



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

(11) PI 0417926-9 B1

(22) Data do Depósito: 14/04/2004

(45) Data de Concessão: 20/09/2016



(54) Título: COMPOSIÇÕES DE POLIETILENO TENDO PROPRIEDADES DE RASGAMENTO MELHORADAS

(51) Int.Cl.: B01J 31/38; C08F 4/44; C08F 10/02

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2003 US 10/745,461

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

(72) Inventor(es): TAE HOON KWALK

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSIÇÕES DE POLIETILENO TENDO PROPRIEDADES DE RASGAMENTO MELHORADAS"**.

Antecedentes

5 Campo da Invenção

As presentes invenções referem-se geralmente a composições contendo polietileno, e mais particularmente, a misturas de mLLDPE e polietilenos bimodais.

Descrição da Técnica Relacionada

- 10 Embora composições bimodais de polietileno apresentem numerosas vantagens, e tenham resolvidos vários problemas na técnicas, existe necessidade de melhorias adicionais, particularmente em filmes e composições de polietileno usadas para fabricar filmes. Algumas das propriedades usadas para caracterizar filmes são os valores de rasgamento Elmendorf
- 15 (MD e TD), que são propriedades baseadas nos procedimentos especificados em ASTM D 1922. O valor de rasgamento Elmendorf MD refere-se a propriedades de resistência a rasgamento na "direção de máquina" enquanto o valor de rasgamento Elmendorf TD refere-se a propriedades de resistência a rasgamento na "direção transversal." É geralmente desejável balancear os dois valores. Um filme que tem uma relação TD/MD altamente des-
- 20 balanceada, por exemplo, acima de 10, é muitas vezes quebradiço, e apresenta "zippering" quando sujeito a rasgamento. Pelo menos algumas das composições aqui descritas melhoraram o "equilíbrio de rasgamento," um termo que designa a relação TD/MD de um filme feito com aquela composição particular. Como aqui discutido, uma composição com um melhor equilíbrio de rasgamento é uma que pode ser conformada em um filme com uma
- 25 relação TD/MD mais baixa (mais próxima da unidade ou 1) do que outra composição com um equilíbrio de rasgamento menos vantajoso, de modo que um filme feito com a segunda composição tem uma relação TD/MD mais
- 30 alta e menos desejável.

Certas patentes que se referem a composições de polietileno e a métodos para fabricação de polietileno, incluem as seguintes: Patentes U.S.

N^{os} 4,336,352; 5,091,228; 5,110,685; 5,208,309; 5,274,056; 5,635,262; 5,338,589; 5,344,884; 5,378,764; 5,494,965; 5,739,225; 5,795,941; 6,090,893; 6,340,730; 6,359,072; 6,388,017; 6,388,115; 6,403,717; 6,420,580; 6,441,096; 6,476,166; 6,534,604; 6,562,905; 6,605,675; 6,608,149; e WO 97/47682 e
 5 WO 94/22948.

Sumário

Várias modalidades específicas são descritos aqui, e nas reivindicações. Composições preferidas de polietileno são composições de misturas que incluem pelo menos um polietileno, que é preferivelmente um polietileno bimodal de alta densidade e pelo menos um polietileno que é preferi-
 10 velmente um polietileno unimodal, como descrito adiante em maior detalhe. Especialistas em técnicas referentes a polietileno sabem que o tipo ou forma do catalisador usado influencia a estrutura molecular e as propriedades do polietileno, e que mesmo pequenas mudanças no tipo ou forma do catalisa-
 15 dor pode às vezes afetar dramaticamente certas propriedades do polietileno resultante.

Sendo assim, uma ou mais modalidades específicas das composições aqui descritas inclui um polietileno unimodal que é feito usando um metaloceno catalisador, ou um polietileno linear de baixa densidade tendo as
 20 características desejadas aqui descritas.

Uma ou mais modalidades específicas das composições aqui descritas também incluem a um polietileno bimodal, que é preferivelmente feito usando um sistema de catalisador dual ou misto, por exemplo, um dos sistemas de catalisador duais ou mistos descritos abaixo em maior detalhe em
 25 conexão com polietilenos bimodais. Por exemplo, a sistema de catalisador dual útil para formar um polietileno bimodal é bis(2-(trimetilfenilamido)etil) amina zircônio dibenzila (para um componente de alto peso molecular) e bis (n-propil Cp) dicloreto de zircônio (para um componente de baixo peso molecular). Polietilenos bimodais e sistemas de catalisador duais ou mistos são também discutidos
 30 abaixo em maior detalhe. Além disso, certas modalidades específicas de composições de polietileno aqui descritas apresentam surpreendentemente propriedades de rasgamento TD/MD mais balanceadas que composições de

polietileno anteriormente preparadas. Tais modalidades específicas e os níveis específicos de TD/MD são discutidos em maior detalhe abaixo.

No passado, composições preparadas por outros incluíram certos tipos of polietileno bimodal misturados com certos tipos de polietileno unimodal. Entretanto, filmes preparados com essas composições apresentaram relações de rasgamento TD/MD mais altas (e assim piores) que relações de rasgamento TD/MD de filmes feitos com composições consistindo apenas em polietileno bimodal. Em alguns casos, o rasgamento Elmendorf MD decresce enquanto o rasgamento Elmendorf TD aumenta. Em contraste, filmes feitos a partir de certas modalidades das composições aqui descritas incluem tipos particulares de polietileno bimodal misturados com tipos particulares de polietileno unimodal. Foi surpreendentemente descoberto que estes filmes apresentam uma relação de rasgamento TD/MD mais baixa que a relação de rasgamento TD/MD de filmes feitos com uma composição que consiste somente naquele polietileno bimodal particular, ou mesmo da relação de rasgamento TD/MD de filmes feitos a partir de misturas de outro tipo de polietileno bimodal em combinação com um polietileno unimodal. Tal abaixamento da relação TD/MD a um nível mais balanceado é desejável, e, sem ficar ligado a uma teoria, é considerado ser atribuível, pelo menos em parte, ao tipo particular de polietileno bimodal (incluindo aqueles aqui descritos) incorporado na composição. Em certas modalidades o abaixamento da relação TD/MD é devida em parte à natureza do polietileno unimodal misturado com o polietileno bimodal. Pelo menos um dos fatores associados com a relação TD/MD melhorada é o sistema de catalisador que foi usado.

