



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

**(11) PI 1014019-0 B1**



**(22) Data do Depósito: 16/06/2010**

**(45) Data de Concessão: 22/10/2019**

**(54) Título:** PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE POLÍMEROS DE PROPILENO RESISTENTES AO IMPACTO

**(51) Int.Cl.:** C08F 10/06.

**(30) Prioridade Unionista:** 19/06/2009 EP 09163192.9.

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

**(72) Inventor(es):** GIANNI COLLINA; MARCO CIARAFONI; OFELIA FUSCO; BENEDETTA GADDI; MONICA GALVAN; GIAMPIERO MORINI; ROBERTO PANTALEONI; FRANCESCA VERROCCHIO.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2010058437 de 16/06/2010

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/146074 de 23/12/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 16/12/2011

**(57) Resumo:** PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE POLÍMEROS DE PROPILENO RESISTENTES AO IMPACTO Um processo para a preparação de composições de polímeros de propileno realizado na presença de um sistema de catalisador que compreende (a) um componente de catalisador sólido tendo um tamanho de partícula médio que varia de 15 a 80  $\mu\text{m}$ , compreendendo um halogeneto de magnésio, um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação de Ti-halogênio e pelo menos dois compostos doadores de elétrons, um dos quais estando presente em uma quantidade de 50 a 90% por mol em relação à quantidade total de doadores e selecionado a partir de succinatos, e o outro sendo selecionado a partir de 1,3 diéteres, (b) um alquil alumínio e, opcionalmente, (c) um composto doador de elétrons externo, e compreendendo as seguintes etapas: (i) contatar os componentes de catalisador (a), (b) e, opcionalmente, (c); (ii) pré-polimerizar até formar quantidades de polímero de cerca de 0,1 até cerca de 1000 g por grama de componente de catalisador sólido (a); (iii) polimerizar o propileno, produzindo um (co)polímero de propileno, que é por pelo menos 85% em peso de insolúvel em xileno, a 25°C, e (iv) em uma etapa sucessiva, realizada na fase gasosa, polimerizar as misturas de etileno com (...).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE POLÍMEROS DE PROPILENO RESISTENTES AO IMPACTO**".

5 A presente invenção refere-se a um processo de polimerização para a preparação de composições de polímeros de propileno. As composições obtidas com este processo são caracterizadas por um excelente equilíbrio entre resistência ao impacto/rigidez.

As composições de polímeros de propileno resistentes ao impacto são bastante conhecidas na técnica. Tipicamente, elas compreendem uma fração de polímero de propileno cristalina relativamente alta, insolúvel em xileno, a 25°C, e uma fração de copolímero de cristalinidade relativamente baixa que é solúvel em xileno, a 25°C. A fração de cristalinidade relativamente alta é geralmente um homopolímero de propileno, ou um copolímero de propileno aleatório com uma quantidade relativamente baixa de comonômero de olefina, caracterizado por alta isotaticidade. A fração de cristalinidade relativamente baixa é geralmente um copolímero de propileno e, particularmente, um copolímero de propileno-etileno tendo um teor de etileno variando de 15 a 75% em peso. As ditas composições podem ser preparadas por diversos métodos, incluindo a mistura mecânica dos dois componentes. O método preferido, entretanto, é a preparação no reator por uma sequência de etapas de polimerização realizada em um ou dois reatores. Normalmente, na primeira etapa, o propileno é copolimerizado, ou copolimerizado com uma pequena quantidade de outras olefinas, para produzir a fração de alta cristalinidade, enquanto em uma segunda etapa, realizada sob diferentes condições de polimerização e, em particular, em uma mistura de reação compreendendo uma quantidade maior de comonômero de olefina, produz-se a fração solúvel em xileno.

Este método é basicamente usado industrialmente e ele é preferivelmente realizado operando em dois reatores diferentes, os quais podem ser de tecnologia de polimerização igual ou diferente. Em particular, o primeiro estágio pode ser realizado em um reator de fase líquida ou em um reator de fase gasosa, enquanto a segunda fase é comumente realizada em fase gasosa para evitar a dissolução da fração de baixa cristalinidade no

banho de reação.

Neste tipo de processo, o desempenho do catalisador é muito importante. O sistema de catalisador deve ser capaz de produzir um (co)polímero de propileno muito isotático na primeira etapa, enquanto na segunda, deve ser capaz de produzir um copolímero no qual as unidades de comonomero de olefina estejam suficientemente distribuídas ao longo das, e entre as, cadeias de polímeros para se ter um copolímero com uma baixa cristalinidade, i.e., alta solubilidade em xileno, que confira resistência ao impacto à composição. Obviamente, requer-se simultaneamente uma alta atividade de polimerização para o catalisador, para manter a produtividade da planta em um nível aceitável. Devido à presença de múltiplas etapas de polimerização e ao fato que deve ser mantido certo equilíbrio de pesos entre as duas frações de polímeros, o catalisador necessita manter um nível aceitável de atividade de polimerização ao longo do tempo e, em particular, deve ser capaz de manter o nível necessário de reatividade na fase gasosa.

Além disso, o catalisador deve ter a versatilidade de morfologia necessária para suportar o estágio inicial de polimerização, onde se produz o polímero cristalino, embora, ao mesmo tempo, mantendo a capacidade de impedir que, em uma etapa sucessiva, a fração de polímero solúvel saia do grânulo de polímero/catalisador que se desenvolve e adira ao reator.

Está, portanto, claro que o sistema de catalisador requer uma versatilidade que é muito exigente de encontrar em um único catalisador. Na realidade, o WO03/054035 ensina usar uma combinação de dois catalisadores diferentes para ter simultaneamente alta produtividade e porosidade suficiente para a preparação da fração de polímero solúvel. O uso de misturas de catalisadores, entretanto, introduz alguma complexidade na seção de controle de catalisadores da planta, o que requereria mais dispositivos para usá-los corretamente. Ademais, como se produz cada catalisador individual da mistura por uma corrida de batelada separada, a probabilidade de se ter variações sobre o catalisador final é duplicada e, desse modo, é a probabilidade de ter de uma composição de polímero fora de especificação.

