo alquila substituído por halogênio, linear ou ramificado possuindo de 2 a 20 átomos de carbono, um grupo alquila linear possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo vinila, e um grupo alila.

[0034] R¹ no malonato de dimetila substituído (doador de elétron interno), representado pela fórmula geral (I), é selecionado dentre um grupo alquila ramificado possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um átomo de

halogênio, um grupo alquila substituído por halogênio, linear ou ramificado, possuindo de 2 a 20 átomos de carbono, um grupo alquila linear possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo vinila, e um grupo alila.

[0035] R^1 no malonato de dimetila substituído representado pela fórmula geral (I) são substituintes idênticos.

[0036] O grupo alquila ramificado possuindo de 3 a 20 átomos de carbono representado por R^1 é preferencialmente um grupo alquila ramificado possuindo de 3 a 12 átomos de carbono e, mais preferencialmente, um grupo alquila ramificado possuindo de 3 a 8 átomos de carbono. Exemplos específicos do grupo alquila ramificado possuindo de 3 a 20 átomos de carbono incluem grupos alquila ramificados que incluem um átomo de carbono secundário ou um átomo de carbono terciário (por exemplo, grupo isopropila, grupo isobutila, o grupo t-butila, grupo isopentila e grupo neopentila).

[0037] Exemplos de um malonato de dimetila substituído preferível representado pela fórmula geral (I), quando R^1 é um grupo alquila ramificado possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, incluem o diisopropilmalonato de dimetila, diisobutilmalonato de dimetila, di-t-butilmalonato de dimetila, di-sec-butilmalonato de dimetila, diisopentilmalonato de dimetila, dineopentilmalonato de dimetila, e semelhantes. Entre estes, diisopropilmalonato de dimetila, diisobutilmalonato de dimetila, diisopentilmalonato de dimetila, e dineopentilmalonato de dimetila são particularmente preferidos, uma vez que é possível obter um polímero de olefina que exibe uma elevada estereoregularidade durante a polimerização, e tem uma excelente taxa de fluxo em fusão (MFR).

[0038] Exemplos do átomo de halogênio representado por R^1 incluem um átomo de flúor, um átomo de cloro, um átomo de bromo e um átomo de iodo. Entre estes, um átomo de cloro e um átomo de bromo são preferíveis.

[0039] O grupo alquila substituído por halogênio linear ou ramificado, possuindo de 2 a 20 átomos de carbono, representado por R^1 é, preferencialmente, um grupo alquila substituído por halogênio, linear ou ramificado possuindo de 2 a 12 átomos de carbono e, mais preferencialmente, um grupo alquila substituído por halogênio, linear ou ramificado, possuindo de 2 a 8 átomos de carbono. Exemplos específicos do grupo alquila substituído por halogênio, linear ou ramificado, possuindo de 2 a 20 átomos de carbono, incluem um grupo metila halogenado, um grupo etila halogenado, um grupo bromoetila, e um grupo n-propila halogenado. Entre estes, um grupo n-propila halogenado é preferível.

[0040] Um grupo alquila monossubstituído ou dissubstituído por halogênio, linear ou ramificado, possuindo de 2 a 20 átomos de carbono é preferível do que o grupo alquila substituído por halogênio linear ou ramificado possuindo de 2 a 20 átomos de carbono representado por R^1 .

[0041] Exemplos do malonato de dimetila substituído por halogênio representado pela fórmula geral (I) incluem dicloromalonato de dimetila, dibromomalonato de dimetila, difluoromalonato de dimetila, diiodomalonato de dimetila, e semelhantes.

[0042] Os exemplos específicos de um malonato de dimetila substituído (malonato de dimetila substituído por bis (haleto de alquila)) representados pela fórmula geral (I) quando R^1 é um grupo alquila substituído por halogênio linear ou ramificado, possuindo de 2 a 20 átomos de carbono, incluem o bis(bromometil)malonato de dimetila, bis (cloroetil)malonato de dimetila, bis (bromoetil) malonato de dimetila, bis(3-cloro-n-propil) malonato de dimetila, bis (3-bromo-n-propil) malonato de dimetila, e semelhantes. O malonato de dimetila substituído por halogênio, quando R^1 é um átomo de halogênio, é de um modo particularmente preferido, dibromomalonato de dimetila, o malonato de dimetila substituído por haleto de alquila, quando R^1 é um grupo alquila substituído por halogênio linear ou ramificado, possuindo

de 2 a 20 átomos de carbono, é particularmente preferido bis (3-cloro-n-propil) malonato de dimetila, uma vez que é possível obter um polímero de olefina que possui uma razão de fusão excelente (MFR).

[0043] O grupo alquila linear possuindo de 1 a 20 átomos de carbono representado por R^1 é preferencialmente um grupo alquila linear possuindo de 1 a 8 átomos de carbono, e mais preferencialmente um grupo alquila linear possuindo de 2 a 6 átomos de carbono. Exemplos específicos do grupo alquila linear possuindo de 1 a 20 átomos de carbono incluem um grupo metila, um grupo etila, um grupo n-propila, um grupo n-butila, um grupo n-pentila, e semelhantes.

[0044] Exemplos do malonato de dimetila substituído representado pela fórmula geral (I), quando R^1 é um grupo alquila linear possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, incluem dimetilmalonato de dimetila, dietilmalonato de dimetila, di-n-propilmalonato de dimetila, di-n-butilmalonato de dimetila, di-n-pentil malonato de dimetila, e semelhantes. Entre estes, dietilmalonato de dimetila, di-n-propilmalonato de dimetila, di-n-butilmalonato de dimetila, di-n-pentil malonato de dimetila, são preferíveis, e di-n-propilmalonato de dimetila e di-n-butilmalonato de dimetila são particularmente preferidos, uma vez que é possível assegurar elevada atividade de polimerização, e obter um polímero de olefina que possui uma razão de fusão excelente (MFR).

[0045] Exemplos do grupo cicloalquila possuindo de 3 a 20 átomos de carbono representado por R^1 incluem um grupo ciclopropila, um grupo ciclobutila, e semelhantes. Exemplos específicos do malonato de dimetila substituído representado pela fórmula geral (I), quando R^1 é um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, incluem diciticlopropilmalonato de dimetila, diciticlobutilmalonato de dimetila, e semelhantes.

[0046] Exemplos específicos do malonato de dimetila substituído representado pela fórmula geral (I), quando R^1 é um grupo vinila, incluem

divinilmalonato de dimetila.

[0047] Exemplos específicos do malonato de dimetila substituído representado pela fórmula geral (I), quando R^1 é um grupo alila, incluem dialilmalonato de dimetila, dibutenilmalonato de dimetila, e semelhantes.

[0048] Os malonatos de dimetila substituídos representados pela fórmula geral (I) podem ser utilizados sozinhos ou em combinação.

[0049] O componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção pode ser produzido através de um doador de elétron interno adicional em combinação com o doador de elétron interno, representado pela fórmula geral (I).

[0050] O doador de elétron interno adicional, que pode ser utilizado em combinação com o doador de elétron interno, representado pela fórmula geral (I), é um composto orgânico que inclui um átomo de oxigênio ou um átomo de nitrogênio. Exemplos do doador de elétron interno adicional incluem álcoois, fenóis, éteres, ésteres, cetonas, haletos de ácido, aldeídos, aminas, amidas, nitrilas, isocianatos, e semelhantes.

[0051] Os exemplos específicos de doador de elétron interno adicional incluem um ou mais compostos selecionados a partir de alcoóis, tais como metanol, etanol, propanol e 2-etil-hexanol, fenóis tais como fenol e cresol, éteres, tais como éter metílico, éter etílico, éter propílico, éter butílico, éter de amílico, éter difenílico, 9,9-bis-(metoximetil) fluoreno, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclo-hexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis-(ciclo-hexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2-ciclo-hexil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano, e 2-ciclopentil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, monocarboxilatos, tais como formiato de metila, acetato de etila, acetato de vinila, acetato de propila, acetato de octila, acetato de ciclo-hexila, propionato de etila, butirato de etila, benzoato de etila, benzoato de propila, benzoato de butila, benzoato de octila, benzoato de ciclo-

hexila, benzoato de fenila, p-toluato de metila, p-toluato de metila, anisato de metila e anisato de etila, diésteres succínicos, tais como 2,3-dietilsuccinato de dietila, 2,3-dipropilsuccinato de dietila, 2,3-diisopropilsuccinato de dietila, 2,3-dibutilsuccinato de dietila, 2,3-diisobutilsuccinato de dietila, 2,3-di-t-butilsuccinato de dietila, 2,3- dietilsuccinato de dibutila, 2,3-dipropilsuccinato de dibutila, 2,3-diisopropilsuccinato de dibutila, 2,3-dibutilsuccinato de dibutila, 2,3-diisobutilsuccinato de dibutila, e 2,3-di-t-butilsuccinato de dibutila, diésteres glutáricos, tais como 3-metilglutarato de diisobutila, 3-fenilglutarato de diisobutila, 3-etilglutarato de dietila, 3-n propilglutarato de dietila, 3-isopropilglutarato de dietila, 3-isobutilglutarato de dietila, 3-fenilglutarato de dietila, 3-etilglutarato de diisobutila, 3-isopropilglutarato de diisobutila, 3-isobutilglutarato de diisobutila, 3 - (3,3,3-trifluoropropil) glutarato de dietila, 3-ciclo-hexilmetilglutarato de dietila, 3-t-butilglutarato de dietila, 3,3-dimetilglutarato de dietila, 3,3-dimetilglutarato de diisobutila, 3-metil-3-isobutilglutarato de dietila, e 3-metil-3-t -butilglutarato de dietila, diésteres ciclo-hexenocarboxílicos, tais como 1-ciclo-hexeno-1,2-dicarboxilato de dietila, 1-ciclo-hexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-propila, 1-ciclo-hexeno-1,2-dicarboxilato de di-n-butila, 1-ciclo-hexeno-1,2-dicarboxilato de dibutila, 1-ciclo-hexeno-1,2-dicarboxilato de dineopentila, 1-ciclo-hexeno-1,2-dicarboxilato de bis (2,2-dimetila) e 4-ciclo-hexeno-1,2-dicarboxilato de dietila, diésteres ciclo-hexanocarboxílico, tais como ciclo-hexano-1,2-dicarboxilato de dietila, ciclo-hexano-1,2-dicarboxilato de di-n-propila, ciclo-hexano-1,2-dicarboxilato de di-n-butila, ciclo-hexano-1,2-dicarboxilato de di-isobutila, ciclo-hexano-1,2-dicarboxilato de dineopentila, ciclo-hexano-1,2-dicarboxilato de bis (2,2-dimetil-hexila), 3-metilciclo-hexano-1,2-dicarboxilato de dietila, 4-metilciclo-hexano-1,2-dicarboxilato de dietila, ciclo-hexano-1,1-dicarboxilato de dietila, ciclo-hexano-1,1-dicarboxilato de di-n-propila, ciclo-hexano-1,1-dicarboxilato de di-n-butila, ciclo-hexano-1,1-dicarboxilato de diisobutila, ciclo-hexano-1,1-dicarboxilato