Certas modalidades das composições aqui descritas apresentam uma relação TD/MD balanceada. Diferentes modalidades de filmes (incluindo filmes de 0,013 mm (0,5 mil) e 0,025 mm (1,0 mil), bem como de outras espessuras) feitos com composições que incluem um polietileno bimodal misturado com um polietileno unimodal, apresentam uma relação de rasgamento TD/MD de 10 ou menos; ou 9 ou menos; ou 8 ou menos; ou 7 ou menos; ou 6 ou menos; ou 5 ou menos; ou 4 ou menos; ou 3 ou menos; ou 2 ou menos.

Além disso, certas modalidades da composição apresentam um rasgamento Elmendorf TD, inclusive para espessuras de 0,013 mm (0,5 mil) e 0,025 mm (1,0 mil), situando-se em uma de várias faixas, incluindo rasgamento Elmendorf TD tendo um limite inferior de 20, ou 40, ou 60, ou 100, ou 200; e um limite superior de 100, ou 200, ou 300, ou 400, ou 500, ou mesmo e certos modalidades 600, ou 700; of 800, ou 900, ou 1000, ou mais. Assim uma faixa representativa de rasgamento Elmendorf TD é 50 a 500.

Certas modalidades da composição apresentam também um rasgamento Elmendorf MD, inclusive para espessuras de 0,013 mm (0,5 mil) em 0,025 mm (1,0 mil), que é preferivelmente menor que o rasgamento Elmendorf TD, situando-se em qualquer uma de várias faixas, incluindo rasgamento Elmendorf MD tendo um limite inferior de 5, ou 10, ou 15, ou 20, ou 25, ou 30, ou 40, ou 50; com limite superior de 3, ou 5, ou 8, ou 10, ou 15, ou 20, ou 25, ou 30, ou 35, ou 40, ou 45, ou 50.

15 Descrição Detalhada

Densidade é uma propriedade física de uma composição, determinada de acordo com ASTM-D-1505, e expressa como gramas por centímetro cúbico (ou gramas por mililitro).

O termo "polietileno" significa um polímero constituído por pelo menos 50% de unidades derivadas de etileno, preferivelmente pelo menos 70% de unidades derivadas de etileno, mais preferivelmente pelo menos 80% de unidades derivadas de etileno, ou 90% de unidades derivadas de etileno, ou 95% de unidades derivadas de etileno, ou mesmo 100% de unidades derivadas de etileno. O polietileno pode assim ser um homopolímero ou um copolímero, incluindo um terpolímero, tendo outras unidades monoméricas. Um polietileno aqui descrito pode, por exemplo, incluir unidades derivadas de um co-monômero que é preferivelmente uma α -olefina, por exemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, ou 1-octeno. Outras modalidades podem incluir etacrilato ou metacrilato.

30 Como aqui usado, o termo "PDI" significa índice de polidispersidade (polydispersity index), e é usado como sinônimo de "MWD" distribuição

de peso molecular (molecular weight distribution), aqui caracterizado usando cromatografia de exclusão por tamanho (Size-Exclusion Chromatography (SEC)). Pesos moleculares, incluindo peso molecular médio ponderal (Mw) e peso molecular médio numérico (Mn), são determinados usando um cromatógrafo de exclusão por tamanho de alta temperatura (SEC) (de Waters Corporation ou Polymer Laboratories), equipado com um detector diferencial de índice de refração (DRI), um detector de espalhamento de luz em linha, e um viscosímetro. Detalhes experimentais não descritos abaixo, incluindo como os detectores podem ser calibrados, estão descritos em: T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, e W. W. Graessley, 34(19) *Macromolecules* 6812-6820 (2001). Existe descrição adicional aqui.

Como parte das medições por SEC (cromatografia de exclusão por tamanho) de distribuição de peso molecular, são obtidos valores para "CLMS" e "CHMS" para caracterizar o polímero bimodal, o polímero unimodal e a mistura da invenção. CLMS é o percentual em peso de frações de polietileno abaixo de 1,000 uma, e CHMS é o percentual em peso de frações de polietileno acima de 500,000 uma, o percentual em peso sendo relativo à composição total; por exemplo, se uma "composição de polietileno multimodal de alta densidade" estiver sendo descrita, o percentual em peso é o relativo à composição total.

O termo "composição de polietileno multimodal" quando aqui usado, significa uma composição que inclui pelo menos um polietileno bimodal (ou polietileno multimodal), mas o significado do termo abrange também uma composição que é aqui preferida e que é uma mistura de um polietileno bimodal com um polietileno unimodal.

O termo "bimodal" quando aqui usado para descrever um polímero ou composição polimérica, por exemplo, polietileno, significa "distribuição bimodal de peso molecular," sendo o termo considerado na acepção mais ampla em que é usada por pessoas especializadas na técnica, como refletido em publicações impressas e patentes concedidas. Por exemplo, uma única composição que inclui poliolefinas com pelo menos um compo-

nente identificável de alto peso molecular e poliolefinas com pelo menos um componente identificável de baixo peso molecular é considerada como uma poliolefina "bimodal", no sentido em que este termo é aqui usado. Preferivelmente, além de ter diferentes pesos moleculares, a poliolefina de alto peso molecular e a poliolefina de baixo peso molecular são ambas polietilenos, mas podem ter diferentes níveis de distribuição de co-monômeros. Um material com mais de duas diferentes distribuições de peso molecular (as vezes denominado polímero "multimodal") será considerado "bimodal" na acepção aqui usada para esse termo.