Além disso, devido à presença de diferentes estágios de polime-

rização, sob diferentes condições, o comportamento de um catalisador, e, em particular, de uma mistura de um catalisador, é dificilmente previsível. Na realidade, cada catalisador pode ter um comportamento diferente em relação a certas condições de polimerização e os resultados específicos necessitari-

5 am ser checados. Um catalisador, ou mistura de catalisadores, pode, por exemplo, ter uma excelente atividade, porém propriedades insatisfatórias em termos de incorporação de material de polímero solúvel em xileno. Consequentemente, os documentos que somente muito genericamente divulgam a adequabilidade de um catalisador ou mistura de catalisadores para a prepa-

10 ração de copolímeros de propileno de impacto não carregam realmente nenhum ensinamento concreto na ausência de um exemplo de trabalho. Este é o caso, por exemplo, do WO2007/147864 e do WO2007/147865. O primeiro documento sugere usar uma mistura de dois catalisadores de Ziegler-Natta contendo um succinato e um diéter, respectivamente. O segundo ensina a usar um

15 catalisador contendo uma mistura dos dois doadores. Em ambos os casos, o objetivo é obter um produto de polímero de propileno tendo características intermediárias entre aquelas dos produtos obtidos pelo uso dos catalisadores individuais. Os ditos documentos mencionam de modo muito geral, sem nenhum exemplo concreto, que a solução proposta poderia ser adequada para a

20 produção de copolímeros de propileno heterofásicos. Entretanto, os ditos documentos não dão indicações concretas sobre como selecionar o catalisador específico e sobre como tratá-lo para ter bons desempenhos em termos de estabilidade morfológica e capacidade de incorporar a fase solúvel em xileno.

Sente-se ainda, portanto, a necessidade de um processo para a

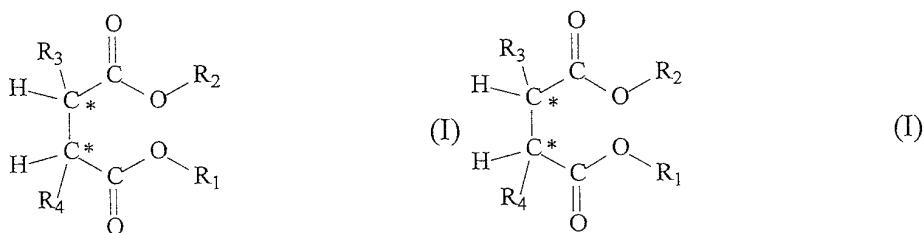
25 preparação de composições de polipropileno resistentes ao impacto que empreguem um sistema de catalisador capaz de oferecer, ao mesmo tempo, alta atividade de polimerização, boa estabilidade morfológica, ótima incorporação de fase solúvel em xileno, alta isotaticidade, de modo tal que a composição final tenha um bom equilíbrio entre impacto/dureza.

30 É, portanto, um objetivo da presente invenção um processo para a preparação de composições de polímeros de propileno que compreendem de 50 a 90 % em peso de uma fração de polímero de propileno, insolúvel em

xileno a 25°C, e de 10 a 50% em peso de uma fração de copolímero de etileno, solúvel em xileno a 25°C, o dito processo sendo realizado na presença de um sistema de catalisador que compreende (a) um componente de catalisador sólido tendo um tamanho de partícula médio que varia de 15 a 80 µm, compreendendo um halogeneto de magnésio, um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação de Ti-halogênio e pelo menos dois compostos doadores de elétrons, um dos quais estando presente em uma quantidade de 50 a 90% por mol em relação à quantidade total de doadores e selecionado a partir de succinatos, e o outro sendo selecionado a partir de 1,3 diéteres, (b) um alquil alumínio e, opcionalmente, (c) um composto doador de elétrons externo, e compreendendo as seguintes etapas

- (i) contatar os componentes de catalisador (a), (b) e, opcionalmente, (c) por um período de tempo que varia de 0,1 a 120 minutos, em uma temperatura que varia de 0 a 90°C;
- (ii) pré-polimerizar com uma ou mais olefinas da fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , onde R é H ou um grupo de hidrocarboneto de C1-C10, até formar quantidades de polímero de cerca de 0,1 até cerca de 1000 g por grama de componente de catalisador sólido (a);
- (iii) polimerizar o propileno na presença opcional de etileno e/ou C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alfa olefinas, produzindo um (co)polímero de propileno, que é por pelo menos 85% em peso de insolúvel em xileno, a 25°C, e
- (iv) em uma etapa sucessiva, realizada na fase gasosa, na presença do produto que vem de (iii), polimerizar as misturas de etileno com as α-olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , em que R é um radical de hidrocarboneto tendo 1-10 átomos de carbono, para produzir um copolímero de etileno.

De preferência, o succinato presente no componente de catalisador sólido (a) é selecionado a partir dos succinatos da fórmula (I) abaixo



na qual os radicais  $R_1$  e  $R_2$ , iguais um ao outro, ou diferentes um do outro, são um grupo  $C_1$ - $C_{20}$  alquila, alquenila, cicloalquila, arila, arilalquila ou alquilarila linear ou ramificado, opcionalmente contendo heteroátomos; e os radicais  $R_3$  e  $R_4$ , iguais um ao outro, ou diferentes um do outro, são um grupo

5  $C_1$ - $C_{20}$  alquila,  $C_3$ - $C_{20}$  cicloalquila,  $C_5$ - $C_{20}$  arila, arilalquila ou alquilarila, com a condição que pelo menos um deles seja uma alquila ramificada; os ditos compostos sendo, em relação aos dois átomos de carbono assimétricos identificados na estrutura de fórmula (I), estereoisômeros do tipo (S,R) ou (R,S).

10  $R_1$  e  $R_2$  são preferivelmente grupos  $C_1$ - $C_8$  alquila, cicloalquila, arila, arilalquila e alquilarila. São particularmente preferidos os compostos nos quais  $R_1$  e  $R_2$  são selecionados a partir de alquilas primárias e, em particular, alquilas primárias ramificadas. Os exemplos de grupos  $R_1$  e  $R_2$  adequados são metila, etila, n-propila, n-butila, isobutila, neopentila, 2-etilexila. São

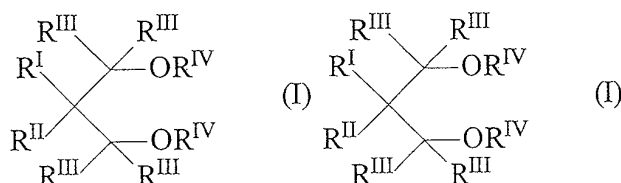
15 particularmente preferidas a etila, a isobutila, e a neopentila.

