

77.415



MEMÓRIA DESCRITIVA DO INVENTO

para

"PROCESSO PARA A TRANSFORMAÇÃO DIRECTA DUMA REACÇÃO
DE POLIMERIZAÇÃO CONTÍNUA DE OLEVINAS CATA-
LISADA POR CATALISADOR DO TIPO ZIEGLER NUMA
REACÇÃO CATALISADA POR CATALISADORES
À BASE DE CRÓMIO"

que apresenta

UNION CARBIDE CORPORATION, norte-americana,
(Estado de Nova Iorque), industrial, com
sede em Old Ridgebury Road, Danbury,
Estado de Connecticut 06817, Estados Uni-
dos da América

RESUMO

A presente invenção refere-se a um processo para a transformação directa duma reacção de polimerização contínua de olefinas catalisada por catalisador do tipo de Ziegler numa reacção catalisada por catalisador à base de crómio, sem necessidade de esvaziar e voltar a carregar o reactor de polimerização, consistindo em se adicionar ao reactor que contém o catalisador do tipo Ziegler um composto contendo hidroxilo para interactuar com esse catalisador, antes de se introduzir no reactor o catalisador à base de crómio.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para a transformação directa de uma reacção de polimerização catalisada por um catalisador do tipo de Ziegler numa reacção catalisada por um catalisador à base de crómio.



ENQUADRAMENTO GERAL DA INVENÇÃO

De tempos a tempos, durante a produção de polímeros de olefinas num reactor comercial, é necessário passar de um tipo de sistema de catalisador que produz polímeros que têm certas propriedades e características para outro sistema de catalisador capaz de produzir polímeros com propriedades e características ligeiramente diferentes. Quando se passa de um catalisador do tipo de Ziegler para um catalisador à base de crómio, verificou-se que os componentes do catalisador do tipo de Ziegler actuam como veneno para o catalisador à base de crómio e que o catalisador à base de crómio é ineficaz na promoção da polimerização se for introduzido directamente no reactor de polimerização na presença do catalisador do tipo de Ziegler. Isto acontece mesmo quando se emprega um grande excesso de catalisador à base de crómio em relação à quantidade necessária para promover a polimerização.

Como a passagem directa do uso de um catalisador do tipo de Ziegler para um catalisador à base de crómio se verificou não ter êxito, essa mudança de catalisador só tem sido possível de efectuar interrompendo completamente a reacção, esvaziando o reactor para o desembaraçar do sistema de catalisador original e, em seguida, recomeçando a polimerização com o novo sistema de catalisador. Além disso, antes de se reiniciar a polimerização com o novo catalisador, o reactor recarregado terá primeiramente de ser purgado para se atingirem baixos níveis de oxigénio e de água, tem de se empregar removedores químicos para remover outros venenos do catalisador e tem de se suportar prolongados períodos de indução depois desse catalisador ter sido introduzido no reactor, antes de a polimerização poder recomçar de novo. Por consequência, essas mudanças de catalisador eram demoradas e dispendiosas, sendo necessário geralmente cerca de 4 dias ou mais de paragem do reactor em funcionamento comercial antes de a polimerização poder ser reiniciada com o novo catalisador.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com a presente invenção, proporciona-se um processo de acordo com o qual uma reacção de polimerização



contínua de olefinas catalisada com um catalisador do tipo de Ziegler pode ser transformada directamente numa reacção de polimerização catalisada por um catalisador à base de crómio sem a necessidade de se despejar e recarregar o reactor de polimerização e em períodos de tempo substancialmente mais curtos do que os necessários anteriormente, mediante adição de um composto contendo grupos hidroxilo apropriado, no reactor que contém o catalisador de Ziegler para interactuar com esse catalisador por meios físicos ou químicos antes de o catalisador à base de crómio ser introduzido no reactor.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

O desenho representa um sistema de reactor em leito fluído que pode ser usado para polimerizar olefinas.

DESCRIÇÃO DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

A passagem de uma polimerização catalisada por um catalisador do tipo de Ziegler para uma polimerização catalisada por um catalisador à base de crómio efectua-se interrompendo a introdução para dentro do reactor dos componentes do catalisador do tipo de Ziegler (preferivelmente permite-se que a polimerização continue durante um certo tempo mantendo as condições de polimerização no interior do reactor a fim de que os componentes do catalisador existentes no reactor sejam consumidos na produção de polímero adicional); introduzindo o composto que contém grupos hidroxilo dentro do reactor, também sob condições de polimerização e circulando-o durante o tempo necessário para reagir com os e/ou adsorver os componentes do catalisador de Ziegler ainda presentes no reactor; e, em seguida, introduzindo no reactor, sob condições de polimerização, o catalisador à base de crómio para se iniciar a polimerização com o referido catalisador. A seguir à introdução do catalisador à base de crómio, a polimerização com o referido catalisador inicia-se regularmente ao fim de 8 horas, usualmente ao fim de 4 horas.

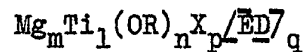


Muito embora o papel exacto que o composto contendo grupos hidroxilo desempenha na transformação directa de uma reacção de polimerização catalisada por um catalisador do tipo de Ziegler em uma reacção de polimerização catalisada por um catalisador à base de crómio seja ainda desconhecido, admite-se que este material reage primeiro com o componente organometálico activador do catalisador do tipo de Ziegler para formar uma ligação oxigénio-metal e que este produto da reacção que é um ácido de Lewis, por sua vez, reage com os outros componentes do referido catalisador, que são bases de Lewis, para formar sais de Lewis. Este facto tem como efeito a ligação de todos os componentes do sistema de Ziegler ao composto contendo grupos hidroxilo e evita que eles contactem e envenem o catalisador à base de crómio. Além destas reacções referidas pode também verificar-se a reacção directa entre o composto contendo grupos hidroxilo e os vários componentes do catalisador diferentes do composto organometálico activador que têm como resultado a formação de ácidos de Lewis. Em qualquer caso, qualquer que seja o mecanismo, o composto com grupos hidroxilo efectivamente interactua, ou por meios químicos ou por meios físicos, com todos os componentes do catalisador de Ziegler que ordinariamente actuam como venenos do catalisador à base de crómio e permite que a polimerização provocada por este catalisador se inicie rápida e suavemente.