10 O termo "unimodal," quando aqui usado para descrever um polímero ou composição polimérica, significa qualquer polímero, por exemplo, polietileno, que não é bimodal como definido acima, por exemplo, um tendo uma única distribuição de peso molecular.

O termo "sistema catalisador dual" tenciona incluir um catalisador bimetalúco bem como um sistema catalisador múltiplo, e inclui qualquer composição, mistura ou sistema que inclui pelo menos dois compostos catalisadores diferentes, cada um tendo um grupo metálico diferente. Preferivelmente, cada composto catalisador diferente reside em uma única partícula de suporte, de modo que o catalisador dual ou bimetalúco é um catalisador dual ou bimetalúco suportado. Entretanto, quando aqui usado, o termo catalisador bimetalúco inclui também abrangentemente um sistema ou mistura em que um dos catalisadores reside em um conjunto de partículas de suporte, e outro catalisador reside em outro conjunto de partículas de suporte. Preferivelmente, nesse último caso, os dois catalisadores suportados são introduzidos em um único reator, simultaneamente ou seqüencialmente, e a polimerização é conduzida na presença do sistema catalisador dual ou bimetalúco, isto é, dois conjuntos de catalisadores suportados.

25 A "composição de polietileno multimodal de alta densidade" ou "composição" pode ser caracterizada por várias propriedades, ou qualquer combinação das mesmas, como aqui descrito.

30 Os valores de rasgamento Elmendorf TD e rasgamento Elmendorf MD referem-se a propriedades de uma composição, um polímero, ou

uma filme feito com o polímero ou composição que está sendo medida, e são medidos de acordo com ASTM D-1922-03. (Os valores MD referem-se à direção de máquina e os valores TD referem-se à direção transversal.)

O termo "FI" quando aqui usado significa I21, que é medido de acordo com ASTM-1238, Condição E, a 190°C (21,6 kg).

O termo "MFR (I21/I2)" quando aqui usado significa a relação entre I21 (também designado como FI) e I2, e tanto I21 como I2 são medidos de acordo com ASTM-1238, Condição E, a 190°C (2,16 kg).

Várias modalidades específicas são descritos abaixo, pelo menos alguns dos quais são também incluídos nas reivindicações.

Por exemplo, pelo menos uma modalidade específica é dirigida a uma composição de polietileno multimodal de alta densidade, que tem uma densidade de 0,935 g/cm³ ou mais, e que inclui uma mistura de um primeiro componente polietilênico e um segundo componente polietilênico, em que: o primeiro componente polietilênico inclui um polietileno bimodal; e o segundo componente polietilênico inclui um polietileno unimodal que é feito a partir de uma polimerização conduzida na presença de um metaloceno tendo dois anéis de ciclopentadienila.

Pelo menos uma outra modalidade específica é dirigida a uma composição de polietileno multimodal de alta densidade, que tem uma densidade de 0,935 g/cm³ ou mais, e que inclui uma mistura de um primeiro componente polietilênico e um segundo componente polietilênico, em que: o primeiro componente polietilênico inclui um polietileno bimodal; e o segundo componente polietilênico inclui um polietileno unimodal que é feito a partir de uma polimerização conduzida na presença de um metaloceno tendo dois anéis de ciclopentadienila.

Ainda outra modalidade específica é dirigida a uma composição de polietileno multimodal de alta densidade, que tem uma densidade de 0,935 g/cm³ ou mais, e que inclui uma mistura de um primeiro componente polietilênico e um segundo componente polietilênico, em que: o primeiro

componente polietilênico inclui um polietileno bimodal que inclui um componente de alto peso molecular e um componente de baixo peso molecular, o polietileno bimodal sendo feito com uma polimerização conduzida na presença de um sistema catalisador que inclui bis(2-(trimetilfenilamido)etil) amina zircônio dibenzila e bis(n-propil Cp) dicloreto ou difluoreto de zircônio; e o
5 segundo componente polietilênico inclui um polietileno unimodal que é feito a partir de uma polimerização conduzida na presença de metaloceno.

Os componentes podem ser "misturados" ou misturados intimamente por meio de qualquer meio apropriado como extrusão de fusão em
10 uma extrusora de rosca ou misturador tipo Brabender ou outros processos de blendagem com fusão, ou por blendagem com reação in situ como colocando em reação vários componentes catalisadores com ativadores adequados e olefinas em um ou mais reatores para produzir as misturas da invenção.

Ainda outra modalidade específica é dirigida a uma composição
15 de polietileno multimodal de alta densidade, que tem uma densidade de 0,935 g/cm³ ou mais, e que inclui uma mistura de um primeiro componente polietilênico e um segundo componente polietilênico, em que: o primeiro componente polietilênico inclui um polietileno bimodal que inclui um componente de alto peso molecular e um componente de baixo peso molecular, o polietileno bimodal sendo feito com uma polimerização conduzida na presença de um
20 sistema catalisador dual que inclui metaloceno; o segundo componente polietilênico inclui um polietileno unimodal que é feito a partir de uma polimerização conduzida na presença de metaloceno; e a composição de polietileno multimodal tem uma relação de rasgamento Elmendorf (TD/MD) de menos
25 de 8, baseada em um filme de 0,025 mm (1,0 mil) feito com a composição.