São particularmente preferidos os compostos nos quais os radicais  $R_3$  e/ou  $R_4$  são alquilas secundárias, como isopropila, sec-butila, 2-pentila, 3-pentila, ou cicloalquilas como cicloexila, ciclopentila, cicloexilmetila. Os exemplos dos compostos acima mencionados são as formas (S,R) (S,R),

20 puras ou em mistura, opcionalmente na forma racêmica, de 2,3-bis(trimetilsilil)succinato de dietila, 2,3-bis(2-etilbutil)succinato de dietila, 2,3-dibenzil-succinato de dietila, 2,3-diisopropilsuccinato de dietila, 2,3-diisopropilsuccinato de diisobutila, 2,3-bis(cicloexilmetil)succinato de dietila, 2,3-diisobutylsuccinato de dietila, 2,3-dineopentilsuccinato de dietila, 2,3-diciclopentilsuccinato de dietila, 2,3-dicicloexilsuccinato de dietila.

25

Entre os 1,3-diéteres mencionados acima, são particularmente preferidos os compostos de fórmula (I)



onde  $R^I$  e  $R^{II}$  são iguais ou diferentes e são hidrogênio ou grupos de hidro-

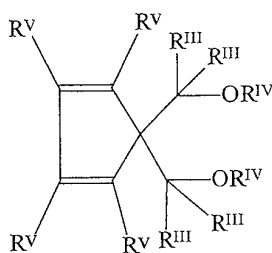
carbonetos de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> lineares ou ramificados, os quais podem também formar uma ou mais estruturas cíclicas; os grupos R<sup>III</sup>, iguais ou diferentes um do outro, são hidrogênio ou grupos de hidrocarbonetos de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; os grupos R<sup>IV</sup>, iguais ou diferentes um do outro, têm o mesmo significado de R<sup>III</sup>, exceto que eles não podem ser o hidrogênio; cada um dos grupos R<sup>I</sup> a R<sup>IV</sup> pode conter heteroátomos selecionados a partir de halogênios, N, O, S e Si.

De preferência, R<sup>IV</sup> é um radical alquila de 1-6 átomos de carbono e, mais particularmente, uma metila, enquanto os radicais R<sup>III</sup> são preferivelmente o hidrogênio. Além disso, quando R<sup>I</sup> for metila, etila, propila, ou isopropila, R<sup>II</sup> pode ser etila, propila, isopropila, butila, isobutila, terc-butila, isopentila, 2-etilexila, ciclopentila, cicloexila, metilcicloexila, fenila ou benzila; quando R<sup>I</sup> for hidrogênio, R<sup>II</sup> pode ser etila, butila, sec-butila, terc-butila, 2-etilexila, cicloexiletila, difenilmetila, p-clorofenila, 1-naftila, 1-decaidronaftila; R<sup>I</sup> e R<sup>II</sup> podem também ser iguais e podem ser etila, propila, isopropila, butila, isobutila, terc-butila, neopentila, fenila, benzila, cicloexila, ciclopentila.

Os exemplos específicos de éteres que podem ser vantajosamente usados incluem: 2-(2-etilexil)1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-cicloexil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-terc-butil-1,3-dimetoxipropano, 2-cumil-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-feniletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(2-cicloexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-(difenilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-naftil)-1,3-dimetoxipropano, 2(p-fluorfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2(1-decaidronaftil)-1,3-dimetoxipropano, 2(p-terc-butilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dicicloexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dietil-1,3-dietoxipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dipropil-1,3-dietoxipropano, 2,2-dibutil-1,3-dietoxipropano, 2-metil-2-etil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-propil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-benzil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-cicloexil-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-metilcicloexil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(p-clorofenil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-feniletil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-cicloexiletil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isobutil-1,3-dime-

toxiopropano, 2-metil-2-(2-etilexil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(2-etilexil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(p-metilfenil)-1,3-dimetoxipropano, 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-difenil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dibenzil-1,3-dimetoxipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-bis(cicloexilmetil)-1,3-dimetoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dietoxipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dibutoxipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-sec-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-di-terc-butil-1,3-dimetoxipropano, 2,2-dineopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-iso-propil-2-isopentil-1,3-dimetoxipropano, 2-fenil-2-benzil-1,3-dimetoxipropano, 2-cicloexil-2-cicloexilmetil-1,3-dimetoxipropano.

Além disso, são particularmente preferidos os 1,3-diéteres de fórmula (II)



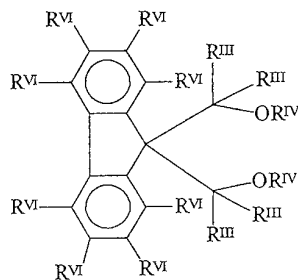
(II)

onde os radicais R<sup>V</sup> têm o mesmo significado explicado acima e os radicais R<sup>III</sup> e os radicais R<sup>V</sup>, iguais ou diferentes um do outro, são selecionados a partir do grupo que consiste em hidrogênio; halogênios, preferivelmente Cl e F; radicais C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquila, lineares ou ramificados; radicais C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cicloalquila, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arila, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> alcarila e C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> aralquila e dois ou mais dos radicais R<sup>V</sup> podem ser ligados um ao outro para formar estruturas cíclicas condensadas, saturadas ou insaturadas, opcionalmente substituídas com radicais R<sup>VI</sup> selecionados a partir do grupo que consiste em halogênios, preferivelmente Cl e F; radicais C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquila, lineares ou ramificados; radicais C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cicloalquila, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> arila, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> alcarila e C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> aralquila; os ditos radicais R<sup>V</sup> e R<sup>VI</sup> opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos como substitutos para os átomos de carbono ou hidrogênio, ou ambos.

De preferência, nos 1,3-diéteres de fórmulas (I) e (II), todos os radicais R<sup>III</sup> são o hidrogênio, e todos os radicais R<sup>V</sup> são metila. Além disso, são



particularmente preferidos os 1,3-diéteres de fórmula (II) na qual dois ou mais dos radicais  $R^V$  estão ligados um ao outro para formar uma ou mais estruturas cíclicas condensadas, preferivelmente benzênicas, opcionalmente substituídas por radicais  $R^{VI}$ . São especialmente preferidos os compostos de fórmula (III):



(III)

5

onde os radicais  $R^{VI}$ , iguais ou diferentes, são hidrogênio; halogênios, preferivelmente Cl e F; radicais  $C_1-C_{20}$  alquila, lineares ou ramificados; radicais  $C_3-C_{20}$  cicloalquila,  $C_6-C_{20}$  arila,  $C_7-C_{20}$  alquilarila e  $C_7-C_{20}$  aralquila, opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos selecionados a partir do grupo que consiste em N, O, S, P, Si e halogênios, em particular Cl e F, como substitutos para os átomos de carbono ou hidrogênio, ou ambos; os radicais  $R^{III}$  e  $R^{IV}$  são como definidos acima para a fórmula (II).