Os catalisadores do tipo de Ziegler empregados para efectuar a polimerização de olefinas são, evidentemente, bem conhecidos, na técnica. Tipicamente, esses catalisadores são constituídos por: 1) um halogeneto de um metal de transição, tal como um halogeneto de titânio ou de vanádio, e 2) um composto organometálico de um metal dos grupos I a III da Tabela Periódica de Mendeleief, tipicamente um composto de alquil-alumínio que serve como activador ou como cocatalisador para o halogeneto de metal de transição. O halogeneto de metal de transição pode ser suportado num halogeneto de magnésio ou complexado com um halogeneto de magnésio e um composto doador de electrões para proporcionar uma maior actividade. Catalisadores particularmente úteis do último tipo são descritos na Publicação da Patente Europeia 004647, que se incorpora na presente memória descritiva como referência. Os catalisadores descritos na referida publicação da Patente Europeia são constituídos por: 1) uma composição precursora complexa compreenden-



do um halogeneto de titânio, halogeneto de magnésio e composto doador de electrões, impregnados num suporte inerte poroso, e 2) um composto activador de organo-alumínio. A composição precursora tem a fórmula



na qual

R é um radical hidrocarbonado em C_1 a C_{14} alifático ou aromático, ou

COR' em que R' é um radical hidrocarbonado em C_1 a C_{14} , alifático ou aromático,

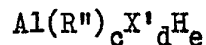
X é escolhido do conjunto que consiste em Cl, Br, I e suas misturas, ED é um composto doador de electrões orgânico líquido em que a referida composição é solúvel e que é escolhido do conjunto que consiste em ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos e aromáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos e cetonas alifáticas,

m é 0,5 a 56,

p é 2 a 116 e

q é 2 a 85,

e o composto de organo-alumínio tem a fórmula



na qual

X' é Cl ou OR''',

R'' e R''' são iguais ou diferentes e são radicais hidrocarbonados em C_1 a C_{14} saturados,

d é 0 a 1,5,

e é 1 ou zero e

c + d + e = 3.

De acordo com a presente invenção, pode-se empregar qualquer composto orgânico ou inorgânico contendo grupos hidroxilo e que tem ligações carbono-hidroxilo ou ligações me-



tal-hidroxilo que são capazes de reagir com o componente organometálico do catalisador de Ziegler presente no reactor, nas condições de temperatura e de pressão neste existentes, para formar um ácido de Lewis. Esses compostos devem ter um teor de hidroxilo compreendido entre 0,1 milimole/grama e 10 milimole/grama, preferivelmente, entre 1,0 milimole/grama e 5,0 milimole/grama.

O composto contendo grupos hidroxilo empregado deve também ser poroso e ter uma elevada área superficial a fim de expor um número máximo de grupos hidroxilo ao contacto e à interacção com os componentes do sistema de catalisador de Ziegler. Para se obter os melhores resultados, a área superficial específica deve exceder 25 metros quadrados por grama e preferivelmente ficar compreendida no intervalo de 50 metros quadrados por grama e 1000 metros quadrados por grama. Essa área superficial não só proporciona a máxima reacção com e/ou a máxima adsorção dos componentes do catalisador de Ziegler mas também permite que uma quantidade mínima do composto contendo hidroxilo seja utilizada para essa interacção com o catalisador de Ziegler. Para garantir ainda mais a acessibilidade de um número máximo de grupos hidroxilo para interacção com os componentes do sistema de catalisador de Ziegler, o composto hidroxilo não deve ser seco a altas temperaturas ou tratado de qualquer outra maneira que tenha como resultado a remoção ou a inactivação dos grupos hidroxilo desse composto. Para secar, empregam-se geralmente temperaturas compreendidas entre 100°C e 250°C a fim de se evitarem reacções de desidroxilação indesejáveis.

Como o composto contendo grupos hidroxilo acaba por ficar presente como contaminado no produto da polimerização, é conveniente empregar-se essa substância sob a forma de pequenas partículas de maneira que o produto da polimerização seja aceitável para as aplicações comerciais. Preferivelmente, essas partículas têm um diâmetro médio compreendido entre cerca de 10 e cerca de 200 micrómetro.

Entre os compostos orgânicos contendo grupos hidroxilo que podem ser empregados podem-se citar substâncias tais como álcool polivinílico, hidroxietil-celulose e semelhantes. Substâncias inorgânicas contendo grupos hidroxilo apropriadas incluem sílica, alumina, tória, zircónia e semelhantes. Ca-



so assim se pretenda, podem-se empregar evidentemente também misturas desses compostos que contêm grupos hidroxilo. Preferivelmente, emprega-se sílica como composto que contêm grupos hidroxilo porque existe comercialmente à venda com as dimensões das partículas e com as áreas específicas superficiais pretendidas.

Antes de se adicionar o composto contendo grupos hidroxilo ao reactor que contêm o catalisador do tipo de Ziegler, deve interromper-se a introdução de todos os componentes do sistema de catalisador de Ziegler para dentro do reactor. As condições de polimerização devem ser conservadas a seguir à interrupção da introdução dos componentes do catalisador de Ziegler para o reactor e deixa-se preferivelmente que a polimerização continue durante um pequeno intervalo de tempo antes de se introduzir o composto contendo grupos hidroxilo dentro do reactor a fim de que os componentes do catalisador presentes no reactor sejam consumidos na produção de polímeros adicionais. O facto de se permitir que a reacção de polimerização prossiga desta maneira, antes de se introduzir o composto contendo grupos hidroxilo no reactor, serve para minimizar a quantidade desse composto necessária para interaccionar com os componentes do catalisador de Ziegler e evitar a contaminação do polímero produzido com grandes quantidades desse composto. No entanto, não se deve permitir que a reacção de polimerização pare completamente porque isso implicaria que se permitisse que a polimerização prosseguisse a uma velocidade muito pequena durante um período de tempo excessivamente grande. Preferivelmente, permite-se que a velocidade da reacção de polimerização desça para um valor compreendido entre cerca de 10 por cento e 30 por cento da velocidade no momento em que a introdução dos componentes do catalisador de Ziegler no reactor é interrompida. Verificou-se que geralmente são necessárias entre cerca de 1 hora e cerca de 10 horas para se verificarem essa diminuição da velocidade da reacção, mais usualmente entre 1 e 4 horas.