Em uma modalidade, o metaloceno usado para fazer polietileno unimodal inclui zircônio. Em outra modalidade o metaloceno usado para fazer o polietileno unimodal inclui um grupo metila. Em ainda outra modalidade o metaloceno usado para fazer o polietileno unimodal inclui um grupo butila.
30 Em uma modalidade ainda mais preferida, o metaloceno usado para fazer o polietileno unimodal é bis(1,3-metilbutilciclopentadienil) dicloreto ou difluore-

to de zircônio.

Em uma modalidade, o polietileno unimodal constitui menos de 20 % em peso da composição, e constitui menos de 15 % em peso da composição em uma modalidade preferida, e constitui menos de 10 % em peso da composição em uma modalidade de máxima preferência.

Em uma modalidade, a relação de rasgamento Elmendorf (TD/MD) da composição é 10 ou menos, com base em um filme de 0,025 mm (1,0 mil) feito com a composição, e é menos de 8, com base em um filme de 0,025 mm (1,0 mil) feito com a composição em uma modalidade preferida, e é menos de 5, com base em um filme de 0,025 mm (1,0 mil) feito com a composição em uma modalidade de máxima preferência.

Em uma modalidade, a relação de rasgamento Elmendorf (TD/MD) da composição é de menos de 8, com base em um filme de 0,013 mm (0,5 mil) feito com a composição.

Em uma modalidade, o rasgamento Elmendorf MD da composição é 50 gramas ou mais, com base em filme de 0,025 mm (1,0 mil) feito com a composição, é 100 gramas ou mais, com base em filme de 0,025 mm (1,0 mil) feito com a composição em uma modalidade preferida, e é 130 gramas ou mais, com base em filme de 0,025 mm (1,0 mil) feito com a composição em uma modalidade de máxima preferência.

Em uma modalidade, o rasgamento Elmendorf MD da composição é 10 gramas ou mais, com base em filme de 0,013 mm (0,5 mil) feito com a composição, e é 15 gramas ou mais, com base em filme de 0,013 mm (0,5 mil) feito com a composição em uma modalidade preferida.

Em uma modalidade, o rasgamento Elmendorf TD da composição é 180 gramas ou mais, com base em filme de 0,025 mm (1,0 mil) feito com a composição, e é 400 gramas ou mais, com base em filme de 0,025 mm (1,0 mil) feito com a composição em uma modalidade preferida, e é 500 gramas ou mais, com base em filme de 0,025 mm (1,0 mil) feito com a composição em uma modalidade de máxima preferência.

Em uma modalidade, o Rasgamento Elmendorf TD da composição é 20 gramas ou mais, com base em filme de 0,013 mm (0,5 mil) feito com a composição, e é 60 gramas ou mais, com base em filme de 0,013 mm (0,5 mil) feito com a composição em uma modalidade preferida, e é 100 gramas ou mais, com base em filme de 0,013 mm (0,5 mil) feito com a composição em uma modalidade de máxima preferência.

Em uma modalidade, o MFR (I21/I2) da composição é 50 ou 60 ou 70 a 150 ou 200 ou 250.

Em uma modalidade, o FI da composição é 4 ou 5 ou 6 a 10 ou 15 ou 20.

Em uma modalidade, a densidade da composição é 0,935 ou 0,940 a 0,955 ou 0,960 g/cm³.

Em uma modalidade, o PDI da composição é 30 ou 40 a 60 ou 65 ou 70.

Em uma ou mais das composições identificadas acima, ou em outros locais deste texto, o polietileno bimodal pode ter diferentes características e/ou propriedades, e o polietileno bimodal pode ser preparado usando diferentes sistemas catalisadores.

Como discutido abaixo e em outros locais deste texto, é descrita uma composição que inclui um polietileno unimodal catalisado por metaloceno. Preferivelmente, o polietileno unimodal é um polietileno linear de baixa densidade produzido em presença de metaloceno como descrito, aqui, em várias modalidades. Sistemas catalisadores que incluem um metaloceno também incluem pelo menos um ativador, e opcionalmente um material de suporte como um suporte de óxido inorgânico em uma modalidade. Ativadores adequados como aluminoxanos e tris(perfluorofenil)boratos são bem-conhecidos na técnica.

Compostos catalisadores metaloceno estão descritos em geral em 1 & 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS (John Scheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000); G.G. Hlatky em 181 Coordination

Chem. Rev. 243-296 (1999) e em particular, os metallocenos para uso na síntese de polietileno em 1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 261-377 (2000). Os compostos catalisadores metalloceno aqui descritos incluem compostos "meio sanduíche" e sanduíche tendo um ou mais ligantes Cp (ciclopentadienila e ligantes isolobais a ciclopentadienila) ligados a pelo me-
 5 nos um átomo de metal do Grupo 3 a Grupo 12, e um ou mais grupo(s) de saída ligados a pelo menos um átomo de metal. De agora em diante estes compostos serão designados como "metallocenos" ou "componentes catalisadores metalloceno" Cada metalloceno aqui descrito é preferivelmente su-
 10 portado em um material de suporte em uma modalidade específica quando usada para produzir os polietilenos unimodais da invenção, podendo ser suportado com ou sem outro componente catalisador.