de dineopentila, ciclo-hexano-1,1-dicarboxilato de bis (2,2-dimetil-hexila), 3-metilciclo-hexano-1,1-dicarboxilato de dietila e 4-metilciclo-hexano-1,1-dicarboxilato de dietila, diésteres maleicos, como maleato de dimetila, maleato de dietila, maleato de dipropila, e maleato de dibutila, diésteres adípicos, tais como adipato de dimetila, adipato de dietila, adipato de dipropila, adipato de diisopropila, adipato de dibutila, adipato de diisodecila e adipato de dioctila, diésteres ftálicos, tais como ftalato de dimetila, ftalato de dietila, ftalato de dipropila, ftalato de diisopropila, ftalato de dibutila, ftalato de diisobutila ftalato, ftalato de metiletila, ftalato de metilisopropila, ftalato de etilpropila, ftalato de etilbutila, ftalato de etilisobutila, ftalato de dipentila, ftalato de diisopentila, ftalato de dineopentila, ftalato de di-hexila, ftalato de di-heptila, ftalato de dioctila, ftalato de bis (2,2-dimetil-hexila), ftalato de bis (2-etil-hexila), ftalato de dinonila, ftalato de diisodecila, ftalato de bis (2,2-dimetil-heptila), ftalato de butiliso-hexila, ftalato de butil-(2-etil-hexila), ftalato de pentil-hexila, ftalato de pentiliso-hexila, ftalato de isopentil-heptila, ftalato de pentil(2-etil-hexila), ftalato de pentilisononila, ftalato de isopentildecila, ftalato de pentilundecila, ftalato de isopentiliso-hexila, ftalato de hexil(2,2-dimetilhexila), ftalato de hexilisononila, ftalato de hexildecila, ftalato de heptil(2-etil-hexila), ftalato de heptilisononila, ftalato de heptildecila, ftalato de (2-etil-hexil)isononila, 4-metilftalato de dineopentila, 4-etilftalato de dineopentila, 4,5-dimetilftalato de dineopentila, 4,5-dietilftalato de dineopentila, 4-cloroftalato de dietila, 4-cloroftalato de dibutila, 4-cloroftalato de dineopentila, 4-cloroftalato de diisobutila, 4-cloroftalato de diiso-hexila, 4-cloroftalato de diisooctila, 4-bromoftalato de dietila, 4-bromoftalato de dibutila, 4-bromoftalato de dineopentila, 4-bromoftalato de diisobutila, 4-bromoftalato de diiso-hexila, 4-bromoftalato de diisooctila, 4,5-dicloroftalato de dietila, 4,5-dicloroftalato de dibutila, 4,5-dicloroftalato de diiso-hexila e 4,5-dicloroftalato de diisooctila, cetonas, tais como acetona, metil etil cetona, propil acetona, acetofenona e benzofenona,

cloretos de ácido, tais como dicloreto ftálico e dicloreto tereftálico, aldeídos, tais como acetaldeído, propionaldeído, octil aldeído, e benzaldeído, aminas, tais como metilamina, etilamina, tributilamina, piperidina, anilina e piridina, 2,6-piperidinas substituídas, tais como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,5-piperidinas substituídas, metilenodiaminas substituídas, tais como a N,N,N',N'-tetrametilmetilenodiamina, amidas, tais como amida de ácido olefínico e amida de ácido esteárico, nitrilas, tais como acetonitrila, benzonitrila e tolunitrila, isocianatos, tais como isocianato de metila e isocianato de etila, e semelhantes.

[0052] O doador de elétron interno adicional é, de preferência, um ou mais compostos selecionados a partir de diésteres ftálicos, tais como ftalato de dietila, ftalato de dipropila, ftalato de diisopropila, ftalato de dibutila e ftalato de diisobutila, diésteres maleicos tais como maleato de dietila e maleato de dibutila, e diésteres succínicos tais como 2,3-dietilsuccinato de dietila e 2,3-dipropilsuccinato de dietila.

[0053] Exemplos do composto halogenado de elemento tetravalente (c) utilizado para produzir o componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção incluem um ou mais compostos selecionados a partir de haletos de silício, haletos de silício contendo grupo alcoxi, haletos de titânio, e haletos de titânio contendo grupo alcoxi.

[0054] Exemplos específicos do composto halogenado de elemento tetravalente (c) utilizado para produzir o componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção incluem tetra-haletos de silano, tais como tetraclorossilano (tetracloro de silício) e tetrabromossilano, haletos de silano contendo um grupo alcoxi, tais como metoxitriclorossilano, etoxitriclorossilano, propoxitriclorossilano, n-butoxitriclorossilano, dimetoxidiclorossilano, dietoxidiclorossilano, dipropoxidiclorossilano, di-n-butoxidiclorossilano, trimetoxidiclorossilano,

trietoxiclorossilano, tripropoxiclorossilano, e tri-n- butoxiclorossilano, tetra-haletos de titânio tais como o tetracloreto de titânio, tetrabrometo de titânio, tetraiodeto de titânio, e, e haletos de titânio contendo grupos alcoxi, tais como tricloreto de metoxititânio, tricloreto de etoxititânio, tricloreto de propoxititânio, tricloreto de n-butoxititânio, dicloreto de dimetoxititânio, dicloreto de dietoxititânio, dicloreto de dipropoxititânio, dicloreto de di-n-butoxititânio, cloreto de trimetoxititânio, cloreto de trietoxititânio, cloreto de tripropoxititânio, e cloreto de tri-n-butoxititânio.

[0055] Entre estes, tetra-haletos de titânio e tetra-haletos de silano são preferíveis, e o tetracloreto de titânio e de tetraclorossilano são particularmente preferíveis.

[0056] O componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção pode ser produzido utilizando-se um tipo de composto halogenado de elemento tetravalente (c), ou pode ser produzido utilizando-se dois ou mais tipos de composto halogenado de elemento tetravalente (c).

[0057] O componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção pode, preferencialmente, ser produzido colocando em contato o composto de magnésio (a), o doador de elétron interno (b), o composto halogenado de elemento tetravalente (c), e (d) um composto halogenado de titânio.

[0058] Exemplos do composto halogenado de titânio (d) incluem um ou mais compostos selecionados a partir de haletos de titânio e haletos de titânio contendo grupos alcoxi.

[0059] Exemplos específicos do composto halogenado de titânio (d) incluem tri-haletos de titânio, tais como o tricloreto de titânio, tribrometo de titânio, e triiodeto de titânio, tetra-haletos de titânio, tais como tetracloreto de titânio, tetrabrometo de titânio, tetraiodeto de titânio, e haletos de titânio contendo grupos alcoxi, tais como tricloreto metoxititânio, tricloreto de

etoxititânio, tricloreto de propoxititânio, tricloreto de n-butoxititânio, dicloreto de dimetoxititânio, dicloreto de dietoxititânio, dicloreto de dipropoxititânio, dicloreto de di-n-butoxititânio, cloreto de trimetoxititânio, cloreto de trietoxititânio, cloreto de tripropoxititânio, e cloreto de tri-n-butoxititânio.

[0060] Entre estes, tri-haletos de titânio e tetra-haletos de titânio são preferíveis, e tricloreto de titânio e tetracloreto de titânio são particularmente preferíveis. Estes compostos halogenados de titânio (d) podem ser utilizados sozinhos ou em combinação.

[0061] O componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção pode, preferencialmente, ser produzido colocando em contato o composto de magnésio (a), o doador de elétron interno (b), o composto halogenado de elemento tetravalente (c), e um polissiloxano em contato uns com os outros.

[0062] O polissiloxano é um polímero que inclui uma ligação de siloxano (ligação -Si-O) na cadeia principal, e pode ser referido como “óleo de silicone”. O polissiloxano pode ser um polissiloxano tipo cadeia, parcialmente hidrogenado, cíclico ou modificado, que é líquido ou viscoso à temperatura ambiente, e tem uma viscosidade a 25°C de 0,02 a 100 cm² /s (2 a 10.000 cSt).

[0063] Exemplos de polissiloxano tipo cadeia incluem dimetilpolissiloxano e metilfenilpolissiloxano. Exemplos do polissiloxano parcialmente hidrogenado incluem o hidrogeno polissiloxano de metila com um grau de hidrogenação de 10 a 80%. Exemplos do polissiloxano cíclico incluem hexametilciclotrissiloxano, octametilciclotetrassiloxano, decametilciclopentassiloxano, 2,4,6-trimetilciclotrissiloxano, e 2,4,6,8-tetrametilciclotetrassiloxano. Exemplos do polissiloxano modificado incluem um dimetilsiloxano substituído por grupo de ácido graxo superior, um dimetilsiloxano substituído por grupo epoxi, e um dimetilsiloxano substituído

por grupo polioxialquileno.

[0064] Entre estes, decametilciclopentassiloxano e dimetilpolisiloxano são preferíveis, e decametilciclopentassiloxano é particularmente preferível.

[0065] Quando o componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção é produzido usando o polissiloxano, a estereoregularidade ou cristalinidade do polímero de olefina resultante pode ser melhorada. Além disso, o teor de partículas finas no polímero resultante pode ser reduzido, e a distribuição do tamanho de partícula pode ser melhorada.

[0066] O componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção é produzido colocando em contato o composto de magnésio (a), o doador de elétron interno (b), e o composto halogenado de elemento tetravalente (c) no solvente orgânico inerte.

[0067] Exemplos específicos de um solvente orgânico inerte preferível que possa ser utilizado para produzir o componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção incluem compostos de hidrocarbonetos alifáticos lineares ou ramificados, possuindo de 6 a 12 átomos de carbono, tais como hexano, heptano, octano, decano, iso-octano, 2-etiloctano, compostos de hidrocarbonetos alicíclicos possuindo de 5 a 12 átomos de carbono, tais como ciclo-hexano e metilciclo-hexano, e compostos de hidrocarbonetos aromáticos possuindo de 5 a 12 átomos de carbono, tais como tolueno, xileno e etilbenzeno. Entre estes, hexano, heptano, metilciclo-hexano, tolueno, xileno, e semelhantes são particularmente preferíveis.

[0068] O componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção pode ser produzido utilizando-se um tipo de solvente orgânico inerte, ou pode ser produzido

utilizando-se dois ou mais tipos de solvente orgânico inerte.