Depois de a velocidade da polimerização ter desido para o valor pretendido, o composto contendo grupos hidroxilo é introduzido no reactor enquanto se mantêm as condições de polimerização. A fim de se fazer contactar o composto contendo os grupos hidroxilo com os componentes do sistema de catalisador de Ziegler e permitir que o composto que contêm grupos reaja com e/ou adsorva esses componentes, no reactor devem



-se manter em funcionamento meios que promovam a sua circulação apropriada. Quando se efectuam polimerizações em solução ou em suspensão, podem-se empregar meios de mistura ou agitação. Quando a polimerização se efectua num leito fluidizado, como aliás é preferível, a corrente de gás empregada para fluidizar o leito actua também de modo a fazer circular o composto que contém grupos hidroxilo através do reactor. A circulação deve evidentemente prosseguir durante um intervalo de tempo suficiente para permitir que o composto que contém grupos hidroxilo reaja com e/ou adsorva os componentes do catalisador de Ziegler ainda presentes no reactor. O tempo necessário para esta finalidade depende evidentemente do composto contendo grupos hidroxilo particular empregado e da quantidade desse composto que é introduzida no reactor. Normalmente, são necessárias entre 1 e 12 horas, mais geralmente, entre 2 e 4 horas.

O composto contendo grupos hidroxilo deve ser empregado numa quantidade suficiente para reagir com e/ou adsorver todos os componentes do sistema de catalisador de Ziegler presentes no reactor. Como a quantidade exacta de componente do catalisador presentes no reactor é desconhecida, deve empregar-se uma quantidade de composto maior do que a quantidade estequiometricamente necessária para essa finalidade a fim de garantir a completa remoção de todos os componentes desse catalisador não consumidos. No entanto, como o composto que contém grupos hidroxilo finalmente aparece como contaminante do polímero produzido, é indesejável adicionar um excesso demasiadamente grande. Como uma indicação de ordem prática, deve empregar-se entre 150 por cento e 600 por cento, preferivelmente entre 200 por cento e 400 por cento da quantidade estequiometricamente necessária para reagir com, pelo menos, um grupo orgânico de cada molécula organometálica do componente organometálico do sistema de catalisador de Ziegler. Com base no conhecimento da quantidade de composto organometálico adicionado ao reactor e da quantidade de polímero produzido, é possível avaliar a quantidade de componente organometálico ainda presente no reactor. A quantidade de composto contendo grupos hidroxilo a ser adicionada pode, por sua vez, ser relacionada com a quantidade de componente organometálico que se calcula estar presente no reactor. Como indicação de ordem prática, verificou-se que se deve adicionar entre 0,7 kg e 2,6 kg do composto contendo grupos hidroxilo por cada mole de componente organo-



metálico existente no reactor, preferivelmente, entre 0,8 e 1,3 kg de composto que contém grupos hidroxilo por mole de composto organometálico presente no reactor. Quando se emprega sílica como composto que contém grupos hidroxilo, prefere-se empregar entre 0,8 kg e 1,3 kg por mole de componente organometálico presente no reactor.

A seguir à adição do composto que contém grupos hidroxilo ao reactor, a polimerização continua a diminuir de velocidade à medida que este material reage com e/ou adsorve os componentes do catalisador de Ziegler ainda presentes no reactor. Como se mencionou anteriormente, o composto contendo grupos hidroxilo deve ser normalmente recirculado no interior do reactor durante 1 a 12 horas, mais usualmente, durante 2 a 4 horas antes de se introduzir o catalisador à base de crómio, para assegurar a reacção completa com e/ou a adsorção completa de todos os componentes do catalisador de Ziegler. Durante este intervalo de tempo, podem-se ajustar as condições de realização da reacção existentes no interior do reactor de maneira a corresponderem às empregadas com o catalisador à base de crómio e não às empregadas com o catalisador de Ziegler. Essas condições incluem, "inter alia", a temperatura, a pressão, a composição dos monómeros e concentração dos monómeros.

Geralmente, podem-se empregar temperaturas compreendidas entre 300°C e 115°C e pressões compreendidas entre 70 kPa e 7000 kPa tanto para as polimerizações catalisadas com catalisador de Ziegler como para as catalisadas com catalisadores à base de crómio. A composição dos monómeros e a concentração dos monómeros empregados dependem, evidentemente, da composição e das propriedades do polímero pretendido. Ambos os tipos de catalisadores são vulgarmente empregados para homopolimerizar etileno ou copolimerizar etileno com, pelo menos, uma outra alfa-olefina contendo 2 a 8 átomos de carbono. Entre essas outras alfa-olefinas, contam-se propileno, buteno-1, penteno-2, hexeno-1 e octeno-1. Preferivelmente, essas alfa-olefinas são empregadas numa quantidade suficiente para atingirem uma concentração compreendida entre 1,0 e 15 por cento molar no copolímero.

Depois de o composto contendo grupos hidroxilo ter sido recirculado através do reactor durante um tempo suficiente para reagir completamente com e/ou adsorver completamente todos os componentes do catalisador de Ziegler e as condi-



ções reinantes no reactor terem sido ajustadas às que devem ser empregadas com o catalisador à base de crómio, introduz-se no reactor o catalisador à base de crómio. Geralmente, começa-se por introduzir o catalisador no reactor com um caudal compreendido entre cerca de 25 por cento e cerca de 100 por cento do caudal normalmente empregado durante a polimerização, preferivelmente, com um caudal compreendido entre cerca de 30 por cento e cerca de 100 por cento do caudal normalmente empregado durante a polimerização. A polimerização com o referido catalisador geralmente inicia-se ao fim de 1 hora a 8 horas depois de ter sido introduzido no reactor, mais usualmente ao fim de 1 a 8 horas depois de ele ter sido introduzido no reactor.

Depois de a polimerização com o catalisador à base de crómio se ter iniciado, é necessário manter uma quantidade cataliticamente eficaz do referido catalisador no interior do reactor para manter a reacção. Durante a realização da polimerização, o reactor deve ser mantido isento de excessivas quantidades de venenos indesejáveis do catalisador tais como humidade, oxigénio, monóxido de carbono e acetileno. No entanto, ocasionalmente, pode ser necessário adicionar muito pequenas quantidades dessas substâncias para influenciar as propriedades dos polímeros.

