



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

(11) PI 0517490-2 B1

(22) Data do Depósito: 09/12/2005

(45) Data de Concessão: 04/10/2016



(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR COPOLÍMEROS HETEROFÁSICOS DE PROPILENO

(51) Int.Cl.: B01J 8/18

(30) Prioridade Unionista: 20/12/2004 EP 04106741.4, 22/12/2004 US 60/638,334

(73) Titular(es): BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L.

(72) Inventor(es): GABRIELE MEI, JOACHIM T.M. PATER, STEFANO BERTOLINI

Processo para preparar copolímeros heterofásicos de propileno.

Refere-se o presente invento a um processo e aparelho para a polimerização de propileno, particularmente a um processo de polimerização em fase gasosa para a preparação de copolímeros heterofásicos de propileno. Os copolí-
5 meros de propileno obtidos são particularmente adequados para produzir itens dota-
dos de um bom balanço de dureza e resistência a impacto.

É sabido que os polímeros cristalinos de propileno possuem boas características em termos de dureza, processabilidade no estado fundido, resis-
tência térmica e resistência a agentes atmosféricos e a solventes. Também é sabido
10 que sua resistência a impacto (resiliência) é muito baixa: dita propriedade pode ser
marcadamente melhorada pela adição de copolímeros de etileno e α -olefinas, tais co-
mo propileno e buteno-1, á matriz cristalina.

Ditos copolímeros heterofásicos de propileno podem ser preparados pela mistura física de um (co)polímero cristalino de propileno com um co-
15 polímero elastomérico de etileno-propileno. Naturalmente, uma ação intensiva e enér-
gica é exigida para se alcançar a dispersão da borracha copolimérica na poliolefina a
fim de se obter a mistura polimérica desejada. A formação de elastômeros termoplásti-
cos é então alcançada por meio da vulcanização dinâmica de tais misturas. Entretanto,
a homogeneidade do produto final é baixa.

A fim de evitar as desvantagens associadas com a mistura física, evitando ao mesmo tempo a necessidade de vulcanizar dinamicamente as mis-
20 turas, têm-se feito esforços para produzir misturas químicas ou de reator de um poli-
propileno cristalino e de um copolímero amorfo de etileno-propileno por uma polimeri-
zação seqüencial em um ou mais reatores. Foram adotados diferentes métodos de
25 produção: dois reatores em série, eventualmente com um catalisador diferente em
cada reator. Usando uma seqüência de dois reatores de polimerização na presença de
um sistema catalítico Ziegler-Natta e ajustando as condições do processo, é possível
produzir uma ampla faixa de copolímeros heterofásicos de propileno, bem como de
concentrações de componente cristalino e de componente amorfo. De fato, cada rea-
30 tor pode trabalhar em diferentes condições de polimerização, em termos de catalisa-
dor, pressão, temperatura, quantidades de comonômero(s) e de regulador(es) de peso
molecular.

A patente EP 373 660 descreve um processo para produzir composições de polipropileno com uma alta resistência a impacto em baixas tempe-
35 raturas e boa transparência. O processo é executado numa seqüência de dois reato-
res de polimerização. No primeiro reator, o propileno é copolimerizado com uma pe-
quena quantidade de etileno ou de uma outra α -olefina para obter o copolímero cris-
talino: a polimerização neste estágio é executada numa suspensão líquida de

propileno mantendo uma sobrepressão adequada e constante do comonômero desejado. No segundo reator, o etileno é copolimerizado com propileno e/ou com α -olefinas maiores para obter o componente elastomérico: esta etapa é executada num reator em fase gasosa mantendo a composição da mistura gasosa constante.

5 A patente EP 416 379 descreve um processo para produzir uma composição poliolefínica termoplástica executada numa seqüência de pelo menos dois estágios de polimerização. A composição polimérica obtida compreende: a) mais de 60 a 85 partes de uma fração polimérica cristalina; b) de 1 a menos de 15 partes de uma fração copolimérica semicristalina essencialmente linear, de baixa densidade, tendo uma
10 cristalinidade de 20 a 60%; e c) de 10 a menos de 39 partes de uma fração copolimérica amorfa contendo de 30 a 80% em peso de etileno. O método preferido de preparação é um processo multiestágios compreendendo a polimerização do componente a) na presença de propileno líquido, e a polimerização do componente b) e c) em fase gasosa. O componente a) obtido do primeiro reator em fase líquida é transferida para um tubo de
15 evaporação e quaisquer monômeros não reagidos são desgaseificados essencialmente a pressão atmosférica e então é alimentado a um segundo reator para uma polimerização em fase gasosa dos monômeros relevantes para formar os componentes b) e c). O produto resultante é então transferido para o segundo reator para uma polimerização adicional em fase gasosa dos monômeros relevantes a fim de aumentar a quantidade dos
20 componentes b) e c) no produto final.

A patente EP 640 649 descreve um processo para produzir uma composição poliolefínica tendo um bom balanço de módulo flexional e resistência a impacto, a composição compreendendo:
de 30 a 60% de homopolímero ou copolímero de propileno solúvel em xileno à
25 temperatura ambiente numa percentagem de menos de 5%;
de 14 a 30% de uma fração consistindo de copolímeros de propileno com etileno, dita fração sendo solúvel em xileno à temperatura ambiente numa percentagem variando de 60 a 99%;
de 10 a 25% de um copolímero de etileno com uma α -olefina C_3 - C_8 numa quantidade
30 variando de 10 a 30%, dito copolímero sendo solúvel em xileno à temperatura ambiente numa percentagem de 10 a 50%;
de 5 a 45% de uma carga mineral na forma de partículas tendo um diâmetro médio de 0,1 a 5,0 μ m.

Estas composições são preparadas por processos de
35 polimerização seqüencial baseados no uso de catalisadores Ziegler-Natta particulares, produzindo em polimerização uma mistura de componentes A), B) e C), e então adicionando o componente D) por mistura. A polimerização é executada em uma fase gasosa em pelo menos três estágios consecutivos, um para cada um dos componentes

mencionados acima, operando em cada reator de fase gasosa na presença do polímero e do catalisador proveniente do estágio anterior.

Entretanto, os processos de polimerização em multiestágios descritos nas patentes EP 373 660, EP 416 379 e EP 640 649 acima levam a copolímeros heterofásicos finais tendo uma fração amorfa faltando em homogeneidade. De fato, em cada reator de dito processo em cascata é gerado um polímero diferente em termos de peso molecular, composição química e cristalinidade, de modo que o polímero final exibe uma heterogeneidade intrínseca, causada pela distribuição do tempo de residência. A diferença inerente nos tempos de residência das partículas poliméricas que saem de cada etapa de polimerização leva a uma falta de homogeneidade no produto final, especialmente quando se quer preparar duas fases elásticas distintas tendo um teor diferente de etileno. Dependendo do tempo de residência na seqüência de etapas de polimerização, as partículas poliméricas obtidas mostram uma fração maior ou menor feita de uma fase mais elástica e uma maior ou menor fração feita de uma fase menos elástica (ou vice-versa).

A falta de homogeneidade e o baixo grau de dispersão mútua das duas frações pode acarretar problemas sérios e desvantagens a jusante da seção de acabamento da instalação de polimerização. De fato, após a aplicação de vapor e secagem do polímero, os pós são pneumáticamente transportados para tanques de armazenagem, onde as partículas de polímero são armazenadas antes de serem submetidas a extrusão.

Se as duas frações elásticas não estiverem mutuamente bem dispersas na matriz cristalina, o polímero tem um baixo grau de homogeneidade, de modo que a presença de uma quantidade excessiva da fração mais elástica na superfície das partículas aumenta consideravelmente a pegajosidade das partículas de polímero. Como conseqüência, o fenômeno da aglomeração entre as partículas contíguas pode ocorrer facilmente durante o transporte pneumático do polímero, e especialmente durante o tempo de armazenagem dos pós de polímero nos tanques. O polímero pode aderir às paredes dos tanques de armazenagem ou ocasionar a formação de aglomerados de polímero: estas desvantagens devem ser evitadas a fim de gerenciar confiavelmente as partículas de polímero ao longo da linha que conecta a seção de acabamento à etapa de extrusão.