[0069] É preferível que o solvente orgânico inerte seja líquido, a -20°C e tenha um ponto de ebulição de 50 a 200°C . Quando o solvente orgânico inerte é líquido a -20°C , uma etapa de envelhecimento à temperatura baixa (depois descrita) pode ser, vantajosamente, realizada durante a produção do componente de catalisador sólido para polimerização de olefina. Quando o solvente orgânico inerte tem um ponto de ebulição de 50 a 200°C , a solubilidade de impurezas pode ser melhorada.

[0070] Durante a produção do componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção, o composto de magnésio (a), o doador de elétron interno (b), e o composto halogenado de elemento tetravalente (c), são colocados em contato uns com os outros utilizando-se o método descrito em detalhe abaixo.

[0071] Uma vez que o componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção é produzido colocando em contato o composto de magnésio (a), o doador de elétron interno (b), e o composto halogenado de elemento tetravalente (c) no solvente orgânico inerte (em particular o solvente orgânico inerte que é líquido a -20°C e possui um ponto de ebulição de 50 a 200°C), a atividade catalítica do componente de catalisador sólido resultante, e a estereoregularidade de um polímero produzido usando o componente de catalisador sólido são melhoradas devido a um aumento da solubilidade de impurezas.

[0072] O teor de magnésio no componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção é, de preferência, de 10 a 70% em massa, mais preferencialmente, de 10 a 50% em massa, ainda mais preferencialmente, de 15 a 40% em massa e, particularmente preferido, de 15 a 25% em massa. O teor de doador de elétron interno total no componente de catalisador sólido para polimerização de

olefina de acordo com uma modalidade da invenção é, de preferência, de 0,5 a 30% em massa, mais preferencialmente, de 1 a 25% em massa e, particularmente preferido, de 2 a 20% em massa. O teor de átomos de halogênio no componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção é, de preferência, de 20 a 90% em massa, mais preferencialmente, de 30 a 85% em massa, e, de um modo particularmente preferido, de 45 a 75% em massa. O teor de titânio no componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção é, preferencialmente, de 0 a 8,0% em massa, mais preferencialmente, de 0,5 a 8,0% em massa, ainda mais preferencialmente de 1,0 a 8,0% em massa, e particularmente preferido, de 1,5 a 6,0% em massa.

[0073] O componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção apresenta o seu desempenho de uma forma bem equilibrada, quando o teor de magnésio é de 15 a 25% em massa, o teor de doador de elétron interno é de 2 a 20% em massa, o teor de átomos de halogênio é de 45 a 75% em massa, e o teor de titânio é de 2 a 8% em massa, por exemplo.

As modalidades da invenção podem, assim, proporcionar um componente de catalisador sólido ambientalmente correto para a polimerização de olefina, que exibe uma elevada atividade de hidrogênio e elevada atividade de polimerização, e pode produzir um polímero que exibe uma elevada MFR e elevada estereoregularidade com um rendimento elevado utilizando uma pequena quantidade de hidrogênio.

[0074] Um método para produzir o componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção é descrito abaixo.

[0075] O componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção pode ser produzido

colocando em contato o composto de magnésio (a), o doador de elétron interno (b), e o composto halogenado de elemento tetravalente (c) no solvente orgânico inerte em um estado suspenso.

[0076] O componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção também pode ser produzido por suspensão do composto de magnésio (a) no solvente orgânico inerte, adicionando o doador de elétron interno (b) e o composto halogenado de elemento tetravalente (c) à suspensão (isto é, colocando o doador de elétron interno (b) e o composto halogenado de elemento tetravalente (c) em contato com o composto de magnésio (a)) para se obter um sólido, e adicionando o composto halogenado de titânio (d) ao sólido (isto é, colocando o composto halogenado de titânio (d) em contato com o sólido).

[0077] Exemplos do composto halogenado de titânio (d) incluem os mencionados acima.

[0078] O composto halogenado de titânio (d) é, de preferência, um tri-haleto de titânio ou um tetra-haleto de titânio, e, particularmente preferido, tricloreto de titânio ou tetracloreto de titânio. Estes compostos halogenados de titânio podem ser utilizados sozinhos ou em combinação.

[0079] Quando se utiliza um composto de magnésio esférico, como o composto de magnésio (a), um componente de catalisador sólido esférico possuindo uma distribuição de tamanho de partículas acentuada pode ser obtido. Um componente de catalisador sólido esférico com uma distribuição de tamanho de partícula acentuada também pode ser obtido sem a utilização de um composto de magnésio esférico formando partículas utilizando-se um método de secagem por pulverização que pulveriza e seca uma solução ou uma suspensão usando um pulverizador, por exemplo.

[0080] É preferível colocar em contato os componentes uns com os outros, com agitação, em um vaso que está equipado com um agitador e que contém uma atmosfera de gás inerte, a partir do qual a água e similares foram

removidos.

[0081] Quando os componentes são colocados em contato uns com os outros, e agitados (misturados), ou dispersos, ou suspensos para efetuar um tratamento de modificação, os componentes podem ser colocados em contato um com o outro à temperatura ambiente. Note-se que é preferível colocar os componentes em contato uns com os outros a uma temperatura relativamente baixa (por exemplo, -20 a 30°C). Quando se desejar fazer reagir os componentes a uma temperatura elevada em um estado de contato para se obter um produto sólido, é preferível colocar em contato os componentes uns com os outros a uma temperatura relativamente elevada (por exemplo, 40 a 130° C). Se a temperatura de reação é inferior a 40°C, a reação não pode prosseguir suficientemente, e o componente de catalisador sólido resultante pode apresentar um desempenho insuficiente. Se a temperatura da reação for superior a 130° C, pode ser difícil de controlar a reação devido à vaporização significativa do solvente, por exemplo.

[0082] O tempo de reação, depois de colocar os componentes em contato uns com os outros é, preferencialmente, 10 minutos ou mais, e mais preferencialmente 30 minutos ou mais.

[0083] Os componentes podem ser colocados em contato uns com os outros em quaisquer das ordens mostradas abaixo na produção do componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção.

(1) composto de magnésio (a) → doador de elétron interno (b) → solvente orgânico inerte → composto halogenado de elemento tetravalente (c) → << lavagem intermediária → solvente orgânico inerte → composto halogenado de elemento tetravalente (c) >> → lavagem final

(2) composto de magnésio (a) → solvente orgânico inerte → doador de elétron interno (b) → composto halogenado de elemento tetravalente (c) → << lavagem intermediária → solvente orgânico inerte →

composto halogenado de elemento tetravalente (c) >> → lavagem final

(3) composto de magnésio (a) → composto halogenado de elemento tetravalente (c) → solvente orgânico inerte → doador de elétrons (b) → << lavagem intermediária interna → solvente orgânico inerte → doador de elétron interno (b) → composto halogenado de elemento tetravalente (c) >> → lavagem final

(4) composto de magnésio (a) → composto halogenado de elemento tetravalente (c) → solvente orgânico inerte → doador de elétrons (b) → << lavagem intermediária → solvente orgânico inerte → composto halogenado de elemento tetravalente (c) → doador de elétron interno (b) >> → lavagem final

(5) composto de magnésio (a) → composto halogenado de elemento tetravalente (c) → solvente orgânico inerte → doador de elétrons (b) → << lavagem intermediária → solvente orgânico inerte → doador de elétron interno (b) → composto halogenado de titânio (d) >> → lavagem final

(6) composto de magnésio (a) → solvente orgânico inerte → composto halogenado de elemento tetravalente (c) → doador de elétron interno (b) → << lavagem intermediária → solvente orgânico inerte → composto halogenado de titânio (d) → doador de elétron interno (b) >> → lavagem final

(7) composto de magnésio (a) → solvente orgânico inerte → doador de elétron interno (b) → composto halogenado de elemento tetravalente (c) → << lavagem intermediária → doador de elétron interno (b) → solvente orgânico inerte → composto halogenado de elemento tetravalente (c) >> → lavagem final

(8) composto de magnésio (a) → solvente orgânico inerte → doador de elétron interno (b) → composto halogenado de elemento tetravalente (c) → << lavagem intermediária → doador de elétron interno (b) → solvente orgânico inerte → composto halogenado de elemento tetravalente

(c) >> → lavagem final

[0084] Note-se que o símbolo “→” nos exemplos de ordem de contato (1) a (8), indica a ordem de contato. Por exemplo, “composto de magnésio (a) → doador de elétron interno (b)” significa que o composto de magnésio (a) e o doador de elétron interno (b) são colocados em contato uns com os outros, nesta ordem.

[0085] A etapa entre os parênteses duplos (<< >>) nos exemplos de ordem de contato (1) a (8) é uma etapa que é opcionalmente repetida. A atividade catalítica é melhorada através da repetição da etapa entre os parênteses duplos. O composto halogenado de elemento tetravalente (c), ou o solvente orgânico inerte usado na etapa nos parênteses duplos pode ser adicionado de novo, ou o resíduo na etapa anterior pode ser usado. Quando se utiliza um composto halogenado de titânio como o composto halogenado de elemento tetravalente (c), o composto halogenado de titânio (d) utilizado na etapa nos parênteses duplos pode ser adicionado de novo, ou o composto halogenado de elemento tetravalente (c), que permanece depois da etapa anterior pode ser utilizado como o composto halogenado de titânio (d).

[0086] É preferível realizar a etapa de lavagem (etapa de lavagem intermediária e etapa de lavagem final) nos exemplos de ordem de contato (1) a (8) usando um composto de hidrocarboneto que é líquido à temperatura ambiente. É preferível lavar o produto obtido em cada um dos estágios de contato em uma etapa diferente da etapa de lavagem intermediária e a etapa de lavagem final nos exemplos de ordem de contato (1) a (8).

[0087] O componente de catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção pode ser produzido especialmente de preferência por suspensão do composto de magnésio (a) (por exemplo, dialcoximagnésio) no solvente orgânico inerte (por exemplo, tolueno, heptano ou ciclo-hexano), adicionando o composto halogenado de elemento tetravalente (c) (por exemplo, tetracloreto de titânio) para a

suspensão (isto é, colocando o composto halogenado de elemento tetravalente (c) em contato com a suspensão), e colocando o doador de elétron interno (b) (por exemplo, um ou mais diésteres malônicos substituídos por dialquila) em contato com a suspensão de -20 a 130°C para efetuar uma reação antes ou depois de colocar o composto halogenado de elemento tetravalente (c) em contato com a suspensão (por exemplo, o exemplo de modo de contato (2), (4) ou (6)). Neste caso, é preferível efetuar uma reação de envelhecimento a uma temperatura baixa, antes ou depois de colocar o doador de elétron interno (b) em contato com a suspensão.