As propriedades e as características do produto inicial que é retirado do reactor evidentemente são diferentes das propriedades e das características dos polímeros pretendidos devido ainda à presença de catalisador de Ziegler no interior do reactor. A fim de se obter polímeros com as propriedades e as características pretendidas, a polimerização deve ser continuada durante um intervalo de tempo suficiente para se efectuar pelo menos 1 a 4 substituições do conteúdo do reactor (isto é, deve ser retirado do reactor pelo menos o equivalente a 1 a 4 vezes o volume do polímero existente no reactor a seguir ao início da polimerização com o catalisador à base de crómio antes de se poder obter polímeros que tenham as propriedades e características pretendidas).

O processo pode ser empregado para transformar directamente uma reacção de polimerização catalisada por um sistema de catalisador do tipo de Ziegler numa reacção de polimerização catalisada por um catalisador à base de crómio qualquer. Caracteristicamente, esses catalisadores à base de crómio são suportados numa substância veicular inorgânica. Entre



os catalisadores à base de crómio que podem ser empregados contam-se os catalisadores de cromato de sililo descritos na Patente dos Estados Unidos Nº. 3 324 101, bém assim como os catalisadores de bis-(ciclopentadienil)-crómio descritos na Patente dos Estados Unidos Nº. 3 709 853. Mais preferivelmente, no entanto, empregam-se os catalisadores de óxido de crómio descritos nas Patentes dos Estados Unidos Nº. 2 825 721 e Nº. ... 3 023 203. Também se podem empregar os catalisadores de óxido de crómio titanados referidos na Patente dos Estados Unidos Nº. 3 622 521, bem como os catalisadores de óxido de crómio fluorados descritos na Patente dos Estados Unidos Nº. 4 011 382.

Os catalisadores à base de óxido de crómio preferidos podem-se preparar depositando um composto de crómio apropriado, preferivelmente, com um composto de titânio e, mais preferivelmente ainda, com um composto de titânio e com um composto de fluor, sobre um suporte seco e, em seguida, activando a composição compósita resultante aquecendo-a no seio de ar ou de oxigénio a uma temperatura compreendida entre cerca de 300^o C e cerca de 900^oC, preferivelmente entre cerca de 700^oC e cerca de 850^oC durante, pelo menos, duas horas, preferivelmente, durante entre cerca de 5 horas e cerca de 15 horas. O composto de crómio, o composto de titânio e o composto de fluor são depositados sobre o suporte em quantidades tais que, depois da operação de activação, proporcionem os níveis pretendidos de crómio, titânio e fluor no catalisador.

A ordem de adição dos compostos de crómio, de titânio e de fluor ao suporte não é crítica, desde que todos estes compostos sejam adicionados antes de o catalisador compósito ser activado e o suporte seja seco antes de o composto de titânio lhe ser adicionado.

Depois da activação, o catalisador suportado deve conter, com base no peso combinado de suporte, e de derivados de crómio, titânio e fluor nele presentes,

cerca de 0,005 a cerca de 3,0 por cento em peso e, preferivelmente, cerca de 0,1 a cerca de 1,0 por cento em peso de crómio (expresso como Cr),

0 a cerca de 9,0 por cento em peso e, preferivelmente, cerca de 3,0 a cerca de 7,0 por cento em peso de titânio (expresso em Ti) e

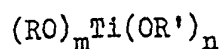
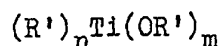


0,0 a cerca de 2,5 por cento em peso e, preferivelmente, cerca de 0,1 a cerca de 1,0 por cento em peso de fluor (expresso como F).

Os compostos de crómio que podem ser usados incluem CrO_3 ou qualquer composto de crómio que possa ser calcinado com obtenção de CrO_3 nas condições de activação empregadas. Compostos de crómio diferentes de CrO_3 que podem ser usados são referidos nas Patentes dos Estados Unidos Nº. 2 825721 e Nº. 3 622 521 (cujas memórias descritivas são incorporadas na presente a título de referência) e incluem acetil-acetonato crómico, nitrato crómico, acetato crómico, cloreto crómico, sulfato crómico e cromato de amónio.

Compostos de crómio solúveis em água, tal como CrO_3 , são os compostos preferidos para utilizar na deposição do composto de crómio no suporte a partir de uma solução do composto. Podem-se também usar compostos de crómio solúveis em dissolventes orgânicos.

Os compostos de titânio que podem ser usados incluem todos os compostos que são calcináveis com formação de TiO_2 sob as condições de activação empregadas, especialmente as referidas nas Patentes dos Estados Unidos Nº. 3 622 521 e Nº. 4 011 382 (cujas memórias descritivas se considera incorporadas na presente, a título de referência). Estes compostos incluem os que têm as estruturas



e

nas quais

m é 1, 2, 3 ou 4; n é 0, 1, 2 ou 3; e $m + n = 4$;

R é um grupo alquilo, arilo ou cicloalquilo em C_1 a C_{12} e suas combinações, tais como aralquilo, alcarilo e semelhantes;

R' e R, ciclopentadienilo e grupos alcenilo em C_2 a C_{12} , tais como etenilo, propenilo, isopropenilo, butenilo e semelhantes; e



X é cloro, bromo, fluor ou iodo.

Os compostos de titânio incluem assim tetracloreto de titânio, tetra-isopropóxido de titânio e tetrabutóxido de titânio. Os compostos de titânio são convenientemente depositados no suporte a partir de uma sua solução num dissolvente hidrocarbonado.

O titânio (expresso como Ti) está presente no catalisador numa proporção molar em relação ao crómio (expresso como Cr) compreendida entre 0 e cerca de 180 e, preferivelmente, entre cerca de 4 e 35.

Os compostos de fluor que podem ser usados incluem HF ou qualquer composto de fluor que origina HF sob as condições de activação empregadas. Na Patente dos Estados Unidos Nº. 4 011 382 referem-se outros compostos de fluor diferentes de HF que podem também ser utilizados. Estes compostos incluem hexafluor-silicato de amónio, tetrafluor-borato de amónio e hexafluor-titanato de amónio. Os compostos de fluor são convenientemente depositados sobre o suporte a partir de uma sua solução aquosa ou por mistura em seco dos compostos de fluor sólidos com os outros componentes do catalisador, antes de proceder à sua activação.

O suporte empregado para o catalisador é um material poroso constituído por óxidos inorgânicos que têm uma elevada área superficial específica compreendida dentro do intervalo de cerca de 50 a cerca de 1000 metros quadrados por grama e uma dimensão média das partículas compreendida entre cerca de 10 e 200 micrómetro. Os óxidos inorgânicos que podem ser usados incluem sílica, alumina, tória, zircónia e outros óxidos inorgânicos bem assim como misturas desses óxidos.