Um aperfeiçoamento sobre a falta de homogeneidade tipicamente dada pelos processos convencionais de polimerização é representada pelo processo de polimerização em fase gasosa descrito na patente anterior do depositante EP-B-1012195. Este processo é executado em um reator de fase gasosa tendo zonas de polimerização interconectadas, em que as partículas poliméricas em crescimento fluem através de uma primeira zona de polimerização (elevadora) sob condições de fluidização

rápida, deixam dita zona elevadora e entram numa segunda zona de polimerização (abaixadora) através da qual elas fluem numa forma densificada sob a ação da gravidade, deixam dita zona abaixadora e são reintroduzidas na zona elevadora, estabelecendo assim uma circulação do polímero entre as duas zonas de polimerização.

5 Um fluido de composição diferente daquele presente na zona elevadora é introduzido na porção superior da zona abaixadora, atuando assim como uma barreira para a mistura gasosa proveniente da zona elevadora. Ajustando-se apropriadamente as condições de polimerização em ditas duas zonas de polimerização, é possível produzir uma ampla gama de homopolímeros bimodais e copolímeros estatísticos. A recirculação contínua
10 das partículas de polímero em crescimento através de zonas de reação de composições diferentes permite aumentar o nível de homogeneidade do polímero final em comparação com os produtos obtidos a partir da seqüência de reatores de polimerização conectados em série.

Entretanto, a descrição do pedido de patente EP-B-1012195
15 não ensina como obter copolímeros heterofásicos de propileno dotados de propriedades satisfatórias de dureza e resistência a impacto. De fato, os copolímeros heterofásicos dotados de tais características não podem ser obtidos de acordo com a descrição da patente EP-B-1012195, uma vez que alimentar uma grande quantidade de etileno à zona elevadora para produzir o componente elástico inevitavelmente entraria na zona
20 abaixadora, baixando assim consideravelmente o grau de cristalinidade do componente polimérico preparado na zona abaixadora: conseqüentemente, não seria possível preparar na zona abaixadora uma fração polimérica dotada de uma alta cristalinidade.

Em vista do antecedente, há a necessidade de se adaptar o processo descrito na patente EP-B-1012195 à preparação de copolímeros heterofásicos
25 de propileno, superando as desvantagens de baixa homogeneidade dos copolímeros obtidos pelos processos convencionais de polimerização em fase gasosa.

Foi agora encontrado um processo para preparar copolímeros heterofásicos de propileno pela polimerização de propileno na presença de um catalisador de polimerização e de hidrogênio como regulador de peso molecular, o
30 processo compreendendo as seguintes etapas:

- a) polimerizar propileno numa fase gasosa ou líquida, opcionalmente juntamente com um ou mais comonômeros α -olefínicos, para preparar uma fração polimérica cristalina;
- b) copolimerizar etileno com propileno e/ou buteno-1, e opcionalmente com um ou mais copolímeros α -olefínicos C_5-C_{12} , num reator de fase gasosa tendo zonas de
35 polimerização interconectadas, em que as partículas poliméricas em crescimento fluem para cima através de uma primeira zona de polimerização (elevadora) sob condições de fluidização rápida ou de transporte, deixam dita zona elevadora e entram numa segunda zona de polimerização (abaixadora) através da qual elas fluem para

baixo sob a ação da gravidade, deixam dita zona abaixadora e são reintroduzidas na zona elevadora, estabelecendo assim uma circulação de polímero entre ditas duas zonas de polimerização.

O processo de acordo com o presente invento permite obter a partir da etapa a) um homopolímero de propileno de alta cristalinidade ou um copolímero estatístico de propileno, enquanto na etapa b) é formado um copolímero amorfo. Em particular, o polímero final descarregado a partir da seqüência de reatores de polimerização pode compreender duas frações distintas de polímero elastomérico produzidas na etapa b), intimamente misturadas e dispersadas na fração polimérica altamente cristalina formada na etapa a) de polimerização.

Os copolímeros heterofásicos de propileno obtidos por meio do presente invento são particularmente adequados para produzir itens dotados de um bom balanço de dureza e resistência a impacto. Estas propriedades mecânicas são particularmente dignas de atenção na indústria automotiva para produzir detalhes interiores e pára-choques.

De acordo com o presente invento, as propriedades físico-mecânicas acima podem ser obtidas executando a (co)polimerização de propileno em dois reatores de polimerização interconectados em série. Estes reatores podem ser reatores em fase gasosa do tipo descrito na patente EP-B-1012195, caracterizados por duas zonas de polimerização interconectadas, onde as partículas de polímero fluem sob diferentes condições de fluidização e composições de reagentes.

Na primeira zona de polimerização (elevadora), são estabelecidas condições de fluidização rápida pela alimentação de uma mistura gasosa compreendendo uma ou mais α -olefinas a uma velocidade maior que a velocidade de transporte das partículas poliméricas. A velocidade de dita mistura gasosa está preferencialmente compreendida entre 0,5 e 15 m/s, mais preferencialmente entre 0,8 e 5 m/s. Os termos "velocidade de transporte" e "condições de fluidização rápida" são bem conhecidos do estado da técnica; para uma definição delas, vide, p.ex., "D. Geldart, Gás Fluidisation Technology, p. 155 em diante, J. Wiley & Sons Ltd., 1986".

Na segunda zona de polimerização (abaixadora), as partículas de polímero fluem sob a ação da gravidade em uma forma densificada, de modo que são alcançados altos valores de densidade do sólido (massa do polímero por volume de reator), que se aproximam da densidade aparente do polímero. Em outras palavras, o polímero flui verticalmente para baixo através da zona abaixadora num fluxo compactado, de modo que somente pequenas quantidades de gás são arrastadas entre as partículas de polímero.

De acordo com uma primeira e preferida forma de realização do presente invento, é usada uma seqüência de dois reatores de fase gasosa tendo as

zonas de polimerização interconectadas acima para executar ambas as etapas a) e b).

De acordo com uma segunda forma de realização do presente invento, a etapa de polimerização a) pode ser realizada em um reator de fase líquida, preferencialmente um reator cíclico.

5 De acordo com uma forma alternativa de realização, um reator de fase gasosa e leito fluidizado pode ser usado para executar a etapa a) do presente invento.

10 Preferencialmente, nenhum comonômero é alimentado ao primeiro reator, de modo que um homopolímero altamente cristalino de propileno seja obtido a partir da etapa a). Entretanto, quantidades limitadas de comonômeros também podem ser alimentadas à etapa a), desde que a fração polimérica obtida tenha uma solubilidade em xileno à temperatura ambiente menor que 7% em peso, preferencialmente menor que 4%, caso contrário a cristalinidade de dita fração polimérica seria insatisfatória.

15 Geralmente, a fração polimérica cristalina obtida na etapa a) forma de 30 a 90% em peso, preferencialmente de 60 a 90% em peso, do copolímero heterofásico produzido no processo global, i.e., nos primeiro e segundo reatores conectados em série.

Etapa de polimerização a) - Primeira forma de realização

20 De acordo com uma primeira forma de realização do presente invento, é usado um reator de fase gasosa tendo as zonas de polimerização interconectadas acima para executar a etapa a).

25 Uma mistura gasosa compreendendo propileno, hidrogênio e um gás inerte é alimentada a dito reator na presença de um catalisador altamente ativo do tipo Ziegler-Natta ou metaloceno.

A temperatura de operação do reator de fase gasosa da etapa a) é escolhida entre 50 e 120°C, preferencialmente entre 70 e 95°C, enquanto que a pressão de operação é de entre 0,5 e 10 MPa, preferencialmente de entre 1,5 e 5,0 MPa.

30 O reator de fase gasosa da etapa a) pode ser operado mantendo concentrações similares de propileno e hidrogênio dentro da zona elevadora e da zona abaixadora. Neste caso, uma fração polimérica cristalina monomodal é produzida na etapa a) de polimerização executando as seguintes condições de operação nas zonas elevadora e abaixadora: a razão molar hidrogênio/propileno é compreendida entre 0,0005 e 1,0, preferencialmente entre 0,01 e 0,2, o monômero de propileno estando
35 compreendido de 20 a 100% em volume, preferencialmente de 50 a 80% em volume, com base no volume total dos gases presentes no reator. A porção remanescente da mistura de alimentação é compreendida por gases inertes e um ou mais comonômeros α -

olefínicos, se houver. Os gases inertes, úteis para dissipar o calor gerado pela reação de polimerização, são convenientemente escolhidos dentre nitrogênio ou preferencialmente hidrocarbonetos leves saturados, o mais preferido sendo o propano.