Os exemplos específicos de compostos compreendidos nas fórmulas (II) e (III) são:

- 15 1,1-bis(metoximetil)-ciclopentadieno;  
 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadieno;  
 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafenilciclopentadieno;  
 1,1-bis(metoximetil)-2,3,4,5-tetrafluorciclopentadieno;  
 20 1,1-bis(metoximetil)-3,4-diciclopentilciclopentadieno;  
 1,1-bis(metoximetil)indeno; 1,1-bis(metoximetil)-2,3-dimetilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-4,5,6,7-tetraidroindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrafluorindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetilindeno;  
 25 1,1-bis(metoximetil)-3,6-dimetilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-4-fenilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-4-fenil-2-metilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-4-cicloexilindeno;

- 1,1-bis(metoximetil)-7-(3,3,3-trifluorpropil)indeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-trimetiisililindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-trifluormetilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-4,7-dimetil-4,5,6,7-tetraidroindeno;  
 5 1,1-bis(metoximetil)-7-metilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-ciclopentilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-isopropilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-cicloexilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-terc-butilindeno;  
 10 1,1-bis(metoximetil)-7-terc-butil-2-metilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-7-fenilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-2-fenilindeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-1H-benz[e]indeno;  
 1,1-bis(metoximetil)-1H-2-metilbenz[e]indeno;  
 15 9,9-bis(metoximetil)fluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-tetrametilfluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-2,3,4,5,6,7-hexafluorfluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-2,3-benzofluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-2,3,6,7-dibenzofluoreno;  
 20 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diisopropilfluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-1,8-diclorofluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-2,7-diciclopentilfluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-1,8-difluorfluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4-tetraidrofluoreno;  
 25 9,9-bis(metoximetil)-1,2,3,4,5,6,7,8-octaidrofluoreno;  
 9,9-bis(metoximetil)-4-terc-butilfluoreno.

- Conforme explicado acima, o componente de catalisador (a) compreende, além dos doadores de elétrons acima mencionados, um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação de Ti-halogênio e um halogeneto de Mg.
- 30 O halogeneto de magnésio é preferivelmente o  $MgCl_2$  na forma ativa, a qual é amplamente conhecida a partir da literatura de patentes como um suporte para os catalisadores de Ziegler-Natta. As Patentes USP 4.298.718 e USP

4.495.338 foram as primeiras a descreverem o uso destes compostos nos catalisadores de Ziegler-Natta. Sabe-se a partir destas patentes que os halogenetos de magnésio na forma ativa, usados como suporte ou cossuporte nos componentes de catalisadores para a polimerização de olefinas, são caracterizados por espectros de raios X nos quais a linha de difração mais intensa que aparece no espectro do halogeneto não ativo é diminuída na intensidade e é substituída por um halo cuja intensidade máxima é deslocada para ângulos inferiores em relação àquele da linha mais intensa.

Os compostos de titânio preferidos, usados no componente de catalisador da presente invenção, são o  $TiCl_4$  e o  $TiCl_3$ ; além disso, podem ser usados também os haloalcoatos de Ti de fórmula  $Ti(OR)_{n-y}X_y$ , onde n é a valência do titânio, y é um número entre 1 e n-1, X é halogênio e R é um radical de hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono.

De preferência, o componente de catalisador (a) tem um tamanho de partícula médio variando de 20 a 70  $\mu m$  e mais preferivelmente de 25 a 65  $\mu m$ . Conforme explicado, o succinato está presente em uma quantidade que varia de 50 a 90% em peso em relação à quantidade total de doadores. De preferência, ele varia de 60 a 85% em peso e mais preferivelmente de 65 a 80% em peso. O 1,3-diéter preferivelmente constitui a quantidade restante em relação à quantidade total de doadores.

O composto de alquil-Al (b) é preferivelmente escolhido entre os compostos de trialquil alumínio, tais como, por exemplo, o trietilalumínio, o tri-n-hexilalumínio, o tri-n-octilalumínio. Também é possível usar as misturas de trialquilalumínio's com halogenetos de alquilalumínio, hidretos de alquilalumínio ou sesquicloreto de alquilalumínio, tais como  $AlEt_2Cl$  e  $Al_2Et_3Cl_3$ .

Os compostos doadores de elétrons externos preferidos incluem os compostos de silício, os éteres, os ésteres, tais como o 4-etoxibenzoato de etila, as aminas, os compostos heterocíclicos e particularmente a 2,2,6,6-tetrametil piperidina, as cetonas e os 1,3-diéteres. Uma outra classe de compostos doadores externos preferidos é aquela dos compostos de silício de fórmula  $R_a^5R_b^6Si(OR^7)_c$ , onde a e b são números inteiros de 0 a 2, c é um número inteiro de 1 a 3 e a soma (a+b+c) é 4;  $R^5$ ,  $R^6$ , e  $R^7$  são radicais alqui-

la, cicloalquila ou arila com 1-18 átomos de carbono opcionalmente contendo heteroátomos. São particularmente preferidos o metilcicloexildimetoxissilano, o difenildimetoxissilano, o metil-t-butildimetoxissilano, o díciclopentildimetoxissilano, o 2-etilpiperidinil-2-t-butildimetoxissilano e o 1,1,1, trifluorpropil-2-etilpiperidinil-dimetoxissilano e o 1,1,1, trifluorpropil-metil-dimetoxissilano. O composto doador de elétrons externo é usado em tal quantidade para dar uma razão molar entre o composto de organo-alumínio e o dito composto doador de elétrons de 5 a 500, preferivelmente de 7 a 400 e mais preferivelmente de 10 a 200.

10 Na etapa i), os componentes que formam o catalisador são preferivelmente contatados com um solvente de hidrocarboneto inerte líquido, tal como, p.ex., o propano, o n-hexano ou o n-heptano, em uma temperatura abaixo de cerca de 60°C e preferivelmente de cerca de 0 a 30°C, por um período de tempo de cerca de seis segundos a 60 minutos.

15 Os componentes de catalisador (a), (b) e opcionalmente (c) acima mencionados são alimentados para um vaso de pré-contato, em quantidades tais que a razão em peso (b)/(a) esteja na faixa de 01-10 e, se o composto (c) estiver presente, a razão em peso (b)/(c) seja preferivelmente como definida acima. De preferência, os ditos componentes são pré-contatados em uma temperatura de 10 a 20°C, por 1-30 minutos. O vaso de pré-contato pode ser um tanque agitado ou um reator de circuito.