Pode-se empregar um suporte qualquer grau mas o preferido é uma sílica microesferoidal de densidade intermédia tendo uma área superficial específica igual a 300 metros quadrados por grama, um diâmetro dos poros igual a cerca de 200 Å e com uma dimensão média das partículas igual a cerca de 70 micrómetro (por exemplo, Sílica do Grau 952 MS 1D vendida pela DAVISON CHEMICAL DIVISION, W. R. Grace and Company).

O suporte do catalisador, que pode ter o composto de crómio e/ou o composto de fluor depositado sobre ele, deve ser seco antes de ser posto em contacto com o composto de titâ



nio. Isso faz-se normalmente aquecendo simplesmente ou pré-aquecendo o suporte do catalisador com um gás inerte seco ou com ar seco antes da utilização. Verificou-se que a temperatura de secagem afecta a distribuição do peso molecular e o índice de fusão do polímero produzido. A temperatura de secagem preferida é de 100°C a 300°C.

A activação do catalisador suportado pode realizar-se a quase todas as temperaturas até aproximadamente a sua temperatura de sinterização. A passagem de uma corrente de ar seco ou de oxigénio seco através do catalisador suportado durante a activação ajuda a provocar o deslocamento da água do suporte. Temperaturas de activação compreendidas entre cerca de 300°C e cerca de 900°C durante um período de tempo de cerca de seis horas devem ser suficientes, se se usar ar ou oxigénio bem seco e não se deve permitir que a temperatura suba até um valor de tal modo elevado que provoque a sinterização do suporte.

Normalmente, o componente catalisador activado é empregado no reactor numa quantidade compreendida entre cerca de 0,005 por cento em peso e cerca de 0,2 por cento em peso em relação ao polímero produzido.

Muito embora a passagem directa de uma reacção de polimerização catalisada por um catalisador do tipo de Ziegler para uma reacção de polimerização catalisada por um catalisador à base de crómio possa efectuar-se quer em fase gasosa, quer em suspensão, quer em suspensão, efectua-se preferivelmente num sistema de reacção em leito fluidizado.

No desenho encontra-se representado esquematicamente um sistema de reacção em leito fluidizado. Com referência a este esquema, o reactor 1 consiste numa zona de reacção 2 e numa zona de redução da velocidade 3.

A zona de reacção 2 compreende um leito de partículas de polímero em crescimento, partículas de polímero já formadas e uma quantidade mínima de partículas de catalisador fluidizadas pela corrente contínua de componentes gasosos polimerizáveis e de modificação sob a forma de gás de alimentação de compensação e de gás de recidagem através da Zona de reacção. Para manter um leito fluidizado viável, a velocidade superficial do gás através do leito deve exceder o caudal mínimo



necessário para fluidização e preferivelmente é pelo menos igual cerca de 0,06 metro por segundo (0,2 pé por segundo) superior ao caudal mínimo. Geralmente, a velocidade superficial do gás não excede 1,5 metros por segundo (5,0 pés por segundo) e, na grande maioria dos casos, é suficiente uma velocidade não maior do que 0,75 metro por segundo (2,5 pés por segundo).

É essencial que o leito contenha sempre partículas para evitar a formação de "zonas quentes" localizadas e para arrastar e distribuir as partículas de catalisador através da zona de reacção.

Consegue-se a fluidização por meio de uma elevada proporção de reciclagem de gás para o leito e através do leito, tipicamente da ordem de cerca de 50 vezes o caudal de alimentação do gás de compensação. A queda de pressão através do leito é igual à massa ou ligeiramente maior do que a massa do leito dividido pela área da secção recta. É portanto dependente da geometria do reactor.

O gás de compensação é alimentado ao leito fluidizado segundo um caudal mássico igual ao caudal mássico ao qual o polímero em partículas produzido é retirado. A composição do gás de compensação é determinada por meio de um analisador de gás 5 posicionado por cima do leito. O analisador de gás determina a composição do gás que está a ser reciclado e a composição do gás de compensação é ajustada de acordo com ela de maneira a manter uma composição da fase gasosa dentro da zona de reacção essencialmente constante.

Para assegurar uma fluidização completa, o gás de recirculação e, quando se pretenda, parte do gás de compensação são reciclados através de uma canalização de reciclagem de gás 6 para o reactor no qual entram no ponto 7 por baixo do leito. Neste ponto, existe uma placa de distribuição dos gases 8 acima do ponto de entrada destes para ajudar a fluidizar o leito.

A parte da corrente gasosa que não reage no leito constitui o gás de reciclagem que é retirado da zona de polimerização, preferivelmente mediante passagem para uma zona de redução da velocidade 3 por cima do leito, na qual se dá uma oportunidade para as partículas arrastadas caírem para trás para o leito.



O gás reciclado é, em seguida, comprimido num compressor 9 e feito passar através de um permutador de calor 10, no qual lhe é retirado o calor de reacção antes de entrar de novo no leito. A temperatura do leito é controlada de maneira a manter-se essencialmente constante em condições de funcionamento estacionárias removendo constantemente o calor de reacção. Não parece existir um gradiente de temperatura perceptível no interior da parte superior do leito. Existirá de facto um gradiente de temperatura na parte inferior do leito fluidizado numa camada com cerca de 15,2 a 30,5 centímetros (6 a 12 polegadas) entre a temperatura do gás de entrada e a temperatura reinante no leito a esse nível. O gás reciclado volta então para o reactor na sua base 7 e para o leito fluidizado através da placa de distribuição 8. O compressor 9 pode também ser colocado a jusante do permutador de calor.

A placa de distribuição 8 desempenha um papel importante no funcionamento do reactor. O leito fluidizado contém partículas de polímero em crescimento e partículas já formadas, bem assim como partículas de catalisador. Como as partículas de polímero estão quentes e são possivelmente activas, deve-se evitar que assentem porque, se se permite que exista uma massa queescente, qualquer catalisador nelas contidas podem provocar a continuação da reacção e provocar a sua fusão. A difusão do gás de reciclagem através do leito com um caudal suficiente para manter a fluidização através do leito é, portanto, importante. A placa de distribuição 8 serve para atingir esta finalidade e pode ser uma rede, chapa com ranhuras, chapa perfurada, uma placa do tipo com campânulas de borbulhagem e semelhantes. Os elementos da placa podem ser todos estacionarios ou a placa pode ser do tipo móvel descrito na Patente dos Estados Unidos nº. 3 298 792. Qualquer que seja a sua concepção ela deve ser capaz de difundir o gás reciclado através das partículas na base do leito fluidizado para manter o leito no estado fluidizado e também servir para suportar um leito quiescente de partículas de resina quando o reactor não está em funcionamento. Os elementos móveis da placa podem ser usados para desalojar quaisquer partículas de polímero que tenham ficado retidas na ou sobre a placa.