A fim de ampliar a distribuição de pesos moleculares da fração cristalina de polipropileno, o reator de fase gasosa da etapa a) pode ser convenientemente operado estabelecendo condições diferentes de concentração de propileno e hidrogênio dentro das zonas elevadora e abaixadora. Neste caso particular, é produzida uma fração polimérica cristalina tendo uma distribuição bimodal de pesos moleculares na etapa a) de polimerização. Para esta finalidade, na etapa a) a mistura gasosa arrastando as partículas poliméricas e proveniente da zona elevadora pode ser parcialmente ou totalmente impedida de entrar na zona abaixadora, para obter duas zonas de composição de gás diferentes. Isto pode ser alcançado pela alimentação de uma mistura gasosa e/ou líquida na zona abaixadora através de uma linha situada num ponto adequado da zona abaixadora, preferencialmente na parte superior dela. Dita mistura gasosa e/ou líquida deve ter uma composição adequada, diferente daquela da mistura gasosa presente na zona elevadora. O fluxo de dita mistura gasosa e/ou líquida pode ser regulado para que um seja gerado um fluxo ascendente de gás em contracorrente com o fluxo das partículas poliméricas, particularmente no topo da zona abaixadora, atuando como uma barreira à mistura gasosa proveniente da zona elevadora.

Vantajosamente, uma mistura com um teor relativamente baixo de hidrogênio pode ser alimentada à parte superior da zona abaixadora, a fim de produzir na zona abaixadora um polímero de propileno com um peso molecular médio maior que o do polipropileno produzido na zona elevadora. Neste caso, a etapa a) produzi um polipropileno cristalino tendo uma distribuição bimodal de pesos moleculares de acordo com as seguintes condições de operação: a razão molar hidrogênio/propileno na zona abaixadora pode estar compreendida entre 0 e 0,2, a concentração de propileno estando compreendida entre 20 e 100%, preferencialmente de 50 a 80% em volume com base no volume total dos gases presentes na zona abaixadora.

Na zona elevadora, a razão molar de hidrogênio/propileno pode estar compreendida entre 0,0005 e 1,0, a concentração de propileno estando compreendida entre 20 e 99% em volume com base no volume total dos gases presentes na zona elevadora. O gás remanescente compreende propano ou gases inertes similares, e opcionalmente um ou mais comonômeros α -olefínicos C_4 - C_{12} .

Etapa de polimerização a) - Segunda forma de realização

De acordo com uma característica peculiar do processo do presente invento, um reator de fase gasosa tendo zonas de polimerização interconectadas (descritas em detalhes em conexão com as figuras 1 e 2) é usado para

executar a etapa de polimerização b). O polímero de propileno e o gás de arrasto descarregados da etapa de polimerização a) são portanto transferidos para dito reator de polimerização em fase gasosa.

5 Preferencialmente, o pó de polímero é passado através de uma etapa de separação de sólido/gás, para que a mistura gasosa proveniente da etapa a) seja impedida de entrar no reator de fase gasosa da etapa b). A mistura gasosa pode ser separada e reciclada de volta ao primeiro reator de polimerização, enquanto as partículas de polímero são alimentadas ao reator da etapa b).

10 Um ponto adequado de alimentação do polímero no segundo reator é na conexão de fundo entre a zona abaixadora e a zona elevadora, onde a concentração de sólido é particularmente baixa, para que as condições de fluxo não sejam afetadas negativamente pela introdução das partículas de polímero provenientes da etapa a).

15 A temperatura de operação na etapa b) está na faixa de 50 a 120°C, e a pressão está na faixa de 0,5 a 10 MPa. Objetiva-se que dito reator em fase gasosa prepare uma fração polimérica amorfa copolimerizando etileno com propileno e/ou buteno-1.

20 De acordo com uma forma de realização do presente invento, o reator de fase gasosa da etapa b) pode ser operado mantendo concentrações de monômeros e hidrogênio similares dentro das zonas elevadora e abaixadora. Neste caso, é produzida somente uma fração elastomérica na etapa b) de polimerização, dita fração sendo parcialmente solúvel em xileno à temperatura ambiente numa percentagem variando de 15 a 98% em peso, preferencialmente de 40 a 90%. A razão molar de hidrogênio/etileno na etapa b) está compreendida entre 0 e 0,5, a concentração de etileno estando compreendida entre 3,0 a 80%, preferencialmente de 5,0 a 50% em volume, a
25 concentração total de propileno e/ou de buteno-1 estando compreendida entre 10 e 90% em volume.

30 Um ou mais comonômeros α -olefínicos C₅-C₁₂ também podem ser alimentados à etapa b), opcionalmente junto com propano ou outros gases inertes. Os comonômeros podem ser selecionados dentre penteno-1, hexeno-1, 4-metil-penteno-1, hepteno-1 e octeno-1, preferencialmente hexeno-1.

35 De acordo com uma forma alternativa e preferida de realização do presente invento, o reator de fase gasosa da etapa b) pode ser convenientemente operado estabelecendo condições diferentes de concentração de monômeros e de hidrogênio dentro das zonas elevadora e abaixadora. Neste caso particular, são produzidas duas frações poliméricas elastoméricas distintas na etapa b) de polimerização. Para esta finalidade, na etapa b) a mistura gasosa que arrasta as partículas poliméricas e é proveniente da zona elevadora pode ser parcialmente ou

totalmente impedida de entrar na zona abaixadora, para obter duas zonas de composições gasosas diferentes. Isto pode ser alcançado alimentando-se uma mistura gasosa e/ou líquida na zona abaixadora através de uma linha situada num ponto adequado da zona abaixadora, preferencialmente na parte superior dela. Dita mistura gasosa e/ou líquida deve ter uma composição adequada, diferente daquela da mistura gasosa presente na zona elevadora.

Em particular, é vantajoso alimentar uma mistura de barreira tendo um teor de etileno mais baixo que a mistura gasosa proveniente da zona elevadora, a fim de produzir uma fração polimérica elastomérica mais rica em etileno na zona elevadora. Preferencialmente, a mistura de barreira compreende em sua maioria propileno líquido ou buteno-1 com pequenas quantidades de etileno dissolvido. Como conseqüência, são produzidos dois componentes elásticos diferentes no reator de fase gasosa da etapa b), e a concentração dos monômeros na zona elevadora difere daquela da zona abaixadora.

Na zona abaixadora, podem ser estabelecidas as seguintes condições de operação:

- razão molar H_2/C_2H_4 compreendida entre 0 e 0,4;
- razão molar $C_2H_4/C_2H_4+C_3H_6$ compreendida entre 0,01 e 0,6, preferencialmente entre 0,1 e 0,5;
- concentração total de propileno e/ou de buteno-1 estando compreendida entre 5,0 e 90% em volume, com base no volume total de gases presentes na zona abaixadora.

O gás remanescente compreende propano ou gases inertes similares, e opcionalmente um ou mais comonômeros α -olefínicos C_5-C_{12} . Um componente de borracha de etileno/propileno é produzido na zona abaixadora da etapa b), dito componente contendo uma percentagem de etileno variando de 10 a 60% em peso, preferencialmente de 20 a 45% em peso.

Na zona elevadora, as seguintes condições operacionais podem ser estabelecidas:

- razão molar H_2/C_2H_4 de 0,005 a 1,0;
- razão molar $C_2H_4/C_2H_4+C_3H_6$ compreendida entre 0,1 e 1, preferencialmente entre 0,2 e 0,6;
- concentração total de propileno e/ou de buteno-1 estando compreendida entre 10 e 95% em volume, com base no volume total de gases presentes na zona elevadora.

O gás remanescente compreende propano ou gases inertes similares, e opcionalmente um ou mais comonômeros α -olefínicos C_5-C_{12} . Um componente de borracha de etileno/propileno é produzido na zona elevadora da etapa b), dito componente contendo uma percentagem de etileno variando de 30 a 80% em peso, preferencialmente de 40 a 70% em peso.

O copolímero heterofásico final, descarregado através de uma linha situada na parte do fundo da zona abaixadora do segundo reator, é o polímero derivado da polimerização seqüencial nos reatores das etapas a) e b). Quando são estabelecidas concentrações diferentes de etileno nas zonas de polimerização da etapa b), o processo de acordo com o presente invento permite ligar um componente elastomérico mais amorfo com um componente elastomérico menos amorfo, provendo simultaneamente uma dispersão eficiente dos ditos dois componentes elastoméricos na matriz cristalina produzida na primeira etapa a) de polimerização.