O catalisador pré-contatado é então alimentado para o reator de pré-polimerização, onde ocorre a etapa (ii). A etapa de pré-polimerização é realizada em um primeiro reator selecionado a partir de um reator de circuito ou um reator de tanque continuamente agitado. A pré-polimerização pode ser realizada na fase gasosa ou na fase líquida. De preferência, ela é realizada na fase líquida. O meio líquido compreende monômero(s) de alfa-olefina líquido(s), opcionalmente com a adição de um solvente de hidrocarboneto inerte. O dito solvente de hidrocarboneto pode ser aromático, tal como o tolueno, ou alifático, tal como o propano, o hexano, o heptano, o isobutano, o cicloexano e o 2,2,4-trimetilpentano. A quantidade de solvente de hidrocarboneto, se algum, é menor do que 40% em peso em relação à quan-

tidade total de alfa-olefinas, preferivelmente menor do que 20% em peso. De preferência, a etapa (ii) é realizada na ausência de solventes de hidrocarbonetos inertes.

O tempo de residência médio neste reator geralmente varia de 2  
5 a 40 minutos, preferivelmente de 10 a 25 minutos. A temperatura está compreendida entre 10°C e 50°C, preferivelmente entre 20°C e 40v. A adoção destas condições permite obter um grau de pré-polimerização na faixa preferida de 60 a 800 g por grama de componente de catalisador sólido, preferivelmente de 150 a 500 g por grama de componente de catalisador sólido. A  
10 etapa (ii) é adicionalmente caracterizada por uma baixa concentração de sólido na pasta fluida, tipicamente na faixa de 50 g a 300 g de sólido por litro de pasta fluida.

A pasta fluida contendo o catalisador pré-polimerizado é descarregada do reator de pré-polimerização e alimentada para o reator onde ocorre a etapa (iii). A etapa (iii) pode ser realizada na fase gasosa ou na fase líquida. O processo de fase gasosa pode ser realizado em um reator de leito fixo, fluidizado ou agitado, ou em um reator de fase gasosa que compreende duas zonas de polimerização interconectadas, uma das quais, trabalhando sob condições rápidas de fluidização, e a outra na qual o polímero flui sob a  
15 ação da gravidade. O processo de fase líquida pode ser em pasta fluida, solução ou batelada (monômero líquido). Esta última tecnologia é a mais preferida e pode ser realizada em diversos tipos de reatores, tais como os reatores de tanque agitados, contínuos, os reatores de circuito ou os de fluxo de tampão. A polimerização é geralmente realizada na temperatura de 20 a  
20 120°C, preferivelmente de 40 a 85°C. Quando a polimerização for realizada na fase gasosa, a pressão de operação é geralmente entre 0,5 e 10 MPa, preferivelmente entre 1 e 5 MPa. Na polimerização em batelada, a pressão de operação é geralmente entre 1 e 6 MPa, preferivelmente entre 1,5 e 4 MPa. De preferência, a etapa (iii) é realizada por polimerização em monômero líquido, preferivelmente no reator de circuito, do propileno, opcionalmente  
30 em mistura com o etileno e/ou as C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alfa olefinas, para dar o polímero de propileno da insolubilidade em xileno requerida.

Neste estágio e/ou no estágio sucessivo, o hidrogênio pode ser usado como um regulador do peso molecular. O polímero de propileno obtido neste estágio tem uma insolubilidade em xileno preferivelmente maior do que 90% e mais preferivelmente maior do que 95%, um índice isotático em termos de teor de quinquivalentes isotáticos (determinado com RMN-C13 sobre o polímero inteiro) maior do que 93% e preferivelmente maior do que 95%. O valor da Vazão de Fusão de acordo com ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) pode variar dentro de uma ampla faixa que vai de 0,01 até 300 g/10 min e particularmente de 0,1 até 250 g/10 min.

10 No segundo estágio do processo de polimerização particularmente preferido, o copolímero de propileno/etileno (B) é produzido em um reator tradicional de leito fluidizado de fase gasosa, na presença do material polimérico e do sistema de catalisador que vem da etapa de polimerização precedente. A mistura de polimerização é descarregada do tubo de descida para um separador de gás-sólido, e subsequentemente alimentada para o reator de leito fluidizado de fase gasosa que opera sob condições convencionais de temperatura e pressão.

20 O polímero produzido em (iv) é preferivelmente um copolímero de etileno contendo de 15 a 75% em peso de uma C3-C10 alfa olefina, opcionalmente contendo proporções menores de um dieno, que é por pelo menos 60% solúvel em xileno na temperatura ambiente. De preferência, a alfa olefina é selecionada a partir de propileno ou buteno-1 e o seu teor varia preferivelmente de 20 a 70% em peso.

25 A composição de polímero final, obtida através do processo da invenção, preferivelmente compreende 30-90 partes em peso, preferivelmente 40-80 partes em peso de (A) um polímero de propileno opcionalmente contendo quantidades menores de etileno e/ou C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alfa olefinas que é insolúvel em xileno, a 25°C, e 10-70, preferivelmente 20-60, partes em peso de (B) um copolímero de etileno solúvel em xileno preferivelmente contendo 30 de 20 a 70% de C3-C10 alfa olefina. As ditas composições de polímero de propileno tendo uma razão entre as viscosidades intrínsecas do polímero produzido em (iii) e aquela do polímero produzido em (iv), em tetraidronafta-

leno, a 135 °C, da porção solúvel em xileno e da porção insolúvel em xileno, na temperatura ambiente, de 0,3 a 5.

O teor total de etileno é maior do que 9%, preferivelmente maior do que 10% e mais preferivelmente variando de 10 a 50% em peso.

5 O valor da viscosidade intrínseca da fração solúvel em xileno, determinada sobre a composição de polímero de grau de reator, varia de 0,5 dl/g a 6,0 dl/g.