Como agente de transferência da cadeia pode-se usar hidrogénio na reacção de polimerização em quantidades que variam entre cerca de 0,001 e cerca de 10 moles de hidro-



génio por mole de olefina presente na corrente gasosa.

Na corrente gasosa pode também estar presente qualquer gás inerte em relação ao catalisador e aos regentes. O composto que contém grupos hidroxilo é introduzido no sistema reaccional a partir do distribuidor 11 através da tubagem 12 que descarrega na tubagem de recirculação de gás desse sistema. O composto que contém grupos hidroxilo é armazenado no distribuidor sob uma almofada de gás inerte.

É necessário operar o reactor em leito fluidizado a uma temperatura inferior à temperatura de sinterização das partículas de polímero para garantir que não ocorra a sua sinterização. Se bem que as temperaturas compreendidas entre 30°C e 115°C sejam apropriadas, as temperaturas compreendidas entre cerca de 75°C e 115°C são as preferidas e as temperaturas compreendidas entre cerca de 80°C e cerca de 110°C são as mais preferidas.

O reactor em leito fluidizado pode funcionar a pressões de até cerca de 7000 kPa mas é preferivelmente feito funcionar a pressões compreendidas entre cerca de 70 kPa e 2500 kPa, favorecendo as pressões mais elevadas a transferência de calor pois que um aumento da pressão aumenta o calor específico por unidade de volume do gás.

O catalisador empregado no leito fluidizado é preferivelmente armazenado para serviço no reservatório 4 sob uma almofada de gás inerte e é introduzido no reactor a um caudal mássico igual ao seu consumo num ponto 13 que é acima da placa de distribuição 8. Pode-se usar um gás inerte para transportar o catalisador para o leito. Preferivelmente, o catalisador é injectado num ponto do leito em que ocorre uma boa mistura das partículas de polímero. A injeção no leito viável ajuda a distribuir o catalisador através do leito e tende a evitar a formação de zonas localizadas com elevada concentração de catalisador que pode ter como resultado a formação de "zonas quentes".

Se é necessário um componente activador do catalisador, como acontece nas polimerizações do tipo de Ziegler, esse componente activador é preferivelmente adicionado ao sistema reaccional a jusante do permutador de calor 10. Assim, o componente activador pode ser alimentado no sistema de recirculação de gás através da tubagem 12, a partir de um distri-



buidor, não representado.

A velocidade de produção do reactor é controlada pela velocidade de injeção do catalisador. A velocidade de produção pode aumentar aumentando a velocidade de injeção do catalisador e diminuída reduzindo a velocidade de injeção do catalisador.

Como qualquer alteração da velocidade de injeção do catalisador modifica a velocidade de libertação de calor de reacção, a temperatura do gás de reciclagem é ajustada para cima ou para baixo de maneira a acomodar-se à alteração da velocidade de libertação de calor. Isso garante a conservação de uma temperatura essencialmente constante no leito. É evidentemente necessária a completa instrumentação quer do sistema de leito fluidizado quer do sistema de arrefecimento do gás de recirculação para detectar qualquer alteração da temperatura no leito de modo a permitir ao operador fazer um ajustamento apropriado da temperatura do gás de recirculação.

Sob um dado conjunto de condições de funcionamento, o leito fluidizado é mantido até uma altura essencialmente constante retirando uma parte do leito como produto a uma velocidade igual à velocidade de formação das partículas de polímero produzidas. Como a velocidade de libertação de calor está directamente relacionada com a formação de produto, uma medição do aumento de temperatura do gás através do reactor (diferença entre a temperatura do gás de entrada e a temperatura do gás de saída) permite determinar a velocidade de formação das partículas de polímero a uma velocidade dos gases constante.

O produto constituído pelas partículas de polímero é de preferência continuamente retirado dum ponto 14 da ou perto da placa de distribuição 8 em suspensão com uma parte da corrente gasosa que se separa antes de as partículas assentarem para minimizar a possibilidade de as partículas continuarem a polimerizar-se e poderem sinterizar-se quando atingem a sua última zona de recolha.

O produto polimérico em partículas é conveniente e preferivelmente retirado através do funcionamento sequencial de um par de válvulas temporizadas 15 e 16 definindo uma zona de segregação 17. Enquanto a válvula 16 está fechada, a



válvula 15 é aberta para emitir um rolhão de gás e de produto para a zona 17 entre ela e a válvula 15 que está então fechada. Abre-se então a válvula 16 para fornecer o produto para uma zona externa de recuperação. A válvula 16 é então fechada para esperar a próxima operação de recuperação do produto. O gás descarregado contendo monómeros que não reagiram pode ser recuperado da zona 17 através da tubagem 18 e recomprimidos no compressor 19 e devolvidos directamente ou através de um purificador 20, através da tubagem 21, para a tubagem de recirculação de gases 6 num ponto a montante do compressor de recirculação 9.

Finalmente, o reactor em leito fluidizado está equipado com um sistema de descarga adequado para permitir ventilar o leito durante o arranque e a paragem. O reactor não precisa o uso de meios de agitação e/ou de meios de raspagem.

A corrente de alimentação de monómero ou de monómeros gasosos polimeriza com um rendimento unitário voluntário de cerca de 2 a 10 libras/hora/pé cúbico de volume do leito.

Os seguintes Exemplos têm como finalidade ilustrar o processo de acordo com a presente invenção e não se destina a constituir uma limitação do respectivo âmbito.

EXEMPLO 1

PREPARAÇÃO DO COMPONENTE PRECURSOR DO CATALISADOR DO TIPO DE ZIEGLER

Numa balão de 12 litros, equipado com um agitador mecânico, colocaram-se 41,8 gramas (0,439 mole) de $MgCl_2$ anidro e 2,5 litros de tetra-hidrofurano (THF). A esta mistura adicionaram-se gota a gota 27,7 gramas (0,146 mole) de $TiCl_4$ durante 1/2 hora. Aqueceu-se a mistura a 60°C durante cerca de 1/2 hora a fim de dissolver completamente o material.