Os pós de polímero provenientes do processo de polimerização do presente invento exibem altos valores de fluidez, como demonstrado pelos exemplos de trabalho dados abaixo. Esta é uma propriedade importante dos copolímeros obtidos, provendo uma minimização do fenômeno de aglomeração entre as partículas contíguas durante o transporte pneumático do polímero, e especialmente durante a armazenagem dos pós poliméricos em silos.

Os copolímeros heterofásicos de propileno obtidos pelo processo de acordo com o presente invento são dotados de um balanço aperfeiçoado de dureza e resistência a impacto. Os exemplos de trabalho exibem valores de impacto Izod a 23°C maiores que 44 kJ/m², em combinação com valores de módulo flexional maiores que 1115 MPa. Devido a estas propriedades físico-mecânicas, os copolímeros heterofásicos do presente invento podem ser usados com sucesso para fabricar partes, componentes e materiais úteis na indústria automotiva, tais como itens de acabamento interior e pára-choques. Eles também podem ser usados na fabricação de itens para o mercado consumidor industrial, incluindo as indústrias médica, de móveis, de ferramentas, de construção e recreacional/esportiva.

O processo de acordo com o presente invento será agora descrito em detalhes com referência aos desenhos anexos, que são ilustrativos e não limitativos do escopo do processo reivindicado.

A fig. 1 mostra a primeira forma de realização do presente invento, em que os reatores para executar as etapas de polimerização a) e b) são reatores de fase gasosa tendo zonas de polimerização interconectadas.

O primeiro reator (etapa a) compreende uma zona elevadora (1) e uma zona abaixadora (2), em que as partículas poliméricas fluem, respectivamente, para cima sob condição de fluidização rápida ao longo da direção da seta (14) e para baixo, sob a ação da gravidade, ao longo da direção da seta (15). A zona elevadora (1) e a zona abaixadora (2) estão apropriadamente interconectadas pelas seções (3) e (5). Em dito primeiro reator, o propileno é polimerizado na presença de hidrogênio para produzir uma fração polimérica cristalina. Para este fim, uma mistura gasosa compreendendo propileno, hidrogênio e propano como diluente inerte é alimentada a dito primeiro reator

através de uma ou mais linhas (13) adequadamente dispostas em qualquer ponto do sistema de reciclagem de acordo com o conhecimento dos técnicos da área. A polimerização é executada na presença de um sistema catalítico altamente ativo do tipo Ziegler-Natta ou metaloceno. Os vários componentes catalíticos são alimentados através da linha (12) à zona elevadora (1) na parte inferior desta. Após percorrer a zona elevadora (1), as partículas poliméricas e a mistura gasosa deixam a zona elevadora e são transportadas até uma zona de separação (4) de sólido/gás. A separação de sólido/gás pode ser efetuada pelo uso de meios convencionais de separação tais como, por exemplo, um separador centrífugo (ciclone) do tipo axial, espiral, helicoidal ou tangencial.

A partir da zona de separação (4), o polímero entra na zona abaixadora (2). A mistura gasosa que deixa a zona de separação (4) é reciclada à zona elevadora (1) por meio de uma linha de reciclagem (6), equipada com meios para a compressão (7) e resfriamento (8).

Após os meios de compressão (7) e de resfriamento (8), o gás de reciclagem é dividido em duas correntes separadas, a primeira é transferida para a seção de conexão (5) via linha (9) para auxiliar a transferência das partículas de polímero da zona abaixadora (2) para a zona elevadora (1). A segunda corrente de gás de reciclagem é alimentada via linha (10) ao fundo da zona elevadora (1) para estabelecer condições de fluidização rápida na zona elevadora (1).

Quando se deseja preparar uma fração polimérica cristalina com distribuição bimodal de pesos moleculares na etapa a) de polimerização, uma parte do gás de reciclagem da linha (6) é enviada via linha (16) a um condensador (17), onde a corrente gasosa é resfriada numa temperatura envolvendo a condensação parcial de propileno e dos gases inertes tais como o propano. Um vaso de separação (18) é situado a jusante do condensador (17). A mistura gasosa enriquecida em hidrogênio que se coleta no topo do vaso (18) é reciclada via linha (20) à linha de reciclagem (6). Por outro lado, o líquido condensado é alimentado à zona abaixadora (2) via linha (21). Dito líquido pode ser alimentado a dita zona abaixadora (2) por meio de uma bomba (19). Os componentes de composição que devem estar presentes na zona abaixadora (2) nas quantidades previamente indicadas podem ser alimentados como um líquido diretamente na linha (21) via linha (22).

A linha (21) para alimentar a barreira líquida é situada na parte superior da zona abaixadora (2) e permite evitar parcialmente ou totalmente que a mistura gasosa proveniente da zona elevadora (1) entre na zona abaixadora (2), para obter duas zonas de composições gasosas diferentes, como explicado anteriormente.

O polímero obtido da etapa a) é descarregado da parte inferior da zona abaixadora (2) e é alimentado via linha (11) a um separador de sólido/gás

(23) a fim de evitar que a mistura gasosa proveniente do primeiro reator entre no segundo reator da etapa b). Dita mistura gasosa é alimentada de volta à linha de reciclagem (6) através da linha (24), enquanto que o polímero separado de propileno é alimentado ao segundo reator.

5 O segundo reator de fase gasosa compreende uma zona elevadora (1') e uma zona abaixadora (2'), em que as partículas de polímero fluem, respectivamente, para cima sob condições de fluidização rápida ao longo da direção da seta (14') e para baixo sob a ação da gravidade ao longo da direção da seta (15'). As duas zonas de polimerização (1') e (2') são apropriadamente interconectadas pelas

10 seções (3') e (5').

O polímero de propileno que sai do separador gás/sólido (23) é alimentado através da linha (25) para a seção de conexão (5') do segundo reator de fase gasosa. Em dito segundo reator de fase gasosa, o etileno é copolimerizado com propileno e/ou buteno-1 na presença de propano e hidrogênio para produzir uma fração

15 polimérica elastomérica. Uma mistura gasosa compreendendo etileno, propileno e/ou buteno-1, hidrogênio e propano é alimentada a dito segundo reator de fase gasosa através de uma ou mais linhas (13'), adequadamente situada em qualquer ponto da linha de reciclagem (6') de acordo com o conhecimento dos técnicos da área.

Analogamente ao primeiro reator, as partículas de polímero em crescimento e a mistura gasosa deixam a zona elevadora (1') e são transportados

20 para uma zona (4') de separação de sólido/gás. A partir da zona de separação (4'), o polímero entra na zona abaixadora (2'), enquanto que a mistura gasosa é coletada no topo do separador (4'), a partir do qual a mistura gasosa é transferida via linha (6') para um compressor (7'). A jusante do compressor (7') a corrente gasosa é dividida em duas

25 correntes: uma primeira corrente é enviada através da linha (16) ao condensador (17'), onde é resfriada até uma temperatura em que o propileno e/ou o buteno-1 juntamente com o propano são parcialmente condensados. A segunda corrente contendo o gás de reciclagem é resfriada por meio dos meios de resfriamento (8') e é alimentada no estado gasoso à zona de conexão (5') através da linha (9') e ao fundo da zona elevadora (1') via

30 linha (10'). Um vaso de separação (18') é colocado a jusante do condensador (17'). A mistura gasosa enriquecida em hidrogênio e etileno, que se coleta no topo do vaso (18') é reciclada via linha (20') para a linha de reciclagem (6'). Ao contrário, o líquido condensado é alimentado à zona abaixadora (2') via linha (21'). Dito líquido pode ser alimentado a dita zona abaixadora (2') por meio de uma bomba (19').

35 Os componentes de composição (etileno, propileno e/ou buteno-1, comonômeros C_5-C_{12} opcionais) que devem estar presentes na zona abaixadora (2') nas quantidades mencionadas acima podem ser alimentados como um líquido diretamente para dentro da linha (21') via linha (22'). A linha (21') para alimentar a

barreira líquida é colocada na parte superior da zona abaixadora (2').

O copolímero de etileno/propileno final resultante das etapas de polimerização (a) e (b) é descarregado via linha (11').

5 A fig. 2 mostra uma segunda forma de realização do presente invento, de acordo com a qual a etapa de polimerização a) é realizada em um reator cíclico líquido.