Em pelo menos uma modalidade ampla, o catalisador metalloceno é um composto representado pela fórmula (I) abaixo, em que "Cp" refere-
 15 se a ou um anel ciclopentadienila, que pode ser substituído ou não substituído, ou um derivado de anel ciclopentadienila, como um anel de indenila, que também que pode ser substituído ou não substituído. Em uma modalidade específica o metalloceno usado para fazer o polietileno unimodal inclui dois anéis de ciclopentadienila, e tal metalloceno é designado aqui como um "me-
 20 talloceno bisciclopentadienila" ou um "metalloceno bis-Cp." Preferivelmente, o metalloceno usado para formar um dos polietilenos, e preferivelmente o metalloceno usado para formar (por exemplo, preparar ou fazer) o "segundo polietileno" aqui descrito (por exemplo, um dos dois polietilenos em uma mistura de dois polietilenos) tem dois ou mais ligantes Cp, com máxima preferên-
 25 cia dois ligantes Cp que são não ligados em ponte; e é assim considerado um "metalloceno bis-Cp." Em uma modalidade mais específica, o metalloceno é um bisciclopentadienila substituído, que é preferivelmente substituído com um grupo metila e um grupo butila, como bis(1,3-metilbutildiciclopentadienil) dicloreto ou difluoreto de zircônio.

30 Os ligantes Cp são um ou mais anéis ou sistemas de anéis, uma porção dos quais pelo menos inclui sistemas π -ligados, como ligantes ciclopentadienila e análogos heterocíclicos. Os anéis ou sistemas de anéis tipica-

mente contém átomos selecionado no grupo que consiste em átomos dos grupos 13 a 16, e mais particularmente, os átomos que formam os ligantes Cp são preferivelmente selecionados no grupo que consiste em carbono, nitrogênio, oxigênio, silício, enxofre, fósforo, germânio, boro e alumínio e

5 combinações dos mesmos, em que carbono constitui pelo menos 50% dos membros dos anéis. Ainda mais particularmente, os ligante(s) Cp são preferivelmente selecionados no grupo que consiste em ligantes ciclopentadienila e ligantes isolobais a ciclopentadienila substituídos e não substituídos, exemplos não limitativos dos quais incluem ciclopentadienila, indenila, fluore-

10 nila e outras estruturas. Outros exemplos não limitativos de tais ligantes incluem ciclopentadienila, ciclopentafenantrenila, indenila, benzindenila, fluorenila, octahidrofluorenila, ciclooctatetraenila, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenila, 3,4-benzofluorenila, 9-fenilfluorenila, 8-H-ciclopent[a] acenaftilenila, 7H-dibenzofluorenila, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenila, tiofenoflu-

15 orenila, versões hidrogenadas dos mesmos (por exemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenila, ou "H4Ind"), versões substituídas dos mesmos (como descrito com maior detalhe abaixo), e versões heterocíclicas dos mesmos.

O átomo metálico "M" do composto catalisador metalloceno, como descrito na especificação e nas reivindicações, pode ser selecionado no

20 grupo que consiste em átomos dos grupos 4, 5 e 6 em uma modalidade, átomos Ti, Zr, Hf em uma modalidade mais específica, e Zr outra modalidade mais específica. O estado de oxidação do átomo metálico "M" pode variar na faixa de 0 a +7 em uma modalidade; em uma modalidade mais específica, é +1, +2, +3, +4 ou +5; e em outra modalidade mais específica é +2, +3 ou +4.

25 Os grupos ligados ao átomo metálico "M" são tais que os compostos descritos abaixo nas fórmulas e estruturas são eletricamente neutros, a não ser que indicado o contrário. Os ligante(s) Cp formam pelo menos uma ligação química com o átomo metálico M para formar o "composto catalisador metalloceno". Os ligantes Cp são distintos dos grupos de saída ligados ao com-

30 posto catalisador em que eles não são altamente susceptíveis a reações de substituição/abstração.

Em um aspeto da invenção, o catalisador metalloceno aqui des-

critério pode ser representado pela fórmula (I):



em que M é como descrito acima; cada X é ligado quimicamente a M; cada grupo Cp é ligado quimicamente a M; e n é 0 ou um inteiro de 1 a 4, e ou 1 ou 2 em uma modalidade específica.

Os ligantes representados por CpA e CpB na fórmula (I) podem ser os mesmos ou diferentes ligantes ciclopentadienila ou ligante isolobal a ciclopentadienila, podendo um ou ambos conterem heteroátomos e serem substituídos por um grupo R. Em uma modalidade, CpA e CpB são independentemente selecionados no grupo que consiste em ciclopentadienila, indenila, tetraidroindenila, fluorenila, e derivados substituídos dos mesmos.

Independentemente, cada CpA e CpB da fórmula (I) pode ser não substituído ou substituído por qualquer um ou uma combinação de grupos substituintes R. Exemplos não limitativos de grupos substituintes R como usados na estrutura (I) e como substituintes do anel em estruturas (Va-d) incluem grupos selecionados no grupo que consiste em radicais hidrogênio, alquilas, alquenilas, alquinilas, cicloalquilas, arilas, acilas, aroílas, alcóxis, arilóxis, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidos, alcóxicarbonilas, ariloxycarbonilas, carbamoílas, alquil- e dialquil-carbamoílas, acilóxis, acilaminos, aroilaminos, e combinações dos mesmos.

Exemplos não limitativos mais específicos de substituintes alquila R associados com as fórmulas (I) a (V) incluem grupos metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, ciclopentila, ciclohexila, benzila, fenila, metilfenila, terc-butilfenila e similares, incluindo todos seus isômeros, por exemplo, terc-butila, isopropila, e similares.