[0088] Depois de lavar opcionalmente o sólido resultante com um composto de hidrocarboneto que é líquido à temperatura ambiente (etapa preliminar de lavagem), o composto halogenado de titânio (d) pode ser colocado em contato com o sólido, na presença do composto de hidrocarboneto de 40 a 130°C para efetuar uma reação, e o produto de reação resultante pode ser lavado com um composto de hidrocarboneto que é líquido à temperatura ambiente (etapa de pós-lavagem) para se obter o componente de catalisador sólido alvo para polimerização de olefina. A etapa de lavagem preliminar e a reação entre o sólido submetido à etapa de lavagem preliminar e o composto halogenado de elemento tetravalente (c), ou o composto halogenado de titânio (d) podem ser repetidas uma pluralidade de vezes.

[0089] É preferível utilizar as seguintes condições de reação e condições de lavagem.

Condições de reação de envelhecimento à baixa temperatura antes ou depois de colocar o doador de elétron interno (b) em contato com a suspensão.

[0090] A baixa temperatura de envelhecimento é de preferência de -20 a -70°C, mais preferencialmente, -10 a -50°C, e ainda mais preferencialmente de -5 a 30°C. O tempo de envelhecimento à baixa temperatura é, de preferência, de 1 minuto a 6 horas, mais preferencialmente,

de 5 minutos a 4 horas, e ainda mais preferencialmente, de 10 minutos a 3 horas.

Condições de reação antes da etapa de lavagem intermediária

[0091] A temperatura de reação quando se faz reagir o composto de magnésio (a), o doador de elétron interno (b), e o composto halogenado de elemento tetravalente (c) no solvente orgânico inerte é de preferência de 0 a 130°C, mais preferencialmente, de 40 a 120°C, e ainda mais preferencialmente, de 50 a 115°C. O tempo de reação é, de preferência, de 0,5 a 6 horas, mais preferencialmente, de 0,5 a 5 horas, e ainda mais preferencialmente, de 1 a 4 horas.

Condições de lavagem para a etapa de lavagem intermediária e a etapa de lavagem final

[0092] A temperatura de lavagem é, de preferência, de 0 a 110°C, mais preferencialmente, de 30 a 100°C, e ainda mais preferencialmente, de 30 a 90°C. O número de operações de lavagem é, de preferência, de 1 a 20, mais preferencialmente, de 1 a 15, e ainda mais preferencialmente 1 a 10.

[0093] É preferível utilizar um composto de hidrocarboneto aromático, ou um composto de hidrocarboneto saturado que é líquido à temperatura ambiente (20°C) como composto de hidrocarboneto (que é líquido à temperatura ambiente) utilizado para a etapa de lavagem intermediária e a etapa de lavagem final. Exemplos específicos do composto de hidrocarboneto aromático incluem o tolueno, xileno, etilbenzeno, e semelhantes. Exemplos específicos do composto de hidrocarboneto saturado incluem hexano, heptano, ciclo-hexano, metilciclo-hexano, e semelhantes. É preferível utilizar o composto de hidrocarboneto aromático para a etapa de lavagem intermediária, e utilizar o composto de hidrocarboneto saturado para a etapa de lavagem final.

[0094] Os componentes são utilizados em uma razão arbitrária dependendo do método de produção, durante a produção do componente de

catalisador sólido para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção. Por exemplo, o doador de elétron interno (b) é preferencialmente utilizado em uma quantidade de 0,01 a 10 moles, mais preferencialmente, de 0,01 a 1 mol, e ainda mais preferencialmente, de 0,02 a 0,6 moles, por mol do composto de magnésio (a), o composto halogenado de elemento tetravalente (c) é, preferencialmente, utilizado em uma quantidade de 0,5 a 100 moles, mais preferencialmente, 0,5 a 50 moles, e ainda mais preferencialmente, de 1 a 10 moles, por mol do composto de magnésio (a), o composto halogenado de titânio (d) é, preferencialmente, utilizado em uma quantidade de 0 a 100 moles, mais preferencialmente, de 0,5 a 100 moles, e ainda mais preferencialmente, de 0,5 a 50 moles, por mol do composto de magnésio (a), e o solvente orgânico inerte é, de preferência, utilizado em uma quantidade de 0,001 a 500 moles, mais preferencialmente, de 0,001 a 100 moles, e ainda mais preferencialmente, de 0,005 a 10 moles, por mol do composto de magnésio (a).

[0095] Um catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção é descrito abaixo.

[0096] O catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção é produzido colocando em contato o componente de catalisador sólido (α) para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção (doravante pode ser referido como “componente de catalisador sólido (α)”), um composto organolúminio (β) representado pela seguinte fórmula geral (II), e um doador de elétron externo (γ).



em que R^2 é um grupo alquila possuindo de 1 a 4 átomos de carbono, Q é um átomo de hidrogênio ou um átomo de halogênio, e p é um número real maior do que 0 e igual ou inferior a 3, desde que uma pluralidade de R^2 possa ser idêntica ou diferente, quando uma pluralidade de R^2 está

presente, e uma pluralidade de Q possa ser idêntica ou diferente, quando uma pluralidade de Q está presente.

[0097] O componente de catalisador sólido (α) utilizado para produzir o catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção é o mesmo que o descrito acima.

[0098] O composto organolumínio (β) utilizado para produzir o catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção é representado pela seguinte fórmula geral (II).



em que R^2 é um grupo alquila possuindo de 1 a 4 átomos de carbono, Q é um átomo de hidrogênio ou um átomo de halogênio, e p é um número real maior do que 0 e igual ou inferior a 3, desde que uma pluralidade de R^2 possa ser idêntica ou diferente, quando uma pluralidade de R^2 está presente, e uma pluralidade de Q possa ser idêntica ou diferente, quando uma pluralidade de Q está presente.

[0099] R^2 , no composto organolumínio (β), representado pela fórmula geral (II), é um grupo alquila possuindo de 1 a 4 átomos de carbono. Exemplos específicos do grupo alquila possuindo de 1 a 4 átomos de carbono incluem um grupo metila, um grupo etila, um grupo n-propila, um grupo isopropila, um grupo n-butila, um grupo isobutila, e semelhantes.

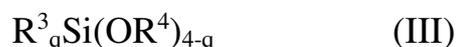
[00100] Q, no composto organolumínio (β), representado pela fórmula geral (II), é um átomo de hidrogênio ou um átomo de halogênio. Os exemplos específicos do átomo de halogênio representado por Q incluem um átomo de flúor, um átomo de cloro, um átomo de bromo e um átomo de iodo.

[00101] Exemplos específicos do composto organolumínio (β) representados pela fórmula geral (II) incluem um ou mais compostos selecionados a partir de trietilalumínio, cloreto de dietilalumínio, tri-isobutilalumínio, brometo de dietilalumínio e hidreto de dietilalumínio. Entre estes, trietilalumínio e tri-isobutilalumínio, são preferíveis.

[00102] Exemplos do doador de elétron externo (γ) utilizados para produzir o catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção incluem compostos orgânicos que incluem um átomo de oxigênio ou um átomo de nitrogênio. O doador de elétron externo (γ) pode ser um ou mais compostos selecionados a partir de álcoois, fenóis, éteres, ésteres, cetonas, haletos de ácido, aldeídos, aminas, amidas, nitrilas, isocianatos, e os compostos de organossilício. O doador de elétron externo (γ) pode ser um composto de organossilício, que inclui uma ligação Si-O-C, um composto de aminossilano, que inclui uma ligação Si-N-C, ou semelhantes.

[00103] Os exemplos específicos de um doador de elétron externo preferível (γ) incluem ésteres, tais como benzoato de etila, p-metoxibenzoato de etila, p-etoxibenzoato de etila, p-toluato de metila, p-toluato de etila, anisato de metila e anisato de etila, 1,3-diéteres, compostos de organossilício, que incluem uma ligação Si-O-C, e compostos aminossilano que incluem uma ligação Si-N-C. Entre estes, os compostos de organossilício, que incluem uma ligação Si-O-C, compostos de aminossilano, que incluem uma ligação Si-N-C, e os compostos de diéter são particularmente preferíveis.

[00104] Exemplos dos compostos de organossilício, que incluem uma ligação Si-O-C, e podem ser utilizados como o doador de elétron externo (γ) incluem um composto de organossilício representado pela fórmula geral seguinte (III).



em que R^3 é um grupo alquila possuindo de 1 a 12 átomos de carbono, um grupo vinila, um grupo alquenila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquenila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aromático possuindo de 6 a 15 átomos de carbono, ou um grupo hidrocarboneto aromático substituído possuindo de 6 a 15 átomos de carbono, desde que uma pluralidade de R^3 possa ser idêntica ou diferente,

quando uma pluralidade de R^3 está presente, R^4 é um grupo alquila possuindo de 1 a 4 átomos de carbono, um grupo vinila, um grupo alquenila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 6 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aromático possuindo de 6 a 12 átomos de carbono, ou um grupo hidrocarboneto aromático substituído possuindo de 7 a 12 átomos de carbono, desde que uma pluralidade de R^4 possa ser idêntica ou diferente quando uma pluralidade de R^4 está presente, e q é um número inteiro de 0 a 3.

[00105] Exemplos do composto de organossilício representado pela fórmula geral (III) incluem, fenilalcoxissilanos alquilalcoxissilanos, fenil(alquil)alcoxissilanos, vinilsilanos, alilsilanos, cicloalquilalcoxissilanos, cicloalquil(alquil)alcoxissilanos, e semelhantes.