O propileno líquido, juntamente com os componentes catalíticos prepolimerizados, é alimentado ao reator cíclico líquido (30) via linha (31). A lama de polipropileno obtida é continuamente descarregada do reator cíclico (30) e transferida via linha (32) para um tubo (33) com jaqueta de vapor, para garantir a vaporização do monômero durante o transporte do polímero até um tambor de evaporação (34) operando numa pressão na faixa de 16 a 20 MPa.

10 Uma corrente gasosa de monômeros não reagidos é coletada no topo do tambor de evaporação (34) antes de ser alimentada via linha (35) a um condensador (36), onde os monômeros não reagidos são condensados antes da reciclagem ao reator cíclico (30). Os monômeros líquidos de composição são introduzidos via linha (38) para dentro de um tanque de suprimento (37), a partir do qual os monômeros líquidos são retirados e transportados via linha (40) até o reator cíclico (30) por meio de uma bomba (39).

20 A fração de polipropileno cristalino coletada no fundo do tambor de evaporação (34) é transportada via linha (41) até o reator em fase gasosa da etapa b) tendo a mesma disposição e os mesmos elementos já descritos em detalhes com relação à fig. 1.

25 O processo de polimerização de acordo com o presente invento pode ser executado na presença de um sistema catalítico altamente ativo do tipo Ziegler-Natta ou metalloceno.

30 Um sistema catalítico Ziegler-Natta compreende os catalisadores obtidos pela reação de um composto de metal de transição dos grupos 4 a 10 da Tabela Periódica dos Elementos (nova notação) com um composto organometálico dos grupos 1, 2 ou 13 da Tabela Periódica dos Elementos.

35 Em particular, o composto de metal de transição pode ser escolhido dentre os compostos de Ti, V, Zr, Cr e Hf. Os compostos preferidos são aqueles de fórmula $Ti(OR)_nX_{y-n}$ em que n está compreendido entre 0 e y , y é a valência do titânio; X é halogênio e R é um composto hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono ou um grupo COR. Dentre eles, são particularmente preferidos os compostos de titânio tendo pelo menos uma ligação Ti-halogênio tal como os tetrahaletos ou halogenoalcoólitos de titânio. Os compostos específicos preferidos de titânio são $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OBu)Cl_3$, $Ti(OBu)_2Cl_2$, $Ti(OBu)_3Cl$.

Os compostos organometálicos preferidos são os compostos organo-Al e em particular os compostos alquil-Al. O composto alquil-Al é preferencialmente escolhido dentre os compostos trialquil alumínio tais como, por exemplo, trietilalumínio, triisobutilalumínio, tri-n-butilalumínio, tri-n-hexilalumínio, tri-n-octilalumínio. Também é possível usar haletos de alquilalumínio, hidretos de alquilalumínio ou sesquicloreto de alquilalumínio tais como $AlEt_2Cl$ e $Al_2Et_3Cl_3$, opcionalmente em mistura com ditos compostos trialquilalumínio.

São catalisadores ZN de alto rendimento particularmente adequados aqueles em que o composto de titânio é suportado em haleto de magnésio na forma ativa que é preferencialmente $MgCl_2$ na forma ativa. Compostos doadores de elétrons internos podem ser escolhidos dentre ésteres, éteres, aminas e cetonas. Em particular, é preferido o uso de compostos pertencentes aos 1,3-diéteres, ftalatos, benzoatos e succinatos.

A fim de se obter um polipropileno cristalino altamente isotático a partir da etapa a) de polimerização, é conveniente usar, além do doador de elétrons presente no componente catalítico sólido, um doador de elétrons externo (ED) adicionado ao componente catalítico alquilalumínio ou ao reator de polimerização. Estes doadores de elétrons externos podem ser escolhidos dentre álcoois, glicóis, ésteres, cetonas, aminas, amidas, nitrilas, alcoxisilanos e éteres. Os compostos doadores de elétrons (ED) podem ser usados sozinhos ou em misturas. Preferencialmente o composto (ED) é escolhido dentre éteres alifáticos, ésteres e alcoxisilanos. Os éteres preferidos são os éteres alifáticos C_2-C_{20} e em particular os éteres cíclicos tendo preferencialmente de 3 a 5 átomos de carbono, tais como tetrahydrofurano (THF), dioxano.

Os ésteres preferidos são os ésteres alquila de ácidos carboxílicos alifáticos C_1-C_{20} e em particular os ésteres alquila C_1-C_8 de ácidos monocarboxílicos alifáticos tais como acetato de etila, formiato de metila, formiato de etila, acetato de metila, acetato de propila, acetato de i-propila, acetato de n-butila e acetato de i-butila.

Os alcoxisilanos preferidos são os de fórmula $R_a^1R_b^2Si(OR^3)_c$, em que a e b são inteiros de 0 a 2, c é um inteiro de 1 a 3 e a soma $(a+b+c)$ é 4; R^1 , R^2 e R^3 são radicais alquila, cicloalquila ou arila com de 1 a 18 átomos de carbono. São particularmente preferidos os compostos de silício em que a é 1, b é 1 e c é 2, pelo menos um dentre R^1 e R^2 é escolhido dentre grupos ramificados alquila, cicloalquila ou arila com de 3 a 10 átomos de carbono e R^3 é um grupo alquila C_1-C_{10} , em particular metila. Exemplos de tais compostos preferidos de silício são metilciclohexildimetoxisilano, difenildimetoxisilano, metil-t-butildimetoxisilano, didiclopentildimetoxisilano. Além disso, também são preferidos os compostos de silício em que a é 0, c é 3, R^2 é um grupo alquila ramificada ou cicloalquila e R^3 é metila.

Exemplos de tais compostos preferidos de silício são ciclohexiltrimetoxissilano, t-butiltrimetoxissilano e t-hexiltrimetoxissilano.

Os catalisadores acima mostram, em adição a uma alta atividade de polimerização, também boas propriedades morfológicas, o que os torna particularmente adequados para o processo de polimerização em fase gasosa de acordo com o presente invento.

Os sistemas catalíticos baseados em metallocenos também podem ser usados no processo de acordo com o presente invento e eles compreendem:

- pelo menos um composto de metal de transição contendo pelo menos uma ligação π ;
- pelo menos um alumoxano ou um composto capaz de formar um cátion alquilmetalloceno; e
- opcionalmente um composto organo-alumínio.

Uma classe preferida de composto metálico contendo pelo menos uma ligação π são os compostos metallocenos pertencentes à seguinte fórmula (I):



em que:

M é um metal de transição pertencente aos grupos 4, 5 ou aos grupos dos lantanídeos ou actinídeos da Tabela Periódica dos Elementos; preferencialmente M é zircônio, titânio ou háfnio;

os substituintes X, iguais ou diferentes uns dos outros, são ligantes sigma monoaniônicos escolhidos dentre o grupo que consiste de hidrogênio, halogênio, R^δ , OR^δ , OCOR^δ , SR^δ , NR^δ_2 e PR^δ_2 , em que R^δ é um radical hidrocarboneto contendo de 1 a 40 átomos de carbono; preferencialmente, os substituintes X são escolhidos dentre o grupo que consiste de -Cl, -Br, -Me, -Et, -n-Bu, -sec-Bu, -Ph, -Bz, $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$, -OEt, -OPr, -OBu, -OBz e -NMe₂;

p é um inteiro igual ao estado de oxidação do metal M menos 2;

n é 0 ou 1; quando n é 0 a ponte L não está presente;

L é uma porção hidrocarboneto divalente contendo de 1 a 40 átomos de carbono, opcionalmente contendo até 5 átomos de silício, ligando Cp e A, preferencialmente L é um grupo divalente $(\text{ZR}^7)_2$; Z sendo C, Si e os grupos R^7 , iguais ou diferentes uns dos outros, sendo hidrogênio ou um radical hidrocarboneto contendo de 1 a 40 átomos de carbono;

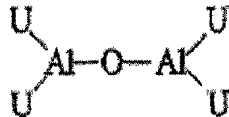
mais preferencialmente L é escolhido dentre $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, SiPh_2 , SiPhMe , $\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)$, CH_2 , $(\text{CH}_2)_2$, $(\text{CH}_2)_3$ ou $\text{C}(\text{CH}_3)_2$;

Cp é um grupo ciclopentadienila substituído ou não, opcionalmente condensado com um ou mais anéis aromáticos substituídos ou não, saturados ou não;

A tem o mesmo significado de Cp ou é uma porção NR^7 , -O, S, em que R^7 é um radical

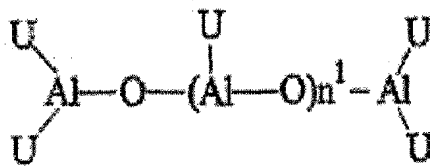
contendo de 1 a 40 átomos de carbono.