Desidrataram-se quinhentos gramas (500 gramas) de sílica mediante aquecimento a uma temperatura de 600°C e suspenderam-se em 3 litros de isopentano. Agitou-se a suspensão enquanto se adicionaram 186 mililitros de uma solução a 20 por cento em peso de trietil-alumínio ao longo de um período de



1/4 hora. Secou-se a mistura sob uma purga de azoto a 60°C durante cerca de 4 horas para se obter um pó seco de escorregamento livre, contendo 5,5 por cento em peso de alquil-alumínio.

Em seguida, adicionou-se a sílica tratada à solução acima preparada e agitou-se durante 1/4 hora. Secou-se a mistura sob uma purga de azoto a 60°C durante cerca de 4 horas para se obter um pó seco, impregnado, de escorregamento livre tendo a granulometria das partículas de sílica.

Em seguida, suspendeu-se a composição precursora impregnada com sílica e preparada desta maneira em 3 litros de isopentano anidro e agitou-se enquanto se adicionava uma solução a 20 por cento em peso de tri-n-hexil-alumínio em hexano anidro durante um período de 1/4 hora. Empregou-se a solução de tri-n-hexil-alumínio numa quantidade suficiente para proporcionar 0,8 mole de alumínio por mole de tetra-hidrofurano no precursor. Depois de se ter completado a adição de tri-n-hexil-alumínio, continuou-se a agitação durante 1/4 hora adicional. Secou-se depois a mistura sob uma purga de azoto a uma temperatura de $65 \pm 10^\circ\text{C}$ durante um período de tempo de cerca de 4 horas para se obter um pó seco de escoamento livre. Armazenou-se este material sob uma atmosfera de azoto seco até ser necessário.

EXEMPLO 2

PREPARAÇÃO DE CATALISADOR DE ÓXIDO DE CRÔMIO

Misturaram-se cem gramas (100 gramas) de uma sílica comercial impregnada com acetato crômico até uma concentração de 1 por cento em peso de crômio (sílica Grade 969 MSB obtida de Davison Chemical Division, W. R. Grade and Company) com 400 gramas de uma sílica comercial não impregnada (sílica Grade 952 MS ID obtida de Davison Chemical Division, W. R. Grade and Company). Em seguida, secou-se a mistura de sílica aquecendo-se sob uma corrente de azoto durante cerca de quatro horas a 200°C.

Suspenderam-se cerca de 400 gramas da mistura de



sílica seca em cerca de 2000 ml de isopentano seco e à suspensão adicionaram-se 140 gramas de tetra-isopropóxido de titânio. Misturou-se cuidadosamente o sistema e depois aqueceu-se para remover o isopentano.

Em seguida, transferiu-se o produto seco para um activador (vaso de aquecimento) e misturou-se com 4 gramas de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Depois, aqueceu-se a mistura sob azoto a uma temperatura de 150°C durante uma hora e, seguidamente, a 300°C durante uma hora adicional para garantir que todo o isopentano foi removido e para remover lentamente resíduos orgânicos de tetra-isopropóxido de titânio de modo a evitar qualquer perigo de incêndio. Depois substituiu-se a corrente de azoto por uma corrente de ar seco e aqueceu-se a mistura a 300°C durante cerca de duas horas e seguidamente a 825°C durante cerca de oito horas para se obter uma composição catalítica activada. Arrefeceu-se depois o catalisador activado com ar seco (à temperatura ambiente) até cerca de 150°C e seguidamente até à temperatura ambiente com azoto (à temperatura ambiente).

Depois da activação, o catalisador continha 0,20 por cento em peso de crómio, 3,74 por cento em peso de titânio e 0,15 por cento em peso de fluor.

EXEMPLO 3

TRANSFORMAÇÃO DIRECTA DE POLIMERIZAÇÃO CATALISADA COM CATALISADOR DE ZIEGLER NUMA POLIMERIZAÇÃO CATALISADA COM ÓXIDO DE CRÓMIO

A transformação directa duma reacção de copolimerização de etileno e de buteno-1 empregando um catalisador do tipo de Ziegler numa reacção de polimerização catalisada com catalisador de óxido de crómio efectuou-se num sistema de reacção em leito fluidizado como o que se representa no desenho anexo e se descreveu acima.

O sistema de catalisador de Ziegler empregado na reacção consistia num componente precursor suportado em sílica e num componente activador. O componente precursor suportado foi preparado e parcialmente activado com tri-n-hexil-alumínio



como se descreveu no Exemplo 1. A activação do componente precursor foi completada no reactor alimentando continuamente o componente precursor ao reactor em conjunto com uma solução a 5 por cento em peso de trietil-alumínio em isopentano. O componente precursor e a solução de trietil-alumínio foram alimentados ao reactor em caudais mássicos tais que o precursor completamente activado tivesse uma proporção molar de alumínio / titânio igual a 60 : 1.

A polimerização com o catalisador de Ziegler efectuou-se a uma pressão de 2100 kPa e a uma temperatura de 97°C. Introduziu-se etileno, buteno-1 e hidrogénio no reactor a um caudal mássico suficiente para manter uma proporção molar de buteno-1 / etileno igual a 0,26 : 1 e uma proporção molar de hidrogénio / etileno igual a 0,27 : 1. Empregou-se uma velocidade superficial do gás igual a cerca de 0,45 metro / segundo (1,5 pés / segundo).

A fim de fazer diminuir de velocidade a polimerização catalisada com o catalisador de Ziegler e começar a efectuar a passagem para a polimerização catalisada com óxido de crómio, interrompeu-se o caudal de alimentação dos componentes do catalisador de Ziegler ao reactor. Interrompeu-se em primeiro lugar a alimentação do componente precursor e 2 horas depois a alimentação do componente activador. Todas as outras condições, tais como temperatura, pressão, concentração dos monómeros e semelhantes, se mantiveram depois de se ter interrompido a alimentação do catalisador. Ao fim de 7,5 horas a partir do momento em que se interrompeu a alimentação do componente precursor, a velocidade de polimerização desceu de 3600 kg de copolímero por hora para 250 kg de copolímero por hora.