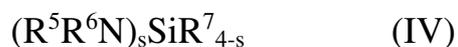
[00106] Exemplos específicos do composto de organossilício representado pela fórmula geral (III) incluem um ou mais compostos selecionados a partir de trimetilmetoxissilano, trimetilettoxissilano, tri-n-propilmetoxissilano, tri-n-propilettoxissilano, tri-n-butilmetoxissilano, triisobutilmetoxissilano, tri-t-butilmetoxissilano, tri-n-butilettoxissilano, triciclo-hexilmetoxissilano, triciclo-hexilettoxissilano, ciclo-hexildimetilmetoxissilano, ciclo-hexildietilmetoxissilano, ciclo-hexildietilettoxissilano, dimetildimetoxissilano, dimetildietoxissilano, di-n-propildimetoxissilano, diisopropildimetoxissilano, di-n-propildietoxissilano, diisopropildietoxissilano, di-n-butildimetoxissilano, diisobutildimetoxissilano, di-t-butildimetoxissilano, di-n-butildietoxissilano, n-butilmetildimetoxissilano, bis (2-etil-hexil) dimetoxissilano, bis (2-etil-hexil) dietoxissilano, dicitlopentildimetoxissilano, dicitlopentildietoxissilano, dicitlohexildimetoxissilano, dicitlohexildietoxissilano, bis (3 metilciclo-hexil) dimetoxissilano, bis-(4-metilciclo-hexil) dimetoxissilano, bis (3,5-dimetilciclohexil) dimetoxissilano, ciclo-hexilciclopentildimetoxissilano, ciclohexilciclopentildietoxissilano, ciclo-hexilciclopentildipropoxissilano, 3-

metilciclo-hexilciclopentildimetoxissilano, 4-metilciclo-hexilciclopentildimetoxissilano, 3,5-dimetilciclo-hexilciclopentildimetoxissilano, 3-metilciclo-hexilciclo-hexildimetoxissilano, 4-metilciclo-hexilciclo-hexildimetoxissilano, 3,5-dimetilciclo-hexilciclo-hexildimetoxissilano, ciclopentilmetildimetoxissilano, ciclopentilmetildietoxissilano, ciclopentiletildietoxissilano, ciclopentil (iso-propil) dimetoxissilano, ciclopentil (isobutil) dimetoxissilano, ciclo-hexilmetildimetoxissilano, ciclo-hexilmetildietoxissilano, ciclo-hexiletildimetoxissilano, ciclo-hexiletildietoxissilano, ciclo-hexil (n-propil) dimetoxissilano, ciclo-hexil (isopropil)-dimetoxissilano, ciclo-hexil (n-propil) dietoxissilano, ciclo-hexil (isobutil) dimetoxissilano, ciclo-hexil (n-butil) dietoxissilano, ciclo-hexil (n-pentil) dimetoxissilano, ciclo-hexil (n-pentil) dietoxissilano, difenildimetoxissilano, difenildietoxissilano, fenilmetildimetoxissilano, fenilmetildietoxissilano, feniletildimetoxissilano, feniletildietoxissilano, metiltrimetoxissilano, metiltriethoxissilano, etiltrimetoxissilano, etiltriethoxissilano, n-propiltrimetoxissilano, isopropiltrimetoxissilano, n-propiltriethoxissilano, isopropiltriethoxissilano, n-butiltrimetoxissilano, isobutiltrimetoxissilano, t-butiltrimetoxissilano, n-butiltriethoxissilano, 2-etilhexiltrimetoxissilano, 2-etil-hexiltriethoxissilano, ciclopentiltrimetoxissilano, ciclopentiltriethoxissilano, ciclo-hexiltrimetoxissilano, ciclo-hexiltriethoxissilano, viniltrimetoxissilano, viniltriethoxissilano, feniltrimetoxissilano, feniltriethoxissilano, tetrametoxissilano, tetraetoxissilano, tetrapropoxissilano, tetrabutoxissilano, e semelhantes.

[00107] Entre estes, um ou mais compostos selecionados a partir de di-n-propildimetoxissilano, diisopropildimetoxissilano, di-n-butildimetoxissilano, diisobutildimetoxissilano, di-t-butildimetoxissilano, di-n-butildietoxissilano, t-butiltrimetoxissilano, t-butilmetildimetoxissilano, t-butiletildimetoxissilano, diciclo-hexildimetoxissilano, diciclo-hexildietoxissilano, ciclo-hexilmetildimetoxissilano, ciclo-hexilmetildietoxissilano, ciclo-hexiletildimetoxissilano, ciclo-hexiletildietoxissilano, diciclopentildimetoxissilano,

diciclopentildietoxissilano, ciclopentilmetildimetoxissilano, ciclopentilmetildietoxissilano, ciclopentiletildietoxissilano, ciclo-hexilciclopentildimetoxissilano, ciclo-hexilciclopentildietoxissilano, 3-metilciclo-hexilciclopentildimetoxissilano, 4-metilciclo-hexilciclopentildimetoxissilano, 3,5-dimetilciclo-hexilciclopentildimetoxissilano, e semelhantes, são preferíveis.

[00108] Exemplos dos compostos de aminossilano, que incluem uma ligação Si-N-C e que podem ser utilizados como o doador de elétron externo (γ) incluem um composto aminossilano representado pela fórmula geral seguinte (IV).



em que R^5 e R^6 são um átomo de hidrogênio, um grupo alquila possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo vinila, um grupo alquenila possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo cicloalquenila possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, ou um grupo arila possuindo de 6 a 20 átomos de carbono, desde que R^5 e R^6 , que formam um grupo R^5R^6N possam ser idênticos ou diferentes, e possam ligar-se formando um anel, e uma pluralidade de grupos R^5R^6N podssa ser idêntica ou diferente quando uma pluralidade de grupos R^5R^6N está presente, R^7 é um grupo alquila possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo vinila, um grupo alquenila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo alcoxi possuindo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo viniloxi, um grupo alqueniloxi possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo cicloalquiloxi possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, um grupo arila possuindo de 6 a 12 átomos de carbono ou um grupo ariloxi possuindo de 6 a 12 átomos de carbono, desde que uma pluralidade de R^7 possa ser idêntica ou diferente quando uma pluralidade de R^7 está presente, e s é um número inteiro de 1 a 3.

[00109] Exemplos do composto de aminossilano representado pela fórmula geral (IV) incluem: (alquilamino) alcoxissilanos, alquil (alquilamino)

alcoxissilanos, cicloalquil (alquilamino) alcoxissilanos, tetraalcoxissilanos, tetraquis (alquilamino) silanos, alquiltris (alquilamino) silanos, dialquilbis (alquilamino) silanos, trialquil (alquilamino) silanos e semelhantes. Exemplos específicos do composto aminossilano representados pela fórmula geral (IV) incluem bis-etilamino) metiletilsilano, t-butilmetilbis (etilamino) silano, bis (etilamino) díciclo-hexilsilano, díciclopentilbis (etilamino) silano, bis (metilamino) (metilciclopentilamino) metilsilano, bis (ciclo-hexilamino) dimetoxissilano, bis (per-hidroisoquinolino) dimetoxissilano, bis (per-hidroquinolino) dimetoxissilano, etil (isoquinolino) dimetoxissilano, dietilaminotrimetoxissilano, dietilaminotrietoxissilano, trimetilsililtri-metoxissilano, trimetilsililtri-etoxissilano, e semelhantes. Entre estes, o t-butilmetilbis (etilamino) silano, bis (etilamino) díciclo-hexilsilano, díciclopentilbis (etilamino) silano, bis (per-hidroisoquinolino) dimetoxissilano, dietilaminotrimetoxissilano, dietilaminotrietoxissilano, e semelhantes são preferíveis. O doador de elétron externo (γ) pode ser um ou mais compostos selecionados a partir do composto de organossilício representado pela fórmula geral (III) e o composto de aminossilano representado pela fórmula geral (IV).

[00110] Exemplos dos compostos diéter que podem ser utilizados como o doador de elétron externo (γ) incluem um composto 1,3-diéter representado pela fórmula geral seguinte (V).



em que R^9 e R^{10} representam um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo alquila possuindo de 1 a 12 átomos de carbono, um grupo vinila, um grupo alquenila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquenila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aromático possuindo de 6 a 12 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aromático substituído por halogênio possuindo de 6 a 12 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aromático substituído

possuindo de 7 a 12 átomos de carbono, um grupo alquilamino possuindo de 1 a 12 átomos de carbono, ou um grupo dialquilamino possuindo de 2 a 12 átomos de carbono, desde que R⁹ e R¹⁰ possam ser idênticos ou diferentes, e possam ligar-se formando um anel, e R⁸ e R¹¹ são um grupo alquila possuindo de 1 a 12 átomos de carbono, um grupo vinila, um grupo alquenila possuindo de 3 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalquila possuindo de 3 a 6 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aromático possuindo de 6 a 12 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aromático substituído por halogênio possuindo de 6 a 12 átomos de carbono, ou um grupo hidrocarboneto aromático substituído possuindo de 7 a 12 átomos de carbono, desde que R⁸ e R¹¹ possam ser idênticos ou diferentes.

[00111] Exemplos específicos do composto 1,3-diéter representados pela fórmula geral (V) incluem 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diciclo-hexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis-(ciclo-hexilmetil)1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis-(metoximetil) fluoreno, e semelhantes. Entre estes, o 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetoxipropano, 9,9-bis-(metoximetil) fluoreno, e semelhantes, são preferíveis.

[00112] O doador de elétron externo (γ) utilizado para produzir o catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção pode ser um ou mais compostos selecionados a partir do composto de organossilício representado pela fórmula geral (III), o composto de silano representado pela fórmula geral (IV) e o composto diéter representado pela fórmula geral (V).

[00113] O componente de catalisador sólido (α), o composto organolumínio (β), e o doador de elétron externo (γ) podem ser utilizados para produzir o catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção em uma razão arbitrária, desde que os efeitos vantajosos da invenção possam ser alcançados. O composto organolumínio

(β) é preferencialmente utilizado em uma quantidade de 1 a 2000 moles, e mais preferencialmente, 50 a 1000 moles, por mol dos átomos de titânio estão incluídos no componente de catalisador sólido (α). O doador de elétron externo (γ) é, preferencialmente, utilizado em uma quantidade de 0,002 a 10 moles, mais preferencialmente, 0,01 a 2 moles, e ainda mais preferencialmente, 0,01 a 0,5 moles, por mol do composto organolumínio (β).

[00114] O catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção pode ser produzido colocando em contato o componente de catalisador sólido (α), o composto organolumínio (β), e o doador de elétron externo (γ) uns com os outros utilizando um método conhecido.

[00115] Os componentes podem ser colocados em contato uns com os outros em uma ordem arbitrária. Por exemplo, os componentes podem ser colocados em contato uns com os outros em quaisquer das ordens mostradas abaixo.

(I) componente de catalisador sólido (α) \rightarrow doador de elétron externo (γ) \rightarrow composto organolumínio (β)

(II) composto organolumínio (β) \rightarrow doador de elétron externo (γ) \rightarrow componente de catalisador sólido (α)

(III) doador de elétron externo (γ) \rightarrow componente de catalisador sólido (α) \rightarrow composto organolumínio (β)

(IV) doador de elétron externo (γ) \rightarrow composto organolumínio (β) \rightarrow componente de catalisador sólido (α)

[00116] Note-se-se que o símbolo “ \rightarrow ” nos exemplos de ordem de contato (I) a (IV) indica a ordem de contato. Por exemplo, o “componente de catalisador sólido (α) \rightarrow doador de elétron externo (γ)” significa que o componente de catalisador sólido (α) e o doador de elétron externo (γ) são colocados em contato uns com os outros, por esta ordem.