Os alumoxanos usados como componente b) são considerados como compostos lineares, ramificados ou cíclicos contendo pelo menos um grupo do tipo:



5 em que os substituintes U, iguais ou diferentes, são definidos acima.

Em particular, os alumoxanos de fórmula:



10 podem ser usados no caso de compostos lineares, em que n^1 é 0 ou um inteiro de 1 a 40 e em que os substituintes U, iguais ou diferentes, são átomos de hidrogênio, átomos de halogênio, radicais alquila C_1-C_{20} , cicloalquila C_3-C_{20} , arila C_6-C_{20} , arilalquila C_7-C_{20} ou alquilarila C_7-C_{20} , opcionalmente contendo átomos de silício ou de germânio, com a condição de que pelo menos um U é diferente de halogênio, e j varia de 0 a 1, sendo também um número não inteiro; ou alumoxanos de fórmula:



podem ser usados no caso de compostos cíclicos, em que n^2 é um inteiro de 2 a 40 e os substituintes U são definidos como acima.

15 O processo de acordo com o presente invento será agora descrito em maiores detalhes com referência aos seguintes exemplos, que de forma alguma são limitativos do objeto do presente invento.

EXEMPLOS

Caracterização

| | | |
|----|--|--------------------------------|
| 20 | Índice de fluxo de fundido, condição L (MIL): | ASTM-D 1238 (230°C/2,16 kg) |
| | Densidade: | ASTM-D 792 |
| | Índice de solubilidade (X.S.): | em xileno a 25°C |
| | Viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno | em tetrahidronaftaleno a 135°C |
| | Módulo de elasticidade flexional (MEF): | ASTM D-790 |
| 25 | Impacto IZOD: | ASTM D-4101 |

Índice de Polidispersidade (PI): esta propriedade está estritamente ligada com a distribuição de pesos moleculares do polímero em exame. Ela é inversamente proporcional à resistência ao arrasto do polímero no estado fundido. Dita resistência, chamada de módulo de separação em baixos valores de módulo, i.e., 500 Pa, foi determinada numa temperatura de 200°C usando um reômetro de placas paralelas modelo RMS-800, comercializado por Rheometrics (USA), operando numa frequência de oscilação que aumenta de 0,1 rad/s a 100 rad/s. A partir do valor do módulo de separação, o PI é obtido por meio da equação

$$PI = 54,6 \times (\text{módulo de separação})^{-1,76}$$

em que o módulo de separação é definido como a razão

$$[\text{frequência em } G' = 500 \text{ Pa}] / [\text{frequência em } G'' = 500 \text{ Pa}]$$

em que G' é o módulo de armazenagem, e G'' é o módulo baixo.

Fluidez do pó: 4 kg de pó de polímero foram carregados num cano ereto tendo uma saída cônica. O pó foi comprimido por 6 horas a 0,5 kg/cm², a uma temperatura de 80°C. Esta compressão simula a parte do fundo de um silo intermediário. Após 6 horas a válvula do fundo da saída cônica é aberta, e é medido o tempo necessário para esvaziar o cano ereto. Os pós de polímero que têm uma boa fluidez exibem tempos de fluxo menores, enquanto polímeros pegajosos exigem tempos de fluxo maiores.

Condições gerais de polimerização

O processo do presente invento foi executado sob condições contínuas numa instalação compreendendo uma seqüência de dois reatores de fase gasosa tendo zonas de polimerização interconectadas, como mostrado na figura 1.

Foi usado um catalisador Ziegler-Natta como catalisador de polimerização, compreendendo:

- um componente catalítico sólido de titânio preparado com o procedimento descrito no pedido de patente internacional WO 00/63261, Exemplo 10, de acordo com o qual foi usado 2,3-diisopropil-succinato de dietila como composto doador de elétrons interno;
- trietilalumínio (TEAL) como cocatalisador;
- dicitlopentildimetoxisilano como doador de elétrons externo.

Cerca de 2 g/h de componente catalítico sólido foram alimentados ao recipiente de pré-contato, a razão em peso de TEAL/componente sólido sendo de 5, a razão em peso de TEAL/doador externo sendo de 3,5. Os componentes catalíticos acima foram pré-contatados a uma temperatura de 15°C por 10 minutos.

Exemplo 1

Etapa a)

O catalisador, após pré-polimerização com propileno, foi alimentado via linha (12) ao primeiro reator de polimerização da figura 1. No primeiro reator, o propileno foi polimerizado usando H₂ como regulador de peso molecular e na

presença de propano como diluente inerte. A polimerização foi executada a uma temperatura de 75°C e a uma pressão de 2,8 MPa.

5 A composição da fase gasosa da etapa a) é especificada na Tabela 1, que se refere às condições de operação do primeiro reator. Nenhum comonômero foi alimentado ao primeiro reator. O propano, propileno e hidrogênio como regulador de peso molecular foram alimentados via linha (13).

10 As propriedades do polipropileno cristalino preparado no primeiro reator foram analisadas. Pode ser visto da Tabela 1 que a resina de polipropileno tinha um índice de fluxo MIL de cerca de 55 e uma fração solúvel em xileno de 3,2% em peso.

O primeiro reator produziu cerca de 70% em peso (fração % em peso) da quantidade total de polímero produzida em ambos primeiro e segundo reatores.

15 O polímero obtido no primeiro reator foi continuamente descarregado via linha (11), separado do gás no separador gás/sólido, e reintroduzido na seção de conexão (5') do segundo reator de fase gasosa.

Etapa b)

20 O segundo reator de fase gasosa objetivava preparar uma fração polimérica amorfa pela copolimerização de etileno com propileno. De acordo com este exemplo, este reator de fase gasosa é operado mantendo concentrações similares de monômeros e de hidrogênio dentro das zonas elevadora e abaixadora, para preparar uma única fração polimérica elastomérica na etapa b): estas condições são chamadas de "operação monomodal".

25 O segundo reator foi operado sob condições de polimerização a uma temperatura de cerca de 73°C, e a uma pressão de cerca de 1,9 MPa. O propano, etileno, propileno e hidrogênio foram alimentados através da linha (13') para o sistema de reciclagem.

30 As concentrações de etileno e propileno neste reator são especificadas na Tabela 2, bem como a razão molar de hidrogênio/etileno. A fração polimérica elastomérica obtida tinha uma solubilidade em xileno de cerca de 90% em peso.

Um copolímero heterofásico de propileno derivado da polimerização seqüencial acima foi continuamente descarregado da zona abaixadora do segundo reator via linha (11').

35 A Tabela 3 indica as propriedades deste copolímero tendo um bom balanço de dureza e resistência a impacto como indicado. O valor de impacto IZOD a 23°C é de 45,9 kJ/m², enquanto o módulo flexional é de 865 MPa. Também foi medida uma fluidez satisfatória.

Exemplo 2

O processo do presente invento foi executado com a mesma configuração e o mesmo catalisador de polimerização do exemplo 1.

Na etapa a), foi obtido um homopolímero de propileno de acordo com as condições de operação dadas na Tabela 1.

Na etapa b) foi produzido um copolímero com uma composição diferente da do copolímero produzido no exemplo 1. Detalhes das condições de operação nas etapas a) e b) são dados nas tabelas 1 e 2.

O copolímero produzido na etapa b) tinha uma fração solúvel em xileno de 67% em peso. A Tabela 3 mostra as propriedades físicas/mecânicas do copolímero heterofásico final. O material exibe um valor de impacto IZOD a 23°C de 4,5 kJ/m², e um módulo flexional de 1128 MPa. O pó polimérico exibe uma excelente fluidez.

Exemplo 3

O processo de acordo com o presente invento foi executado com a mesma configuração e o mesmo catalisador de polimerização do exemplo 1.

Etapa a)

Foi produzido um homopolímero de propileno de acordo com as condições de operação dadas na Tabela 1. O índice de fluxo de fundido MIL foi de 65 dg/min e cerca de 2,4% em peso do polímero eram solúveis em xileno.