Cada X na fórmula (I) acima e para as fórmulas (II) a (IV) abaixo é independentemente selecionado no grupo que consiste em: qualquer grupo de saída em uma modalidade; íons halogênio, hidretos, C1 a C12 alquilas, C2 a C12 alquenilas, C6 a C12 arilas, C7 a C20 alquilarilas, C1 a C12 alcóxis, C6 a C16 arilóxis, C7 a C18 alquilarilóxis, C1 a C12 fluoroalquilas, C6 a C12 fluoroarilas, C1 a C12 hidrocarbonetos contendo heteroátomos e

derivados substituídos dos mesmos em uma modalidade mais específica; cloreto, fluoreto, C1 a C6 alquilas, C2 a C6 alquenilas, C7 a C18 alquilarilas, C1 a C6 alquilas halogenadas, C2 a C6 alquenilas halogenadas, e C7 a C18 alquilarilas halogenadas em outra modalidade mais específica; fluoreto, metila, etila, propila, fenila, metilfenila, dimetilfenila, trimetilfenila, fluorometilas (mono-, di- e trifluorometilas) e fluorofenilas (mono-, di-, tri-, tetra- e pentafluorofenilas) em outra modalidade mais específica; e fluoreto em ainda outra modalidade mais específica.

Em outro aspecto da invenção, o componente catalisador metalloceno inclui aqueles de fórmula (I) em que CpA e CpB são ligados em ponte por pelo menos um grupo ponte, (A), de modo que a estrutura é representada pela fórmula (II):



Estes compostos ligados em ponte representados pela fórmula (II) são conhecidos como "metallocenos ligados em ponte". CpA, CpB, M, X e n na estrutura (II) são como definido acima para fórmula (I); e em que cada ligante Cp é ligado quimicamente a M, e (A) é ligado quimicamente a cada Cp. Exemplos não limitativos de grupos ponte (A) incluem grupos hidrocarbonetos divalentes contendo pelo menos um átomo dos grupos 13 a 16, como, mas não limitado a, pelo menos um entre um átomo de carbono, oxigênio, nitrogênio, silício, alumínio, boro, germânio e estanho e combinações dos mesmos; em que o heteroátomo pode também ser substituído com uma C1 a C12 alquila ou arila para atender a valência neutra. O grupo ponte (A) pode também conter grupos substituintes R como definidos acima (para fórmula (I)) incluindo radicais halogênio e ferro. Exemplos não limitativos mais específicos de grupo ponte (A) são representados por C1 a C6 alquilenos, C1 a C6 alquilenos substituídos, oxigênio, enxofre, $\text{R}'_2\text{C}=\text{}$, $\text{R}'_2\text{Si}=\text{}$, $-\text{Si}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{R}')_2-$, $\text{R}'_2\text{Ge}=\text{}$, $\text{R}'\text{P}=\text{}$ (em que "=" representa duas ligações químicas), em que R' é independentemente selecionado no grupo que consiste em hidreto, hidrocarbila, hidrocarbila substituída, halocarbila, halocarbila substituída, organometalóide substituído com hidrocarbila, organometalóide substituído com halocarbila, boro dissustituído, 15 dissustituídos, átomos

do grupo 16 substituídos, e radical halogênio; e em que dois ou mais R' podem ser unidos para formar um anel ou sistema de anel. Em uma modalidade, o componente catalisador metalloceno ligados em ponte de fórmula (II) tem dois ou mais grupo pontes (A).

- 5 Os ligantes CpA e CpB das fórmulas (I) e (II) são diferentes um do outro em uma modalidade, e os mesmos em outra modalidade.

Em ainda outro aspecto da invenção, os componentes catalisadores metalloceno incluem compostos metalloceno com monoligante ligado em ponte (por exemplo, componentes catalisadores monociclopentadienila).

- 10 Nesta modalidade, o pelo menos um componente catalisador metalloceno é um metalloceno "meio-sanduíche" ligado em ponte como em, por exemplo, US 5.055.438, representado pela fórmula (III):



- em que CpA é definido acima e é ligado a M; (A) é um grupo ponte ligado a Q e CpA; e em que um átomo do grupo Q é ligado a M; e n é 0 ou um inteiro de 1 a 3; 1 ou 2 em uma modalidade particular. Na fórmula (III) acima, CpA, (A) e Q podem formar um sistema de anel fundido. Os grupos X e n da fórmula (III) são os definidos acima nas fórmulas (I) e (II). Em uma modalidade, CpA é selecionados no grupo que consiste em ciclopentadienila, indenila, tetrahidroindenila, fluorenila, versões substituídas dos mesmos, e combinações dos mesmos.
- 20

- Na fórmula (III), Q é um ligante contendo heteroátomo em que o átomo de ligação (o átomo que é ligado com o metal M) é selecionado no grupo que consiste em átomos dos grupos 15 e 16 em uma modalidade, e selecionado no grupo que consiste em átomos de nitrogênio, fósforo, oxigênio ou enxofre em uma modalidade mais particular de nitrogênio e oxigênio em ainda outra modalidade particular. Exemplos não limitativos de grupos Q incluem alquilaminas, arilaminas, compostos mercapto, compostos etóxi, carboxilatos (por exemplo, pivalato), carbamatos, azenila, azuleno, pentale-
- 25
- no, fosfoila, fosfinimina, pirrolila, pirozolila, carbazolila, borabenzeno e outros
- 30 compostos contendo átomos dos grupos 15 e 16 capazes de ligação com M.

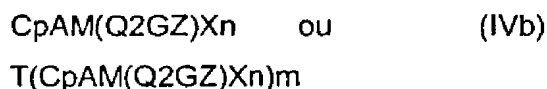
Em ainda outro aspecto da invenção, o pelo menos um componente catalisador metalloceno é um metalloceno "meio sanduíche" não ligado em ponte representado pela fórmula (IVa):



- 5 em que CpA é definido como para os grupos Cp em (I) e é um ligante que é ligado a M; cada Q é independentemente ligado a M; Q é também ligado a CpA em uma modalidade; X é um grupo de saída como descrito acima em (I); n está na faixa de 0 a 3, e é 1 ou 2 em uma modalidade; q está na faixa de 0 a 3, e é 1 ou 2 em uma modalidade. Em uma modalidade, CpA é selecionada
10 no grupo que consiste em ciclopentadienila, indenila, tetrahidroindenila, fluorenila, versões substituídas dos mesmos, e combinações dos mesmos.