[00117] As modalidades da invenção podem, assim, proporcionar um catalisador para polimerização de olefina ambientalmente correto que exhibe uma elevada atividade de hidrogênio e elevada atividade de polimerização, possa produzir um polímero que exhibe uma elevada MFR e elevada estereoregularidade e com um rendimento elevado utilizando uma pequena quantidade de hidrogênio, e exhibe uma elevada atividade de copolimerização e excelentes propriedades de copolimerização (por exemplo, razão de bloco).

[00118] Um método para produzir um polímero de olefina de acordo com uma modalidade da invenção é descrito abaixo.

[00119] O método para a produção de um polímero de olefina de acordo com uma modalidade da invenção inclui a polimerização de uma olefina na presença do catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção.

[00120] Os detalhes do catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção foram descritos acima.

[00121] A reação de polimerização implementada pelo método para a produção de um polímero de olefina de acordo com uma modalidade da invenção pode ser de uma homopolimerização de uma olefina específica, ou pode ser copolimerização de uma olefina específica e de uma olefina diferente de propileno.

[00122] Exemplos de olefina que é polimerizada pelo método para a produção de um polímero de olefina de acordo com uma modalidade da invenção incluem etileno, propileno, 1-butenos, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-butenos, vinilciclo-hexano, e semelhantes. Estas olefinas podem ser polimerizadas sozinhas ou em combinação. Entre estes, etileno, propileno e 1-butenos, são preferíveis, e propileno é particularmente preferível.

[00123] Quando o método para a produção de um polímero de olefina de acordo com uma modalidade da invenção é usado para copolimerizar propileno e uma olefina diferente de propileno, a olefina que é copolimerizada

com propileno pode ser uma ou mais olefinas selecionadas a partir de etileno, 1-buteno, 1 - penteno, 4-metil-1-penteno, vinilciclo-hexano, e semelhantes. Entre estes, etileno e 1-buteno são preferíveis.

[00124] Quando a copolimerização de propileno e de uma olefina diferente de propileno, propileno e a olefina diferente de propileno podem ser copolimerizados em uma única etapa na presença do catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção (copolimerização aleatória), ou o propileno pode ser polimerizado no primeiro estágio na presença do catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção, e o polipropileno resultante e a olefina diferente de propileno podem ser copolimerizados no segundo estágio (copolimerização em bloco).

[00125] Por exemplo, propileno e etileno podem ser copolimerizados em um único estágio na presença do catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção (copolimerização aleatória) para produzir um copolímero aleatório de propileno-etileno em que o teor de unidades estruturais derivadas de etileno é de 0,1 a 7,0% em massa, ou propileno pode ser polimerizado no primeiro estágio (primeiro tanque de polimerização) (estágio de homopolimerização), e o polipropileno resultante e de etileno pode ser copolimerizado, na segunda fase (segundo tanque de polimerização), para produzir um copolímero em bloco de propileno-etileno em que o teor de unidades estruturais derivadas de etileno é de 1 a 50% em massa.

[00126] Uma vez que o método para a produção de um polímero de olefina de acordo com uma modalidade da invenção utiliza o catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção, é possível assegurar uma elevada atividade de hidrogênio e elevada atividade de polimerização, produzir um polímero que exhibe uma elevada MFR e elevada estereoregularidade com um rendimento elevado utilizando uma pequena

quantidade de hidrogênio, e garantir uma elevada atividade de copolimerização e excelentes propriedades de copolimerização (por exemplo, razão de bloco).

[00127] Polimerização usando o catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção pode ser efetuada na presença ou ausência de um solvente orgânico. Um monômero de olefina (por exemplo, propileno), submetido à polimerização utilizando o catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção pode ser utilizado em um estado gasoso ou um estado líquido. A temperatura de polimerização é, de preferência, 200°C ou menos, e mais preferencialmente, 100°C ou menos. A pressão de polimerização é, preferencialmente, de 10 MPa ou menos, e mais preferencialmente, de 5 MPa ou menos. Um método de polimerização contínuo ou um processo de polimerização em batelada podem ser utilizados. A reação de polimerização pode ser efetuada em um único estágio, ou pode ser efetuada em dois ou mais estágios.

[00128] Durante a polimerização de uma olefina utilizando o catalisador para polimerização de olefina de acordo com uma modalidade da invenção (doravante pode ser referida como “polimerização principal”), é preferível efetuar polimerização preliminar antes da polimerização principal, a fim de melhorar a atividade catalítica, a estereoregularidade e as propriedades das partículas do polímero resultante, e semelhantes. A olefina submetida à polimerização principal, ou um monômero como o estireno pode ser utilizado para a polimerização preliminar. As condições da polimerização preliminar podem ser as mesmas que as condições de polimerização acima.

[00129] Mais especificamente, o componente de catalisador sólido (α), o composto organolúminio (β), e o doador de elétron externo (γ) (opcional) são colocados em contato uns com os outros na presença de uma olefina a polimerizar preliminarmente um polímero em uma quantidade de 0,1 a 100 g por grama de componente de catalisador sólido (α), e o composto

organolumínio (β) e o doador de elétron externo (γ) são opcionalmente colocados em contato com a mistura.

[00130] Os componentes e os monômeros podem ser colocados em contato uns com os outros em uma ordem arbitrária ao efetuar a polimerização preliminar. Por exemplo, o composto organolumínio (β) é adicionado a um sistema de polimerização preliminar que contém uma atmosfera de gás inerte ou uma atmosfera de gás de olefinas. O componente de catalisador sólido (α) é, então, adicionado ao sistema de polimerização preliminar (isto é, o componente de catalisador sólido (α) é colocado em contato com o composto organolumínio (β)), e uma olefina (por exemplo, propilenol) e / ou uma ou mais outras olefinas são colocadas em contato com a mistura.

[00131] Alternativamente, o composto organolumínio (β) é adicionado a um sistema de polimerização preliminar que contém uma atmosfera de gás inerte ou uma atmosfera de gás de olefinas, e o doador de elétron externo (γ) é adicionado ao sistema de polimerização preliminar (isto é, o doador de elétron externo (γ) é colocado em contato com o composto organolumínio (β)). O componente de catalisador sólido (α) é, então, adicionado ao sistema de polimerização preliminar (isto é, o componente de catalisador sólido (α) é colocado em contato com a mistura), e uma olefina (por exemplo, propileno) e / ou uma ou mais outras olefinas são colocadas em contato com a mistura.

[00132] As modalidades da invenção podem, assim, proporcionar um método para a produção de um polímero de olefina, que garante uma elevada atividade de hidrogênio e elevada atividade de polimerização, e pode produzir um polímero que exibe uma elevada MFR e elevada estereoregularidade em um rendimento elevado utilizando uma pequena quantidade de hidrogênio através da polimerização de um olefina na presença do catalisador para polimerização de olefina produzido colocando em contato o componente de catalisador sólido (α), o composto organolumínio (β), e o doador de elétron

externo (γ) uns com os outros.

EXEMPLOS

[00133] A invenção é adicionalmente descrita abaixo por meio de exemplos e exemplos comparativos. Note-se que a invenção não está limitada aos exemplos seguintes.

Exemplo 1

(1) Produção de componente de catalisador sólido

[00134] Um balão de fundo redondo de 500 ml equipado com um agitador, do qual a atmosfera interna foi suficientemente substituída por gás nitrogênio, foi carregado com 10 g de dietoximagnésio e 80 ml de tolueno para preparar uma suspensão. Após a adição de 20 ml de tetracloreto de titânio à suspensão, a mistura foi aquecida. 3,10 ml de diisobutilmalonato de dimetila foram adicionados à mistura quando a temperatura da mistura alcançou 80°C, e a mistura foi aquecida a 110°C. A mistura foi reagida durante 1 hora com agitação, mantendo a temperatura da mistura a 110°C. A mistura foi, então, lavada três vezes com 100 ml de tolueno (90°C). Após a adição de 20 ml de tetracloreto de titânio e 80 ml de tolueno, a mistura foi aquecida a 110°C, e reagida durante 1 hora com agitação. A mistura foi, em seguida, lavada sete vezes com 100 ml de n-heptano (40°C) para se obter um componente de catalisador sólido. O teor de titânio no componente de catalisador sólido foi medido depois de submeter-se o componente de catalisador sólido à separação sólido-líquido, e verificou-se ser de 3,6% em massa.

(2) Produção de catalisador para polimerização

[00135] Uma autoclave (volume interno: 2,0 l), equipada com um agitador, do qual a atmosfera interna tinha sido completamente substituída por gás nitrogênio, foi carregada com 1,32 mmol de trietilalumínio, 0,13 mmol de ciclo-hexilmetildimetoxissilano e o componente de catalisador sólido obtido em (1) (0,0026 mmol com base na quantidade de átomos de titânio) para se

obter um catalisador para polimerização.

(3) Polimerização de propileno liquefeito

[00136] Uma autoclave equipada com um agitador e carregada com o catalisador para polimerização foi carregada com 2,0 litros de hidrogênio gasoso e 1,4 litros de propileno liquefeito. O propileno liquefeito foi submetido à polimerização preliminar a 20°C durante 5 minutos, aquecido, e polimerizado a 70°C durante 1 hora para se obter um polímero (polipropileno).

[00137] A Tabela 1 mostra a atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero.

[00138] A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero foram medidas como descrito abaixo.

[00139] Atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido (g-PP / (g-cat • h))

(Massa (g) de polímero / massa (g) de componente de catalisador sólido) / 1 (h)

Teor solúvel em xileno (XS) (% em massa) em polímero

[00140] Medição do componente solúvel em xileno: Um balão equipado com um agitador foi carregado com 4,0 g do polímero e 200 ml de p-xileno. A temperatura exterior foi aumentada para ser igual ou superior ao ponto de ebulição (cerca de 150°C) de xileno, e o polímero foi dissolvido em 2 horas, mantendo o p-xileno contido no frasco, a uma temperatura (137 a 138°C) menor do que o ponto de ebulição. A solução foi, então, resfriada até 23°C, e um componente insolúvel e um componente solúvel foram separados por filtração. Uma solução do componente solúvel foi coletada, e p-xileno foi evaporado por aquecimento e secagem sob pressão reduzida. A massa do resíduo (componente solúvel em xileno) foi calculada como um valor (% em

massa) em relação à massa do polímero (polipropileno), e tomada como o teor solúvel em xileno (XS).

Taxa de fluxo em fusão (MFR) de polímero

[00141] A taxa de fluxo em fusão (MFR) (índice de fluxo de fundido) do polímero foi medida em conformidade com a norma ASTM D 1238 (JIS K 7210).