Etapa b)

De acordo com este exemplo, o reator de fase gasosa foi operado estabelecendo condições diferentes de concentrações de monômeros e de hidrogênio dentro das zonas elevadora e abaixadora, para preparar duas frações poliméricas elastoméricas distintas na etapa b). As condições de operação nas duas zonas de polimerização foram diferenciadas pela alimentação de um fluido de barreira via linha (21') à parte superior da zona abaixadora. Como consequência, a zona elevadora continha uma concentração maior de etileno que a zona abaixadora. Ditas concentrações diferentes de monômeros e de hidrogênio dentro das zonas elevadora e abaixadora são indicadas na Tabela 2. O componente elástico produzido na zona elevadora se origina de uma razão de etileno/propileno de: $C_2/(C_2+C_3) = 0,457$, enquanto que o componente elástico produzido na zona abaixadora se origina de uma fase gasosa com esta razão sendo de 0,166.

A composição do fluido de barreira na linha (21') é indicada na Tabela 4. A barreira parcialmente líquida da linha (21') vem da etapa de condensação no condensador (17'), em condições de operação de 17°C e 1,9 MPa, em que parte da corrente de reciclagem é resfriada e parcialmente condensada.

Um copolímero heterofásico foi continuamente

descarregado via linha (11') e as propriedades deste polímero são especificadas na Tabela 3.

Exemplo 4

5 O processo de acordo com o presente invento foi executado com a mesma configuração e o mesmo catalisador de polimerização do exemplo 1.

Como no exemplo 3, foi preparado um homopolímero cristalino na etapa a) e um fluido de barreira foi alimentado na parte superior da zona abaixadora da etapa b), para preparar duas frações poliméricas elastoméricas distintas na etapa b). Entretanto, as concentrações de monômeros e propano diferem do exemplo 10 3 e os valores são indicados nas Tabelas 1 e 2.

O componente copolimérico produzido na zona elevadora da etapa b) se origina de uma razão de etileno/propileno de: $C_2/(C_2+C_3) = 0,395$, enquanto que o componente elástico produzido na zona abaixadora da etapa b) se origina de uma fase gasosa com esta razão sendo 0,279.

15 A Tabela 3 mostra as propriedades físicas/mecânicas do copolímero heterofásico obtido. O material exibe um valor de impacto IZOD a 23°C de 32,8 kJ/m², um módulo flexional de 947 MPa.

Exemplo 5 (Comparativo)

20 Foi usado um aparato compreendendo somente um reator de fase gasosa tendo zonas de polimerização interconectadas. Dito reator tinha a mesma configuração dos reatores de fase gasosa mostrados na figura 1.

O mesmo catalisador usado no exemplo 1 foi alimentado à zona elevadora de dito reator. A temperatura na parte elevadora do reator foi mantida em 65°C e a pressão em cerca de 2,3 MPa.

25 A fim de preparar uma fração polimérica elastomérica na zona elevadora e simultaneamente uma fração de polipropileno cristalino na zona abaixadora, dito reator de fase gasosa foi operado estabelecendo condições diferentes de concentração de monômeros e de hidrogênio dentro das zonas elevadora e abaixadora. Isto foi alcançado pela alimentação de um fluido de barreira na parte superior da zona abaixadora. As condições de operação adotadas dentro das zonas elevadora e 30 abaixadora são indicadas na Tabela 5, enquanto a composição do fluido de barreira é dada na Tabela 4.

35 As propriedades do polímero final são mostradas na Tabela 3. O copolímero heterofásico de propileno obtido exibe valores extremamente baixos de dureza, uma vez que não é possível preparar uma fração altamente cristalina na zona abaixadora devido à presença de C₂H₄ na zona abaixadora.

Além disso, o copolímero obtido é um material pegajoso, que gera desvantagens na operação estável do reator e do equipamento a jusante. A

Tabela 3 indica nenhuma fluidez do pó de polímero, porque o polímero não fluiu em todas as condições testadas.

TABELA 1 - Primeiro reator (etapa a)

| | Ex. 1 | Ex. 2 | Ex. 3 | Ex. 4 |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Condições de Operação | | | | |
| Pressão (MPa) | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,8 |
| Temperatura (°C) | 75 | 75 | 78 | 75 |
| H ₂ (% mol) | 4,3 | 4,5 | 4,7 | 5,5 |
| C ₃ H ₆ (% mol) | 71,3 | 69,0 | 73,7 | 68,7 |
| C ₃ H ₈ (% mol) | 24,4 | 26,5 | 21,6 | 25,8 |
| Fração (% peso) | 70 | 78 | 72 | 71 |
| Propriedades do polímero | | | | |
| MIL (dg/min) | 55 | 50 | 65 | 5,8 |
| XS (% peso) | 3,2 | 3,0 | 2,4 | 2,8 |
| P.I. | 6,5 | 5,9 | 6,2 | 6,4 |

TABELA 2 - Segundo reator (etapa b)

| | Ex. 1 | Ex. 2 | Ex. 3 | Ex. 4 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Condições de Operação | | | | |
| Temperatura (°C) | 73 | 73 | 73 | 73 |
| Pressão (MPa) | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,9 |
| Zona elevadora | | | | |
| H ₂ (% mol) | 1,7 | 1,7 | 3,0 | 1,2 |
| C ₃ H ₆ (% mol) | 54,9 | 19,3 | 42,2 | 31,4 |
| C ₃ H ₈ (% mol) | 20,1 | 56,9 | 19,3 | 46,9 |
| C ₂ H ₄ (% mol) | 23,3 | 22,1 | 35,5 | 20,5 |
| H ₂ / C ₂ H ₄ (% mol) | 0,073 | 0,077 | 0,085 | 0,059 |
| C ₂ H ₄ / (C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆) (% mol) | 0,298 | 0,534 | 0,457 | 0,395 |
| Zona abaixadora | | | | |
| H ₂ (% mol) | 1,64 | 1,83 | 0,71 | 1,08 |
| C ₃ H ₆ (% mol) | 57,3 | 25,8 | 69,7 | 38,3 |
| C ₃ H ₈ (% mol) | 19,0 | 54,0 | 13,0 | 44,0 |
| C ₂ H ₄ (% mol) | 20,6 | 21,4 | 13,9 | 14,8 |
| H ₂ / C ₂ H ₄ (% mol) | 0,080 | 0,086 | 0,051 | 0,073 |
| C ₂ H ₄ / (C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆) (% mol) | 0,264 | 0,453 | 0,166 | 0,279 |
| $\frac{[C_2H_4]}{[C_2H_4 + C_3H_6]}$ zona elevadora | 1,1 | 1,2 | 2,8 | 1,4 |
| $\frac{[C_2H_4]}{[C_2H_4 + C_3H_6]}$ zona abaixadora | | | | |

TABELA 3 - Copolímero final

| | Ex. 1 | Ex. 2 | Ex. 3 | Ex. 4 | Ex. 5 (Comp.) |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|------------------|
| MIL (dg/min) | 13 | 15 | 15 | 15 | 9 |
| XS (% peso) | 28,5 | 18,7 | 27 | 24,5 | 33,7 |
| IVXS (dL/g) | 2,62 | 2,83 | 3,17 | 3,08 | 2,49 |
| Módulo flexional (MPa) | 865 | 1128 | 788 | 947 | 290 |
| IZOD a 23°C (kJ/m ²) | 45,9 | 4,5 | 47,6 | 32,8 | 65 |
| Tempo de fluxo (s) | 584 | 29 | 142 | - | N.D. |

N.D. = sem descarga de pó, nenhuma fluidez de pó

TABELA 4 - Composição do fluido de barreira

| | Ex. 3 | Ex. 4 | Ex. 5 |
|---------------------------------------|-------|-------|-----------|
| H ₂ (% mol) | 0,2 | 0,5 | < 20 ppm |
| C ₃ H ₆ (% mol) | 43,8 | 28,1 | 65,6 |
| C ₃ H ₈ (% mol) | 34,0 | 54,2 | 34,4 |
| C ₂ H ₄ (% mol) | 21,9 | 17,2 | < 100 ppm |