As composições obtidas de acordo com o processo da invenção podem ser obtidas como grau de reator, com um valor da Vazão de Fusão de acordo com ISO 1133 (230°C, 2,16 kg) variando de 0,01 a 100 g/10 min, preferivelmente de 0,1 a 70 e mais preferivelmente de 0,2 a 60. Se desejado, elas podem ter a viscosidade reduzida de acordo com uma técnica conhecida, para atingir o valor final da MRF, adequado para a aplicação selecionada. A degradação química do polímero (redução da viscosidade ("visbreaking")) é realizada na presença de iniciadores de radicais livres, tais como os peróxidos. Os exemplos dos iniciadores de radicais que podem ser usados para este propósito são o 2,5-dimetil-2,5-di(peróxido de terc-butila)-hexano e o peróxido de dicumila. O tratamento de degradação é realizado usando as quantidades apropriadas dos iniciadores de radicais livres, e preferivelmente ocorre em uma atmosfera inerte, tal como o nitrogênio. Os métodos, os aparelhos, e as condições de operação conhecidos na técnica podem ser usados para realizar este processo.

Os copolímeros de propileno assim obtidos são caracterizados por um excelente equilíbrio entre a resistência ao impacto e a dureza. O módulo de flexão, determinado de acordo com ISO 178, é maior do que 900 MPa, preferivelmente maior do que 1200 MPa e mais preferivelmente maior do que 1400 MPa. A resistência ao impacto da composição testada a 0°C varia de 238,85 a 7.165,38 cal/m<sup>2</sup> (1 a 30 KJ/m<sup>2</sup>), enquanto a -20°C, ela é compreendida de 1.194,23 a 2.388,46 cal/m<sup>2</sup> (5 a 10 KJ/m<sup>2</sup>). As outras características preferidas da composição obtida pelo processo da invenção são:

30 - uma distribuição de peso molecular no componente (A), expressa pela razão de  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ , medida por GPC, igual a, ou maior do que,

6-10, tipicamente 6-9;

- um valor da razão de  $\overline{M}_z / \overline{M}_w$  no componente (A), medido por GPC, igual a, ou maior do que, 2,5, em particular de 2,5 a 4,5, tipicamente 3-4; e

5 - Módulo de Flexão de 700 a 1500 MPa, mais preferivelmente de 900 a 1300 MPa.

As composições da presente invenção podem também conter aditivos comumente empregados na técnica, tais como antioxidantes, estabilizadores de luz, estabilizadores térmicos, agentes de nucleação, corantes e

10 cargas.

Em particular, a adição de agentes de nucleação ocasiona uma melhora considerável nas propriedades físico-mecânicas importantes, tais como o Módulo de Flexão, a Temperatura de Distorção Térmica (HDT), a resistência à tração na produção e a transparência.

15 Os exemplos típicos de agentes de nucleação são o benzoato de p-terc.-butila e os 1,3- e 2,4-dibenzilidenossorbitóis.

Os agentes de nucleação são preferivelmente adicionados às composições da presente invenção em quantidades que variam de 0,05 a 2% em peso, mais preferivelmente de 0,1 a 1% em peso, em relação ao pe-

20 so total.

A adição de cargas inorgânicas, tais como o talco, o carbonato de cálcio e as fibras minerais, também ocasiona uma melhora em algumas propriedades mecânicas, tais como o módulo de flexão e a HDT. O talco pode também ter um efeito de nucleação.

## 25 Exemplos

Os dados dos materiais de polímero de propileno foram obtidos de acordo com os métodos a seguir:

### Fração solúvel em xileno

2,5 g de polímero e 250 mL de o-xileno são introduzidos em um

30 frasco de vidro, equipado com um refrigerador e um agitador magnético. A temperatura é elevada em 30 minutos até o ponto de ebulição do solvente. A solução assim obtida é então mantida sob refluxo e agitação por mais 30



minutos. O frasco fechado é então mantido por 30 minutos em um banho de gelo e água e em banho-maria termostático a 25°C por 30 minutos também. O sólido assim obtido é filtrado sobre papel de filtração rápida e o líquido filtrado é dividido em duas alíquotas de 100 ml. Uma alíquota de 100 ml do líquido filtrado é vertida em um recipiente de alumínio previamente pesado, que é aquecido sobre uma placa de aquecimento sob fluxo de nitrogênio, para remover o solvente por evaporação. O recipiente é então mantido sobre um forno a 80°C, sob vácuo, até ser obtido um peso constante. O resíduo é pesado para determinar a porcentagem de polímero solúvel em xileno.

10 Teor de comonômero (C2)

Por espectroscopia de IV.

O teor de comonômero do Componente B é determinado sobre a fração "amorfa" precipitada do polímero. A fração "amorfa" precipitada é obtida como se segue: a uma alíquota de 100 ml do líquido filtrado obtido conforme descrito acima são adicionados 200 ml de acetona, sob agitação vigorosa. A precipitação deve estar completa, como evidenciado por uma separação clara entre sólido-solução. O sólido assim obtido é filtrado sobre uma tela metálica e secado em um forno a vácuo, a 70°C, até ser atingido um peso constante.

20 Razão molar dos gases de alimentação

Determinada por cromatografia gasosa

Vazão de fusão (MFR)

Determinada de acordo com ISO 1133 (230°C, 2,16 kg)

Viscosidade intrínseca

25 Determinada em tetraidronaftaleno, a 135°C

Módulo de flexão

Determinado de acordo com ISO 178

Tensão na produção e na ruptura

Determinada de acordo com ISO 527

30 Alongamento na produção e na ruptura

Determinado de acordo com ISO 527

Resistência ao Impacto IZOD

Determinada de acordo com ISO 180/1A

Temperatura de transição de flexível/frágil (D/B)

De acordo com este método, a resistência ao impacto biaxial é determinada através do impacto com um martelo de bater computadorizado,  
5 automático.

Os espécimes circulares de teste são obtidos por corte com um perfurador circular de mão (diâmetro de 38 mm). Eles são condicionados por pelo menos 12 horas, a 23°C e 50 RH, e então colocados em um banho termostático, na temperatura de teste, por 1 hora. A curva de força-tempo é  
10 detectada durante o impacto de um martelo de bater (5,3 kg, perfurador hemisférico com um diâmetro de 1,27 cm (1/2")) sobre um espécime circular repousando sobre um suporte de anel. A máquina usada é um modelo nº 2 do tipo CEAST 6758/000.

A temperatura de transição de D/B é a temperatura na qual 50%  
15 das amostras sofrem ruptura frágil quando submetidas ao teste de impacto acima mencionado.

As placas para as medições de D/B, tendo dimensões de 127x127x1,5 mm, são preparadas de acordo com o seguinte método.

A prensa de injeção é um tipo Negri Bossi® (NB 90) com uma  
20 força de aperto de 90 toneladas. O molde é uma plaqueta retangular (127x127x1,5 mm).