Exemplo 2

[00142] Um balão de fundo redondo de 200 ml equipado com um agitador, do qual a atmosfera interna foi suficientemente substituída por gás nitrogênio, foi carregado com 20 g de dietoximagnésio e 100 ml de tolueno, e dietoximagnésio foi suspenso em tolueno. Após a adição de 3,00 ml de diisobutilmalonato de dimetila, a mistura foi mantida a 10°C para se obter uma suspensão. Um balão de fundo redondo de 500 ml equipado com um agitador, do qual a atmosfera interna foi suficientemente substituída por gás nitrogênio, foi carregado com 40 ml de tetracloreto de titânio e 60 ml de tolueno, e a mistura foi mantida a 10°C. A suspensão foi, então, adicionada à mistura. Em seguida, a mistura foi aquecida de 10°C a 90°C durante 80 minutos e 3,50 ml de diisobutilmalonato de dimetila foi adicionado à mistura quando a temperatura da mistura alcançou 90°C. A mistura foi reagida a 90°C durante 2 horas com agitação.

[00143] Depois de se completar a reação, o produto sólido resultante foi lavado quatro vezes com 200 ml de tolueno (90°C). Após a adição de 60 ml de tetracloreto de titânio e 140 ml de tolueno, a mistura foi aquecida até 112°C, e reagida durante 2 horas com agitação. Após a conclusão da reação, a mistura foi lavada dez vezes com 200 ml de n-heptano (40°C) para se obter um componente de catalisador sólido. O teor de titânio no componente de catalisador sólido foi medido depois de submeter-se o componente de catalisador sólido à separação sólido-líquido, e verificou-se ser de 3,4% em massa.

[00144] Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante. A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo 3

[00145] Um componente de catalisador sólido foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que 4,50 ml de diisobutilmalonato de dimetila foram usados, em vez de 3,10 ml de diisobutilmalonato de dimetila. Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante. O teor de titânio no componente de catalisador sólido foi de 2,9% em massa.

[00146] A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo 4

[00147] Um componente de catalisador sólido foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que 2,78 ml de diisopropilmalonato de dimetila foram usados em vez de 3,12 ml de diisobutilmalonato de dimetila. Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante. O teor de

titânio no componente de catalisador sólido foi de 3,4% em massa.

[00148] A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo 5

[00149] Um componente de catalisador sólido foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que 2,76 ml de di-n-propilmalonato de dimetila foram usados em vez de 3,12 ml de diisobutilmalonato de dimetila. Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante. O teor de titânio no componente de catalisador sólido foi de 3,3% em massa.

[00150] A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo 6

[00151] Um componente de catalisador sólido foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que 3,12 ml de di-n-butilmalonato de dimetila foram usados em vez de 3,12 ml de diisobutilmalonato de dimetila. Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante. O teor de titânio no componente de catalisador sólido foi de 3,3% em massa.

[00152] A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do

polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo 7

[00153] Um componente de catalisador sólido foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que 3,50 ml de dineopentilmalonato de dimetila foram usados em vez de 3,12 ml de diisobutilmalonato de dimetila. Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante. O teor de titânio no componente de catalisador sólido foi de 3,3% em massa.

[00154] A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo 8

[00155] Um componente de catalisador sólido foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que 4,35 ml de bis (3-cloro-n-propil) malonato de dimetila foram usados em vez de 3,12 ml de diisobutilmalonato de dimetila. Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante. O teor de titânio no componente de catalisador sólido foi de 3,1% em massa.

[00156] A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo 9

[00157] Um componente de catalisador sólido foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que 3,70 ml de dibromomalonato de dimetila foi usado em vez de 3,12 ml de diisobutilmalonato de dimetila. Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante. O teor de titânio no componente de catalisador sólido foi de 2,5% em massa.

[00158] A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo 10

[00159] Um componente de catalisador sólido foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que 0,13 mmol de dicitlopentildimetoxissilano foi utilizado em vez de 0,13 mmol de ciclohexilmetildimetoxissilano. Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante.

[00160] A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo 11

[00161] Um componente de catalisador sólido foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que 0,13 mmol de

diisopropildimetoxissilano foi usado em vez de 0,13 mmol de ciclo-hexilmetildimetoxissilano. Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante.

[00162] A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo 12

[00163] Um componente de catalisador sólido foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que 0,13 mmol de dietilaminotrietoissilano foi usado em vez de 0,13 mmol de ciclo-hexilmetildimetoxissilano. Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante.

[00164] A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo 13

[00165] Um componente de catalisador sólido foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que 0,13 mmol de dicitlopentilbis (etilamino) silano foi utilizado em vez de 0,13 mmol de ciclo-hexilmetildimetoxissilano. Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma

que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante.

[00166] A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo 14

[00167] Um balão de fundo redondo de 500 ml equipado com um agitador, do qual a atmosfera interna foi suficientemente substituída por gás nitrogênio, foi carregado com 120 ml de n-heptano. Após a adição de 15 g de cloreto de magnésio anidro e 106 ml de tetrabutóxido de titânio, a mistura foi reagida a 90°C durante 1,5 horas para se obter uma solução homogênea. A solução foi então resfriada a 40°C. Após a adição de 24 ml de hidrogênio polissiloxano de metila (viscosidade: 20 cSt), mantendo a solução a 40°C, a mistura foi submetida a uma reação de precipitação durante 5 horas. Um produto sólido assim precipitado foi suficientemente lavado com n-heptano.

[00168] Um balão de fundo redondo de 500 ml equipado com um agitador, do qual a atmosfera interna foi suficientemente substituída por gás nitrogênio, foi carregado com 40 g do produto sólido, e n-heptano foi adicionado ao frasco de modo a que a concentração do produto sólido foi de 200 mg /ml. Após a adição de 12 ml de SiCl_4 , a mistura foi reagida a 90°C durante 3 horas. O produto da reação foi suficientemente lavado com n-heptano, e n-heptano foi adicionado ao balão de modo a que a concentração do produto da reação foi de 100 mg /ml. Após a adição de 4,68 ml de diisobutilmalonato de dimetila, a mistura foi reagida a 70°C durante 1 hora. O produto da reação foi suficientemente lavado com n-heptano, seguido pela adição de 100 ml de n-heptano. Após a adição de 20 ml de TiCl_4 , a mistura foi reagida a 95°C durante 3 horas. Depois de se completar a reação, o líquido sobrenadante foi removido. Após a adição de 20 ml de TiCl_4 , a mistura foi

reagida a 100°C durante 2 horas. O produto da reação foi suficientemente lavado com n-heptano, e o produto sólido resultante foi seco sob pressão reduzida para se obter um componente de catalisador sólido em pó. O teor de titânio no componente de catalisador sólido foi de 3,5% em massa.

[00169] Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante. A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo 15

(1) Produção de componente de catalisador sólido

[00170] Um balão de fundo redondo de 500 ml equipado com um agitador, do qual a atmosfera interna foi suficientemente substituída por gás nitrogênio, foi carregado com 20 g de dietoximagnésio, 100 ml de tolueno, e 3,00 ml de diisobutilmalonato de dimetila para preparar uma suspensão. A suspensão foi adicionada ao longo de 1 hora a um balão de 500 ml de fundo redondo equipado com um agitador que tinha sido carregado com uma mistura de 40 ml de tetracloreto de titânio e 60 ml de tolueno. A mistura foi resfriada a -10°C, e mantida durante 1 hora. Em seguida, a mistura foi aquecida de -10°C até 100°C durante 100 minutos, e 3,50 ml de diisobutilmalonato de dimetila foram adicionados à mistura quando a temperatura da mistura alcançou 90°C. A mistura foi aquecida a 112°C, e reagida durante 2 horas com agitação.

[00171] Depois de se completar a reação, o produto sólido resultante foi lavado quatro vezes com 200 ml de tolueno (90°C). Após a adição de 60 ml de tetracloreto de titânio e 140 ml de tolueno, a mistura foi aquecida a

112°C, e reagida durante 2 horas com agitação. Após a conclusão da reação, a mistura foi lavada dez vezes com 200 ml de n-heptano (40°C) para se obter um componente de catalisador sólido. O teor de titânio no componente de catalisador sólido foi medido depois de submeter-se o componente de catalisador sólido para a separação sólido-líquido, e verificou-se ser de 3,1% em massa.

(2) Produção de catalisador para polimerização

[00172] Uma autoclave (volume interno: 2,0 l), equipada com um agitador, uma das quais a atmosfera interna tinha sido completamente substituída por gás nitrogênio, foi carregada com 2,4 mmol de trietilalumínio, 0,24 mmol de dicitlopentildimetoxissilano e o componente catalítico sólido obtido em (1) (0,003 mmol com base na quantidade de átomos de titânio) para se obter um catalisador para polimerização.

(3) Polimerização

[00173] (i) uma autoclave equipada com um agitador e carregada com o catalisador para polimerização foi carregada com propileno liquefeito (15 mol) e gás hidrogênio (pressão parcial: 0,20 MPa). O propileno liquefeito foi submetido à polimerização preliminar a 20°C durante 5 minutos, aquecido e submetido à polimerização de primeiro estágio (estágio de homopolimerização) a 70°C durante 75 minutos para se obter homopolipropileno (homo-PP). Após a conclusão da polimerização de primeiro estágio, os monômeros que não reagiram foram descarregados da autoclave, e a pressão no interior da autoclave voltou à pressão normal.

[00174] Depois de substituir a atmosfera no interior da autoclave com nitrogênio, mediu-se a massa da autoclave. A massa da tara da autoclave foi subtraída da massa medida para calcular a quantidade de homo-PP produzida, e a atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido foi medida da mesma forma que no Exemplo 1. O teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero também foram medidos da mesma forma

que no Exemplo 1.

[00175] (II) A mistura contendo homo-PP e catalisador para polimerização foi agitada e aquecida, e etileno gasoso e propileno gasoso foram adicionados à autoclave, de modo que a razão de pressão parcial era de 1:1. Em seguida, a polimerização de segundo estágio (copolimerização) foi efetuada em 70°C por 1 hora, durante o fornecimento contínuo de propileno gasoso, etileno gasoso e gás hidrogênio à autoclave em razão da taxa de fornecimento de gás (etileno gasoso/propileno gasoso/gás hidrogênio) de 2,0 / 2,0 / 0,086 NL / min (razão molar: 1,0 / 1,0 / 0,043), de modo que a pressão total foi de 1,2 MPa.

[00176] Depois de se completar a polimerização, o fornecimento do propileno gasoso, etileno gasoso e gás hidrogênio foi interrompido, os monômeros que não reagiram foram descarregados da autoclave, e a pressão no interior da autoclave voltou à pressão normal. Depois de substituir a atmosfera dentro da autoclave com nitrogênio, a massa da autoclave foi medida, e a massa do copolímero produzido foi medida. A Tabela 2 mostra os resultados da medição da atividade catalítica da polimerização, a MFR, a estereoregularidade, a atividade de copolimerização, e a razão de bloco ao produzir homo-PP.