No fim deste tempo, introduziram-se no reactor 36,3 kg de sílica (sílica Grade 952 MS ID, obtida de Davison Chemical Division, W. R. Grace and Company) e fizeram-se circular através do sistema de realização da reacção por meio da corrente gasosa empregada para fluidizar o leito. A quantidade de sílica empregada foi equivalente a 1,2 kg por mole trietil-alumínio não consumido que se calculou existir dentro do reactor. Antes de se introduzir a sílica dentro do reactor, secou-se a 200°C durante 4 horas.

Continuou-se a circulação de sílica no reactor durante 4,5 horas. Durante este intervalo de tempo, mantiveram



-se as condições de polimerização como estavam durante a polimerização catalisada com o catalisador do tipo Ziegler com a excepção de se ter aumentado o caudal de hidrogénio para o reactor, se ter diminuído o caudal de buteno-1 e se ter descido a temperatura para 88°C. Aumentou-se o caudal de hidrogénio para se obter uma proporção molar de hidrogénio / etileno igual a 0,3 : 1 a fim de evitar que o índice de fusão do polímero que ainda se está a produzir origine o seu gotejamento. Por outro lado, a proporção molar de buteno-1 / etileno deixou-se descer até 0,08 : 1 e baixou-se a temperatura para ajustar as condições do reactor para as que se devem empregar com o novo catalisador.

Introduziu-se então no reactor o catalisador de óxido de crómio preparado como se descreveu no Exemplo 2 com um caudal mássico igual a cerca de 200 gramas por hora. Manti-veram-se as condições do reactor descritas na polimerização catalisada com o catalisador de Ziegler com excepção dos ajustamentos acima descritos. A velocidade da reacção aumentou suavemente as primeiras 2 horas a seguir à introdução do catalisador para dentro do reactor. Nesse momento, aumentou-se gradualmente a alimentação do catalisador durante um intervalo de 5 horas até se atingir um caudal mássico de 500 gramas por hora. Seis horas depois de se ter introduzido o primeiro catalisador dentro do reactor, a produção de polímero atingiu uma velocidade de 1816 kg por hora. Ao fim de 10 horas a partir do momento em que se introduziu o catalisador pela primeira vez dentro do reactor, atingiu-se uma velocidade de produção igual a 3200 kg de copolímero por hora.



W. J. P. M.

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo para a transformação directa duma reacção de polimerização contínua de olefinas catalisada por catalisador do tipo Ziegler numa reacção catalisada por catalisador à base de crómio, caracterizado pelo facto de compreender

- a) a interrupção da introdução dos componentes do sistema de catalisador do tipo de Ziegler no reactor de polimerização;
- b) a conservação das condições de polimerização no reactor e a continuação da reacção de polimerização durante um certo intervalo de tempo para permitir que os componentes do sistema de catalisador do tipo de Ziegler sejam consumidos na produção de polímero adicional;
- c) a introdução no reactor dum composto contendo hidróxilo e que tem ligações carbono-hidróxilo ou metal-hidróxilo que são capazes de reagir com o componente organometálico do sistema de catalisador de Ziegler para formar um ácido de Lewis e se fazer circular o referido composto contendo hidróxilo no reactor, enquanto se continuam a manter as condições de polimerização durante um intervalo de tempo suficiente para permitir que o referido composto que contém hidróxilo interactue com os componentes de catalisador de Ziegler; e, em seguida,
- d) se introduzir um catalisador à base de crómio no reactor sob condições de polimerização apropriadas para o referido catalisador a uma taxa que varia progressivamente de 25 por cento até 100 por cento da taxa normalmente empregada durante a polimerização e se manterem as referidas condições até se ter iniciado a polimerização com o mencionado catalisador.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o referido catalisador à base de crómio ser um catalisador constituído por óxido de crómio.



3ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de o composto contendo hidroxilo ter um teor de hidroxilo compreendido entre 0,1 milimole/g a 10 milimoles/g.

4ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo facto de o composto contendo hidroxilo ter uma área específica compreendida entre 50 metros quadrados por grama e 1000 metros quadrados por grama e uma dimensão média das partículas compreendida entre 10 μm e 200 μm .

5ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de se adicionarem ao reactor 0,7 kg a 2,6 kg do composto contendo hidroxilo por mole do componente organometálico do sistema catalisador de Ziegler presente no reactor.

6ª. - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de se adicionarem ao rector 0,8 kg a 1,3 kg do composto contendo hidroxilo por mole de componente organometálico do sistema de catalisador de Ziegler presente no reactor.

7ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de se permitir que a polimerização no reactor prossiga durante 1 a 10 horas depois de se ter interrompido a introdução das componentes do sistema de catalisador de Ziegler e antes de se ter introduzido no reactor o composto contendo hidroxilo e se fazer circular o composto contendo hidroxilo no reactor durante 1 a 12 horas antes de se introduzir o catalisador à base de crómio.

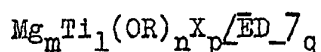
8ª. - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de se deixar continuar a reacção de polimerização dentro do reactor durante 1 a 4 horas depois de se ter interrompido a introdução dos componentes do sistema de catalisador de Ziegler e antes de se ter introduzido no reactor o composto contendo hidroxilo e se fazer circular o compos



to contendo hidroxilo no reactor durante 2 a 4 horas antes de se introduzir no reactor o catalisador à base de crómio.

9ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de o composto contendo hidroxilo ser sílica.

10ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo facto de o catalisador do tipo de Ziegler compreender um componente precursor impregnado num suporte poroso inerte e um componente activador de organo-alumínio que tem a fórmula



na qual

R é um radical hidrocarbonado alifático ou aromático em C_1 a C_{14} ou COR' em que R' é um radical hidrocarbonado alifático ou aromático em C_1 a C_{14} ,

X é escolhido do conjunto que consiste em Cl, Br, I e suas misturas, ED é um composto doador de electrões orgânico líquido em que o referido componente precursor é solúvel e que é escolhido do conjunto que consiste em ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos e aromáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos e cetonas alifáticas,

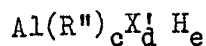
m é 0, 5 a 56,

n é zero, 1 ou 2,

p é 2 a 116, e

q é 2 a 85,

e o componente activador constituído por um derivado de organo-alumínio tem a fórmula



na qual

X' é Cl ou OR''' ,

R" e R"' são iguais ou diferentes e são radicais hidrocarbonados iguais ou diferentes,

d é 0 a 1,5,

e é 1 ou zero e

c + d + e = 3.

11ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo facto de se efectuar a polimerização num reactor em leito fluidizado.

Lisboa, 29 de Setembro de 1983

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