Os principais parâmetros de processo são descritos abaixo:

	Contrapressão [kPa (bar)]:	2000 (20)
	Tempo de injeção (s):	3
25	Pressão Máxima de Injeção (MPa):	14
	Pressão hidráulica de injeção (MPa):	6-3
	Primeira pressão hidráulica de retenção (MPa):	4-2
	Primeiro tempo de retenção (s):	3
	Segunda pressão hidráulica de retenção (MPa):	3-2
30	Segundo tempo de retenção (s):	7
	Tempo de esfriamento (s):	20
	Temperatura do molde (°C):	60

A temperatura da fusão é entre 220 e 280°C.

Temperatura de fusão, entalpia de fusão e temperatura de cristalização

Determinadas por DSC, com uma variação de temperatura de 20°C por minuto

5 Tamanho de Partícula Médio do aduto e dos catalisadores

Determinado por um método baseado no princípio da difração óptica de luz monocromática a laser com o aparelho "Malvern Instr. 2600". O tamanho médio é dado como P50.

Exemplos 1-5

10 Exemplo 1

Preparação do componente de catalisador sólido

250 mL de  $TiCl_4$  foram introduzidos em um frasco redondo com quatro gargalos, de 500 mL, purgado com nitrogênio, a 0 °C. Enquanto agitava-se, foram adicionados 10,0 g de  $MgCl_2 \cdot 2,1C_2H_5OH$  microesferoidal tendo um tamanho de partícula médio de 47  $\mu m$  (preparado de acordo com o método descrito no exemplo 1 de EP728769, uma quantidade de 2,3-diisopropilsuccinato de dietila na forma racêmica, tal como para se ter uma razão molar de Mg/succinato de 12. A temperatura foi elevada para 100°C e mantida neste valor por 60 min. Após isto, a agitação foi interrompida, o líquido drenado e o tratamento com  $TiCl_4$  foi repetido, a 110°C, por 30 min. Após a drenagem, foram adicionados  $TiCl_4$  novo e uma quantidade de 9,9-bis (metoximetil)flúor, tal como para se ter uma razão molar de Mg/succinato de 12. Então, a temperatura foi elevada para 90°C por 30 min. Após sedimentação e drenagem a 85°C, o sólido foi lavado seis vezes com hexano anidro (6 x 100 ml), a 60°C.

Sistema de catalisador e tratamento de pré-polimerização

Antes de introduzi-lo nos reatores de polimerização, o componente de catalisador sólido descrito acima é contatado com o trietil alumínio (TEAL) e o dicitlopentildimetoxissilano (DCPMS), sob as condições descritas na Tabela 1.

O sistema de catalisador é então submetido à pré-polimerização mantendo-o em suspensão em propileno líquido, sob as condições descritas

na tabela 1, antes de introduzi-lo no primeiro reator de polimerização.

### Polimerização

A corrida de polimerização é conduzida no modo contínuo, em uma série de dois reatores equipados com dispositivos para transferir o produto de um reator para o imediatamente próximo a ele. O primeiro reator é um reator de circuito de fase líquida, e o segundo é um reator de leito fluidizado de fase gasosa. Um homopolímero de propileno é preparado no reator de circuito líquido, enquanto um copolímero de etileno é preparado no reator de fase gasosa, na presença do homopolímero de propileno que vem do primeiro estágio. O hidrogênio é usado como regulador do peso molecular.

A fase gasosa (propileno, etileno e hidrogênio) é continuamente analisada por meio de cromatografia gasosa.

No final da corrida, o pó é descarregado e secado sob um fluxo de nitrogênio.

As condições principais de polimerização e os dados analíticos referentes aos polímeros produzidos nos três reatores são descritos na Tabela 1.

### Exemplo de comparação 1

A polimerização foi efetuada com o mesmo catalisador e sob as condições descritas para o exemplo 1, com as diferenças que a etapa (ii) não foi realizada.

Tabela 1

CONDIÇÕES DO PROCESSO	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Comp. 1
<b>Pré-contato</b>						
Temperatura °C	15	15	15	15	15	15
Tempo de residência (min)	24	23	15	18	15	23
Razão de teal/doador	77	12	30	8	10	10
<b>Pré-polimerização</b>						
Temperatura °C	20	20	20	20	20	-
Tempo de residência (min)	9	8,5	9	8	8	-
Grau de pré-polimerização g/gcat	350	380	410	390	430	-

Tabela 1 -continuação-

CONDIÇÕES DO PROCESSO						
	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Comp. 1
<b>1º reator de circuito na fase líquida - homopolímero de propileno</b>						
Temperatura, °C	70	70	70	70	75	70
Pressão, [kPa (bar)]	4000 (40)	4000 (40)	3900 (39)	4000 (40)	4000 (40)	4000 (40)
Tempo de residência, min	66	68	72	70	65	68
Mol de alimentação de H <sub>2</sub> ppm	3200	4000	2300	3700	4000	4000
% de Solúveis em Xileno	2,7	2,3	2,2	2,1	1,9	3,6
Porção, % em peso	73	81	71	82	81	80
<b>Reator de fase gasosa – copolimerização de etileno/propileno</b>						
Temperatura, °C	80	80	80	80	80	80
Pressão, [kPa (bar)]	1500 (15)	1500 (15)	1900 (19)	1500 (15)	1500 (15)	1500 (15)
Tempo de residência, min	23	25	29	16	25	15
C <sub>2</sub> <sup>-</sup> /C <sub>2</sub> <sup>-</sup> +C <sub>3</sub> <sup>-</sup> , %	0,38	0,38	0,29	0,32	0,29	0,38
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> <sup>-</sup> , %	0,035	0,041		0,07	0,08	0,040
Porção, % em peso	27	19	29	18	19	20
% de C2 no copolímero	47	49	40	44	41	45
Atividade (kg/g)	71	46	57	41	38	29
Densidade aparente g/cm <sup>3</sup>	0,46	0,47	nd	0,463	0,46	0,38
% de esferas rompidas	3,3	2,7	2,5	3,9	2,9	9,5
<b>Propriedades do polímero</b>						
MFR (g/10 min)	23,8	38,8	18,2	49	46	45
Solúveis em xileno	22,4	21,1	27	17,2	18	28
XSIV	2,83	3,05	3,0	2,26	2,37	nd
Mód. de Flex.	1239	1433	1082	1565	1466	1207
Izod a 23°C	8,9	6,1	16,3	3,8	4,8	4,8
Izod a 0°C	5,9	4,5	9,2	3,4	4,6	2,9
Izod a -20°C	4,9	3,9	6,7	3,2	3,8	1,6
Resistência à Tração na produção	22,2	22,2	20,1	27,8	26,3	Nd
Alongamento na ruptura	50	12	170	23	43	nd