[00177] Note-se que a atividade de polimerização catalítica ao produzir homo-PP, a estereoregularidade (teor solúvel em xileno (XS) (% em massa)) de homo-PP, a MFR de homo-PP, a atividade de copolimerização de bloco de etileno-propileno, durante a produção de copolímero em bloco de etileno-propileno, e a razão de bloco do copolímero resultante foram medidas, tal como descrito abaixo.

Atividade de polimerização catalítica ao produzir homo-PP

[00178] A atividade de polimerização catalítica (atividade de polimerização no estágio de homopolimerização) ao produzir homo-PP foi calculada utilizando a seguinte expressão.

[00179] Atividade de polimerização catalítica (g-PP / (g-cat • h)) ao produzir homo-PP = (massa (g) de homo-PP produzido/massa (g) de componente de catalisador sólido) / 1,25 (h)

[00180] A massa (g) de homo-PP produzido foi calculada subtraindo-se a massa (g) da autoclave da massa (g) da autoclave depois de os monômeros não reagidos terem sido removidos após a conclusão da polimerização de homo-PP.

[00181] Na Tabela 2, o item “atividade de polimerização de primeiro estágio (estágio de homopolimerização)” indica a atividade de polimerização catalítica calculada.

Estereoregularidade (teor solúvel em xileno (XS) (% em massa)) de homo-PP

[00182] A estereoregularidade (teor solúvel em xileno (XS) (% em massa)) de homo-PP foi medida da mesma forma que no Exemplo 1, exceto em que o homo-PP removido da autoclave foi utilizado como a amostra de medição.

MFR de homo-PP

[00183] A MFR do homo-PP foi medida de acordo com ASTM D 1238.

[00184] Atividade de copolimerização em bloco de etileno-propileno durante a produção de copolímero em bloco de etileno-propileno, e razão de bloco de copolímero resultante

[00185] A atividade de copolimerização em bloco de etileno-propileno, quando a produção de copolímero em bloco de etileno-propileno, e a razão de bloco do copolímero resultante foram calculados usando as seguintes expressões.

[00186] Atividade de copolimerização (g-ICP / (g-cat • h)) = ((I (g) - G (g)) / massa (g) de componente de catalisador sólido) / 1,0 (h)

Razão de Bloco (% em massa) = {(I (g) - G (g)) / (I (g) - F

(g))} x 100

[00187] Note-se que I é a massa (g) da autoclave após conclusão da copolimerização, L é a massa (g) da autoclave depois de os monômeros não reagidos terem sido removidos após a conclusão da polimerização de homo-PP, e F é a massa (g) da autoclave.

Exemplo Comparativo 1

[00188] Um componente de catalisador sólido foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que 3,90 ml de diisobutilmalonato de dietila foram usados em vez de 3,12 ml de diisobutilmalonato de dimetila. Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante. O teor de titânio no componente de catalisador sólido foi de 4,1% em massa.

[00189] A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo Comparativo 2

[00190] Um componente de catalisador sólido foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que 2,60 ml de metilisobutilmalonato de dimetila foram usados em vez de 3,12 ml de diisobutilmalonato de dimetila. Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante. O teor de titânio no componente de catalisador sólido foi de 3,2% em massa.

[00191] A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do

polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo Comparativo 3

[00192] Um componente de catalisador sólido foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que 3,12 ml de n-butilisobutilmalonato de dimetila foram usados em vez de 3,12 ml de diisobutilmalonato de dimetila. Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 1, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante. O teor de titânio no componente de catalisador sólido foi de 3,2% em massa.

[00193] A atividade de polimerização por grama de componente de catalisador sólido, o teor solúvel em xileno (XS) no polímero e a MFR do polímero foram medidos da mesma forma que no Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Exemplo Comparativo 4

[00194] Um componente de catalisador sólido foi produzido da mesma forma que no Exemplo 15, exceto que 2,60 ml de metilisobutilmalonato de dimetila foram usados em vez de 3,12 ml de diisobutilmalonato de dimetila. Um catalisador para polimerização foi produzido da mesma forma que no Exemplo 15, exceto que foi utilizado o componente de catalisador sólido resultante, e a polimerização foi efetuada da mesma forma que no Exemplo 15, exceto que foi usado o catalisador para polimerização resultante. O teor de titânio no componente de catalisador sólido foi de 3,0% em massa.

[00195] A atividade de polimerização catalítica (atividade de polimerização no estágio homopolimerização) ao produzir homo-PP, a estereoregularidade (teor solúvel em xileno (XS) (% em massa)) de homo-PP, a MFR de homo-PP, a atividade de copolimerização em bloco de etileno-propileno quando se produz o copolímero em bloco de etileno-propileno, e a

razão de bloco do copolímero resultante foram medidos da mesma forma que no Exemplo 15. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

TABELA 1

	Atividade de polimerização (g-PP/(g-cat·h))	XS (% em massa)	MFR (g/10 min)
Exemplo 1	45.200	2,5	80
Exemplo 2	46.400	2,3	66
Exemplo 3	42.600	2,3	60
Exemplo 4	39.300	2,8	85
Exemplo 5	46.800	2,6	45
Exemplo 6	48.500	2,5	51
Exemplo 7	49.000	2,4	58
Exemplo 8	40.100	2,8	88
Exemplo 9	43.000	3,1	90
Exemplo 10	53.200	1,7	30
Exemplo 11	51.500	1,9	50
Exemplo 12	40.900	2,5	180
Exemplo 13	42.800	2,6	210
Exemplo 14	46.400	2,6	86
Exemplo Comparativo 1	56.900	3,0	16
Exemplo Comparativo 2	39.700	3,5	25
Exemplo Comparativo 3	37.200	3,1	34

TABELA 2

	Atividade de polimerização no primeiro estágio (estágio de homopolimerização) (g-PP/(g-cat·h))	XS (% em massa)	MFR (g/10 min)	Atividade de Copolimerização (g-ICP/(g-cat·h))	Razão de Bloco (% em massa)
Exemplo 15	51.600	1,4	60	16.000	24
Exemplo	42.100	2,5	28	10.100	19

Comparativo 4					
---------------	--	--	--	--	--

[00196] Como é evidente a partir dos resultados mostrados na Tabela 1, foi confirmado que os catalisadores para polimerização que contêm, respectivamente, os componentes catalisadores sólidos obtidos nos Exemplos 1 a 14 exibiram uma elevada atividade de hidrogênio e elevada atividade de polimerização, poderiam produzir um polímero que exibe uma elevada MFR e elevada estereoregularidade em alto rendimento utilizando uma pequena quantidade de hidrogênio, e eram ecologicamente corretos.

[00197] Como é evidente a partir dos resultados mostrados na Tabela 2, foi confirmado que o catalisador para polimerização que contém o componente de catalisador sólido obtido no Exemplo 15 poderia produzir um copolímero em bloco de etileno-propileno (ICP) apresentando uma elevada estereoregularidade e uma elevada MFR assegurando simultaneamente uma excelente atividade de copolimerização e excelentes propriedades de copolimerização.

[00198] Em contraste, quando se utiliza os catalisadores de polimerização, contendo respectivamente, os componentes catalisadores sólidos obtidos nos Exemplos Comparativos 1 a 3, uma diminuição na MFR ocorreu devido a uma baixa atividade de hidrogênio (Exemplos Comparativos 1 a 3) e/ou uma diminuição na estereoregularidade e na atividade de polimerização ocorreu (Exemplos comparativos 2 e 3). Ao utilizar o catalisador para polimerização que contém o componente catalítico sólido obtido no Exemplo Comparativo 4, a estereoregularidade, uma MFR, a atividade de copolimerização, uma razão de bloco, e semelhantes necessários para o copolímero em bloco de etileno-propileno (ICP) deterioraram.

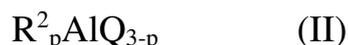
APLICABILIDADE INDUSTRIAL

[00199] As modalidades da invenção, assim, proporcionam um componente de catalisador sólido ambientalmente correto para a polimerização de olefina, e um catalisador para polimerização de olefina que

apresenta elevada atividade de hidrogênio e elevada atividade de polimerização, pode produzir um polímero que exibe uma elevada MFR e elevada estereoregularidade em um rendimento elevado utilizando uma pequena quantidade de hidrogênio, e apresenta uma elevada atividade de copolimerização e excelentes propriedades de copolimerização (por exemplo, razão de bloco), e também proporcionam um método para produzir um polímero de olefina que utiliza o catalisador para polimerização de olefina.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador para polimerização de olefina, caracterizado pelo fato de ser produzido colocando um componente de catalisador sólido (α) para polimerização de olefina, um composto organolúminio (β) representado por uma fórmula geral (II) e um doador de elétron externo (γ) em contato uns com os outros,



em que R^2 é um grupo alquila possuindo de 1 a 4 átomos de carbono, Q é um átomo de hidrogênio ou um átomo de halogênio, e p é um número real que é maior do que 0 e igual a ou menor do que 3, desde que uma pluralidade de R^2 possa ser idêntica ou diferente, quando uma pluralidade de R^2 está presente, e uma pluralidade de Q possa ser idêntica ou diferente, quando uma pluralidade de Q está presente,

o componente de catalisador sólido (α) sendo produzido colocando um composto de magnésio (a), um doador de elétron interno (b) representado por uma fórmula geral (I) e um composto halogenado de elemento tetravalente (c) em contato uns com os outros em um solvente orgânico inerte,



em que R^1 é selecionado a partir de um grupo isobutila, e o doador de elétron externo (γ) sendo um ou mais compostos selecionados a partir de diisopropildimetoxissilano e dicitlopentildimetoxissilano.

2. Catalisador para polimerização de olefina, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto de magnésio (a) é um dialcoximagnésio.

3. Catalisador para polimerização de olefina, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o composto halogenado de elemento tetravalente (c) é o tetracloreto de titânio.

4. Método para produzir um polímero de olefina, caracterizado pelo fato de que compreende a polimerização de uma olefina na presença do catalisador para polimerização de olefina como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 3.

5. Método para produzir um polímero de olefina, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o polímero de olefina é um copolímero de propileno e uma olefina diferente de propileno.

6. Método para produzir um polímero de olefina, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a olefina é propileno e etileno, e submetida a copolimerização aleatória em um único estágio ou submetida a copolimerização em bloco, em que o propileno é polimerizado em um primeiro estágio na presença do catalisador para polimerização de olefina como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, e o polipropileno resultante e etileno são polimerizados no segundo estágio.