TABELA 5 - Exemplo comparativo 5

| | |
|--|-------|
| Temperatura (°C) | 65 |
| Pressão (MPa) | 2,3 |
| Fração produzida na zona elevadora (% peso) | 30 |
| Zona elevadora | |
| H ₂ (% mol) | 1,0 |
| C ₃ H ₆ (% mol) | 56,0 |
| C ₃ H ₈ (% mol) | 33,8 |
| C ₂ H ₄ (% mol) | 9,2 |
| H ₂ / C ₂ H ₄ (% mol) | 0,109 |
| C ₂ H ₄ / (C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆) (% mol) | 0,141 |
| Zona abaixadora | |
| H ₂ (% mol) | 0,2 |
| C ₃ H ₆ (% mol) | 56,5 |
| C ₃ H ₈ (% mol) | 41,8 |
| C ₂ H ₄ (% mol) | 1,5 |
| H ₂ / C ₂ H ₄ (% mol) | 0,098 |
| C ₂ H ₄ / (C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆) (% mol) | 0,026 |
| $\frac{[C_2H_4 / (C_2H_4 + C_3H_6)]_{\text{zona elevadora}}}{[C_2H_4 / (C_2H_4 + C_3H_6)]_{\text{zona abaixadora}}}$ | 5,4 |

Reivindicações

1. Processo para preparar copolímeros heterofásicos de propileno, em um primeiro e segundo reatores conectados em série, pela polimerização de propileno na presença de um catalisador de polimerização e de hidrogênio como regulador de peso molecular, o processo sendo caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

a) polimerizar propileno num primeiro reator de fase gasosa ou líquida, opcionalmente juntamente com um ou mais comonômeros α -olefínicos, para preparar uma fração polimérica cristalina;

b) copolimerizar etileno com propileno e/ou buteno-1, e opcionalmente com um ou mais comonômeros α -olefínicos C_5 - C_{12} , num segundo reator de fase gasosa tendo zonas de polimerização interconectadas, em que as partículas poliméricas em crescimento fluem para cima através de uma primeira zona de polimerização (elevadora) sob condições de fluidização rápida ou de transporte, deixam a dita zona elevadora e entram numa segunda zona de polimerização (abaixadora) através da qual elas fluem para baixo sob a ação da gravidade, deixam a dita zona abaixadora e são reintroduzidas na zona elevadora, estabelecendo assim uma circulação de polímero entre as ditas duas zonas de polimerização,

em que duas frações distintas de polímero elastomérico são produzidas na etapa b).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que a solubilidade em xileno à temperatura ambiente da fração polimérica proveniente da etapa a) é menor que 7% em peso.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato que é usado um reator de fase gasosa tendo zonas de polimerização interconectadas para executar a etapa a).

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato que a temperatura de operação na etapa a) é escolhida entre 50 e 120°C com uma pressão entre 0,5 e 10 MPa.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato que o reator de fase gasosa da etapa a) é operado estabelecendo condições diferentes de concentração de propileno e hidrogênio dentro de ditas zonas elevadora e abaixadora.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato que a razão molar de hidrogênio/propileno na zona abaixadora é compreendida entre 0 e 0,2, a concentração de propileno sendo compreendida entre 20 e 100%.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato que a razão molar de hidrogênio/propileno na zona elevadora é compreendida entre 0,0005 e 1,0, a concentração de propileno sendo compreendida entre 20 e

99% em volume.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que a etapa a) é executada num reator cíclico de fase líquida.

5 9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato que dito reator cíclico é operado a uma temperatura de entre 50 e 90°C com uma pressão de entre 2,0 e 10 MPa.

10 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que o reator de fase gasosa da etapa b) é operado estabelecendo diferentes condições de concentração de monômeros e de hidrogênio dentro de ditas zonas elevadora e abaixadora.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato que, na dita zona abaixadora, as condições de operação são:

15 - razão molar H_2/C_2H_4 compreendida entre 0 e 0,4;
- razão molar $C_2H_4/C_2H_4+C_3H_6$ compreendida entre 0,01 e 0,6;
- concentração total de propileno e/ou de buteno-1 compreendida entre 5,0 e 90% em volume.

12. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato que o componente elástico de etileno/propileno produzido em dita zona abaixadora contém uma percentagem de etileno variando de 10 a 60% em peso.

20 13. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato que, na dita zona elevadora, as condições de operação são:

25 - razão molar H_2/C_2H_4 compreendida entre 0,005 e 1,0;
- razão molar $C_2H_4/C_2H_4+C_3H_6$ compreendida entre 0,1 e 1;
- concentração total de propileno e/ou de buteno-1 compreendida entre 10 e 95% em volume.

14. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato que o componente elástico de etileno/propileno produzido em dita zona elevadora contém uma percentagem de etileno variando de 30 a 80% em peso.

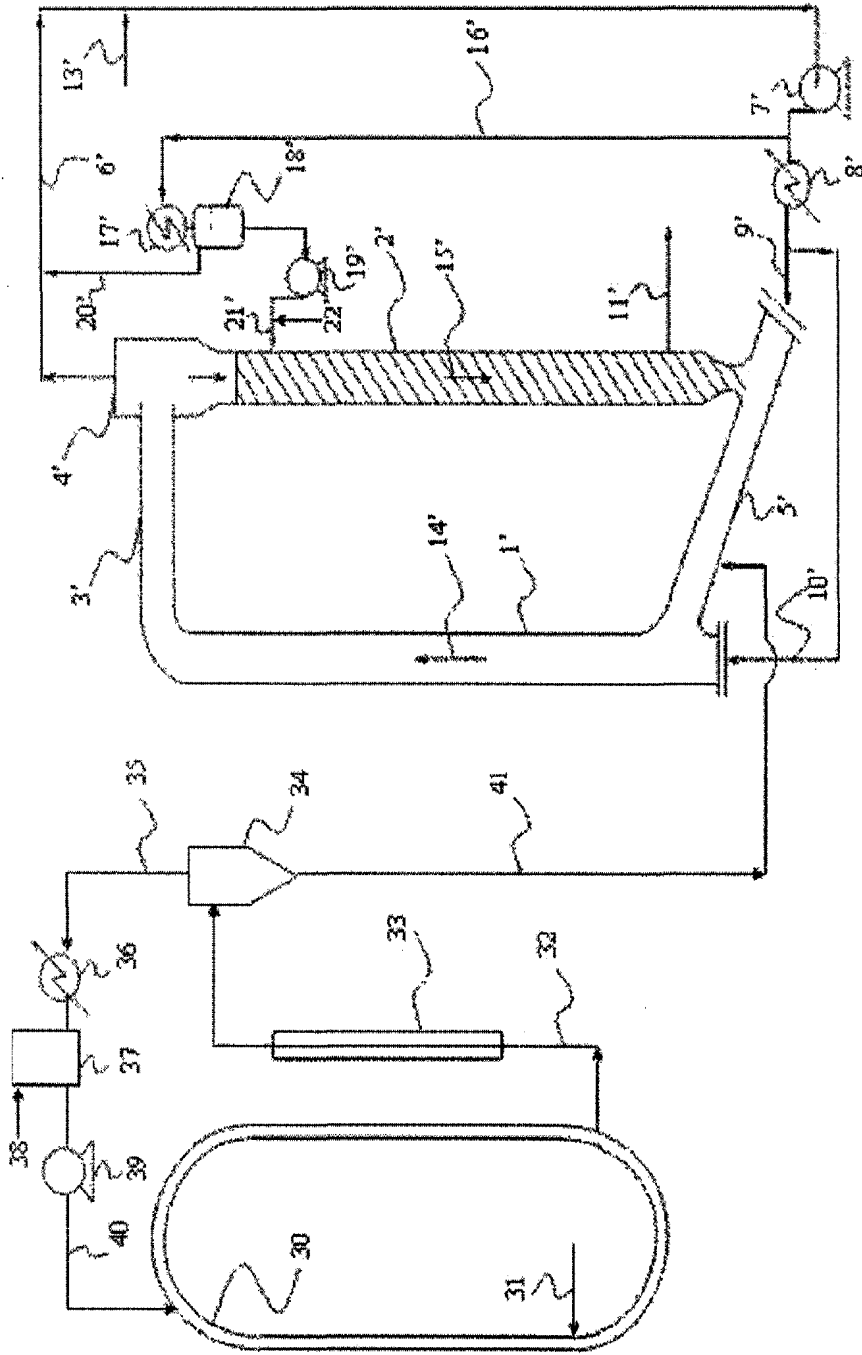


Fig. 2