- Na fórmula (IVa), Q é selecionado no grupo que consiste em ROO-, RO-, R(O)-, -NR-, -CR2-, -S-, -NR2, -CR3, -SR, -SiR3, -PR2, -H, e grupos arila substituídos e não substituídos, em que R é selecionado
15 no grupo que consiste em C1 a C6 alquilas, C6 a C12 arilas, C1 a C6 alquilaminas, C6 a C12 alquilarilaminas, C1 a C6 alcóxis, C6 a C12 arilóxis, e similares. Exemplos não limitativos de Q incluem C1 a C12 carbamatos, C1 a C12 carboxilatos (por exemplo, pivalato), C2 a C20 alilas, e porções C2 a C20 heteroalila.

- 20 De outra maneira os metallocenos "meio sanduíche" acima podem ser descritos como na fórmula (IVb), como em, por exemplo, patente US 6.069.213:



- 25 em que M, CpA, X e n são como definidos acima;

- Q2GZ forma uma unidade ligante polidentada (por exemplo, pivalato), em que pelo menos um dos grupos Q forma uma ligação com M, e é definido de modo que cada Q é independentemente selecionado no grupo que consiste em -O-, -NR-, -CR2- e -S-; G é ou carbono ou silício; e Z é
30 selecionado no grupo que consiste em R, -OR, -NR2, -CR3, -SR, -SiR3, -PR2, e hidreto, desde que quando Q é -NR-, então Z é selecionado no

grupo que consiste em $-OR$, $-NR_2$, $-SR$, $-SiR_3$, $-PR_2$; e desde que valência neutra para Q é satisfeita por Z; e em que cada R é independentemente selecionado no grupo que consiste em grupos C1 a C10 contendo heteroátomo, C1 a C10 alquilas, C6 a C12 arilas, C6 a C12 alquilarilas, C1 a C10 alcóxis, e C6 a C12 arilóxis;

n é 1 ou 2 em uma modalidade particular; e

T é um grupo ponte selecionado no grupo que consiste em C1 a C10 alquilenos, C6 a C12 arilenos, grupos C1 a C10 contendo heteroátomo, e grupos heterocíclicos C6 a C12; em que cada grupo T liga em ponte grupos adjacentes "CpAM(Q2GZ)Xn", e é ligado quimicamente aos grupos CpA.

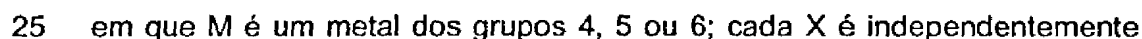
m é um inteiro de 1 a 7; m é um inteiro de 2 a 6 em uma modalidade mais particular.

Como aqui usado, um componente catalisador metalloceno único, ligado em ponte, assimetricamente substituído tendo um isômero racêmico e/ou meso não constitui ele mesmo pelo menos dois diferentes componentes catalisadores metalloceno ligados em ponte. Em uma modalidade preferida, os metallocenos aqui descritos estão em sua forma racêmica.

O "componente catalisador metalloceno" útil na presente invenção pode conter qualquer combinação de qualquer "modalidade" aqui descrito. O sistema catalisador bimetálico útil na produção dos polietilenos bimodais aqui descritos, inclui preferivelmente um metalloceno, com máxima preferência um metalloceno não ligado em ponte bis-Cp.

Em uma modalidade o segundo componente polietilênico, ou polietileno unimodal, é um polietileno linear de baixa densidade tendo uma densidade de 0,88 a 0,93 g/cm³, e em uma modalidade preferida uma densidade de 0,90 a 0,925 g/cm³, e de 0,91 a 0,92 g/cm³ em uma modalidade ainda mais preferida, sendo que uma faixa desejável de densidade pode ser definida por meio de qualquer dos limites superiores com qualquer dos limites inferiores aqui descritos. Em outra modalidade, o polietileno unimodal tem um peso molecular médio ponderal de 2.000 a 200.000 uma em uma

20 Por exemplo, um polietileno bimodal pode ser preparado por uma polimerização conduzida na presença de um sistema catalisador que inclui uma carga particulada pirogenada (fumed), um ativador, um metalloceno e um composto catalisador representado pela fórmula (V):



um grupo de saída aniônico; n é o estado de oxidação de M ; m é a carga formal do ligante compreendendo Y , Z e L ; Y é um átomo do grupo 15; Z é um átomo do grupo 15; L é um átomo do grupo 15; $R1$ e $R2$ são independentemente um grupo C1 a C20 hidrocarboneto, ou um grupo contendo heteroátomo em que o heteroátomo é silício, germânio, estanho, chumbo, ou fósforo; opcionalmente, $R1$ e $R2$ são interconectados entre si; $R3$ é ausente, hidrogênio, grupo contendo átomo do grupo 14, halogênio ou um grupo contendo heteroátomo; $R4$ e $R5$ são independentemente um grupo alquila, um grupo arila, um grupo arila substituído, um grupo alquila cíclico, um grupo alquila cíclico substituído, ou um sistema de anel múltiplo; e $R6$ e $R7$ são independentemente ausentes, hidrogênio, um grupo alquila, um halogênio, um heteroátomo, um grupo hidrocarbila, ou um grupo contendo heteroátomo.