Observações: volume de  $H_2$  = concentração de hidrogênio no monômero líquido;  $C_2$  = etileno;  $C_3$  = propileno; Porção = quantidade de polímero preparado no reator interessado, referida como o peso total;

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de composições de polímero de propileno que compreendem de 50 a 90% em peso de uma fração de polímero de propileno insolúvel em xileno a 25°C e de 10 a 50% em peso de uma fração de copolímero de etileno solúvel em xileno a 25°C, o dito processo sendo ca-  
5 caracterizado pelo fato de ser realizado na presença de um sistema de catalisador que compreende (a) um componente de catalisador sólido tendo um tamanho de partícula médio que varia de 15 a 80 µm, compreendendo um halogeneto de magnésio, um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação  
10 de Ti-halogênio e pelo menos dois compostos doadores de elétrons, um dos quais estando presente em uma quantidade de 50 a 90% por mol em relação à quantidade total de doadores e selecionado a partir de succinatos, e o outro sendo selecionado a partir de 1,3 diéteres, (b) um alquil alumínio e, opcional-  
15 mente, (c) um composto doador de elétrons externo, compreendendo as seguintes etapas:

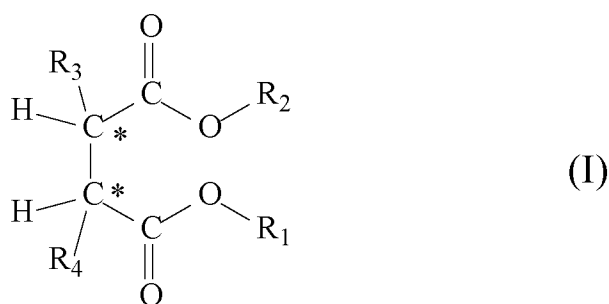
(i) contatar os componentes de catalisador (a), (b) e, opcional-  
mente, (c) por um período de tempo que varia de 0,1 a 120 minutos, em uma temperatura que varia de 0 a 90°C;

(ii) pré-polimerizar com uma ou mais olefinas da fórmula  
20  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , onde R é H ou um grupo de hidrocarboneto de C1-C10, até formar quantidades de polímero de 60 até 800 g por grama de componente de catalisador sólido (a);

(iii) polimerizar propileno na presença opcional de etileno e/ou C4-  
C10 alfa olefinas, produzindo um (co)polímero de propileno, que é por pelo  
25 menos 85% em peso de insolúvel em xileno, a 25°C, e

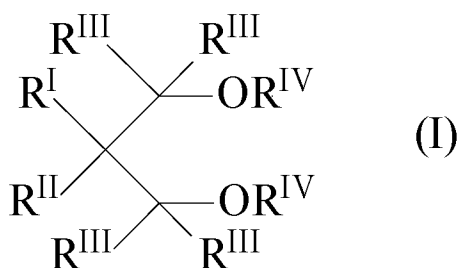
(iv) em uma etapa sucessiva, realizada na fase gasosa, na presença do produto que vem de (iii), polimerizar misturas de etileno com  $\alpha$ -olefinas  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , em que R é um radical de hidrocarboneto tendo 1-10 átomos de carbono, para produzir o dito copolímero de etileno.

30 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o succinato presente no componente de catalisador sólido (a) é selecionado a partir dos succinatos da fórmula (I) abaixo



na qual os radicais  $R_1$  e  $R_2$ , iguais um ao outro, ou diferentes um do outro, são, cada um, um grupo  $C_1$ - $C_{20}$  alquila, alquenila, cicloalquila, arila, arilalquila  
 5 ou alquilarila linear ou ramificado, opcionalmente contendo heteroátomos; e os radicais  $R_3$  e  $R_4$ , iguais um ao outro, ou diferentes um do outro, são, cada um, um grupo  $C_1$ - $C_{20}$  alquila,  $C_3$ - $C_{20}$  cicloalquila,  $C_5$ - $C_{20}$  arila, arilalquila ou alquilarila, com a condição de que pelo menos um deles seja uma alquila ramificada; os ditos compostos sendo, em relação aos dois átomos de carbono  
 10 assimétricos identificados na estrutura de fórmula (I), estereoisômeros do tipo (S,R) ou (R,S).

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que os 1,3-diéteres mencionados acima são particularmente preferidos os compostos de fórmula (I)



15 onde  $R^I$  e  $R^{II}$  são iguais ou diferentes e são hidrogênio ou grupos de hidrocarbonetos de  $C_1$ - $C_{18}$  lineares ou ramificados, os quais podem também formar uma ou mais estruturas cíclicas; os grupos  $R^{III}$ , iguais ou diferentes um do outro, são hidrogênio ou grupos de hidrocarbonetos de  $C_1$ - $C_{18}$ ; os grupos  $R^{IV}$ ,  
 20 iguais ou diferentes um do outro, têm o mesmo significado de  $R^{III}$ , exceto que eles não podem ser hidrogênio; cada um dos grupos  $R^I$  a  $R^{IV}$  pode conter heteroátomos selecionados a partir de halogênios, N, O, S e Si.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo



fato de que o componente de catalisador (a) compreende um composto de titânio tendo pelo menos uma ligação de Ti-halogênio e um halogeneto de Mg.

5 5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o componente de catalisador (a) tem um tamanho de partícula médio variando de 20 a 70  $\mu\text{m}$ .

10 6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o succinato está presente na quantidade que varia de 50 a 90% em peso em relação à quantidade total de doadores e o 1,3-diéter preferivelmente constitui a quantidade restante em relação à quantidade total de doadores.

15 7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, na etapa a), os componentes que formam o catalisador são contactados com um solvente de hidrocarboneto inerte líquido em uma temperatura abaixo de 60°C e por um período de tempo de seis segundos a 60 minutos.

20 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, na etapa i), os componentes de catalisador (a), (b) e, opcionalmente, (c) são alimentados para um vaso de pré-contato, em quantidades tais que a razão em peso (b)/(a) esteja na faixa de 0,1-10 e, se o composto (c) estiver presente, a razão em peso (b)/(c) varie de 10 a 200.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa ii) é realizada em fase líquida.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a etapa ii) é realizada em propileno líquido.

25 11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa iii) é realizada em monômero líquido.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero produzido em (iv) é um copolímero de etileno contendo de 15 a 75% em peso de uma C3-C10 alfa olefina.