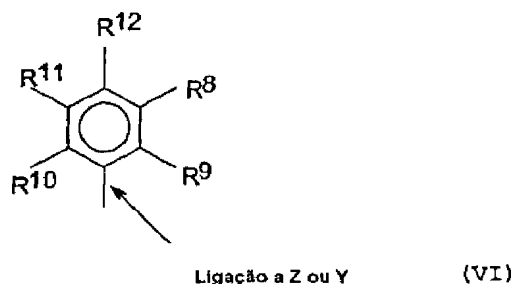
Sistemas catalisadores adequados para produzir os polietilenos bimodais da invenção incluem também pelo menos um ativador, e opcionalmente um material de suporte como um suporte de óxido inorgânico, preferivelmente tendo um tamanho médio de partícula de menos de 50 μm , e com máxima preferência, menos de 2 μm . Ativadores adequados como aluminóxanos e tris(perfluorofenil)boratos são bem-conhecidos na técnica. O sistema catalisador adequado para produzir os polietilenos bimodais preferivelmente também inclui um metaloceno, como descrito geralmente acima.

Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador da fórmula (V), M pode ser zircônio ou háfnio. Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador da fórmula acima, cada X pode ser independentemente hidrogênio, um halogênio ou um grupo hidrocarbila. Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador fórmula acima, $R1$ e $R2$ podem ser independentemente um grupo C2 a C6 hidrocarboneto. Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador da fórmula acima, $R1$ e $R2$ podem ser grupos C1 a C20 alquilenos, C5 a C20 arilenos ou C5 a C20 arilalquilenos. Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador fórmula acima, m pode ser 0, -1, -2, ou -3 e n é +3, +4 ou +5. Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador da fórmula acima, $R3$ pode ser

hidrogênio ou um grupo metila.

Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador da fórmula (V), R4 e R5 podem ser independentemente um grupo alquila, um grupo arila, um grupo arila substituído, um grupo alquila cíclico, um grupo alquila cíclico substituído, ou um sistema de anel múltiplo tendo até 20 átomos de carbono.

Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador da fórmula (V), R4 e R5 são independentemente um grupo representado pela fórmula seguinte:



em que cada R8 a R12 são independentemente hidrogênio, um grupo C1 a C20 alquila, um heteroátomo, ou grupo contendo heteroátomo tendo até 40 átomos de carbono, e quaisquer dois grupos R8-12 podem combinar para formar um grupo cíclico ou um grupo heterocíclico.

Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador da fórmula (VI), R9, R10 e R12 são metila e R8 e R11 são hidrogênio.

Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador da fórmula acima, o sistema catalisador inclui também óleo mineral

Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador da fórmula acima, o sistema catalisador é uma pasta fluida de sólidos, com concentração de sólidos de 10 a 15 % em peso.

Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador da fórmula acima, o sistema catalisador tem um tamanho de partícula de até 25 µm.

Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador da fórmula acima, o sistema catalisador inclui uma carga particulada tendo um tamanho médio de partícula of 0,001 μm a 1 μm .

5 Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador da fórmula acima, o sistema catalisador inclui uma carga particulada que foi tratada com dimetilsilildicloreto.

Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador da fórmula acima, o polietileno bimodal pode ser feito por uma polimerização conduzida na presença de um sistema catalisador que inclui
10 uma pasta fluida de óleo mineral, carga particulada, composto catalisador metaloceno, e um composto catalisador representado pela fórmula (V).

Em uma ou mais modalidades específicas composto metaloceno que é parte do catalisador dual é um composto metaloceno zirconoceno ou hafnoceno ligado em ponte ou não ligado em ponte.

15 Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador da fórmula (V), a carga particulada compreende sílica, o ativador compreende um alumoxano; em que a sílica compreende de 50 a 60 % em peso da composição seca de suporte, composto catalisador e ativador.

Em uma ou mais modalidades específicas, com referência ao catalisador da fórmula (V), o ativador, a carga particulada e pelo menos um
20 composto catalisador são secos por pulverização.

Em uma modalidade, o polietileno bimodal útil em misturas da presente invenção possui um MI (I2) de menos de 1 dg/min, e mais preferivelmente menos de 0,1 dg/min; e possui um valor FI (I21) de 1 a 20 dg/min,
25 e de 2 a 16 dg/min em outra modalidade, e de 3 a 12 em outra modalidade mais preferida; e um MFR (I21/I2) de 30 a 200 em uma modalidade, e mais preferivelmente de 40 a 180, e ainda mais preferivelmente de 60 a 140; e uma distribuição de peso molecular (PDI) de 10 a 100 em uma modalidade, mais preferivelmente de 20 a 80, e ainda mais preferivelmente de 30 a 60; e
30 um peso molecular médio ponderal de 50.000 a 400.000 uma em uma mo-

dalidade, e de 60.000 a 300.000 uma em uma modalidade preferida; e uma densidade de 0,93 a 0,98 g/cm³ em uma modalidade, e de 0,935 a 0,97 g/cm³ em outra modalidade, e de 0,94 a 0,96 g/cm³ em ainda outra modalidade. Os polietilenos bimodais úteis na presente invenção, quando produzi-

5 dos pela composição catalisador preferida descrita acima, podem ter estas propriedades, bem como um valor de CLMS de menos de 10 % em peso, e de menos de 6 % em peso em uma modalidade preferida; e um valor de CHMS de menos de 24 % em peso em uma modalidade, e de menos de 20 % em peso em uma modalidade preferida.

10 Os polietilenos unimodais e bimodais aqui descritos podem ser produzidos por qualquer processo adequado de polimerização conhecido para polimerizar olefinas em poliolefinas; tais processos incluem em solução, pasta fluida, e fase gasosa, tanto de baixa pressão como os assim chama-

15 dos processos de alta pressão, bem como processos de reator único ou dual, o último dos quais inclui o uso de dois ou mais reatores em série. Em uma modalidade, o polietileno bimodal é produzido em um processo de reator único em fase gasosa.

Os polietilenos unimodais e bimodais aqui descritos podem ser "misturados" por qualquer técnica adequada para obtenção das características

20 da composição de polietileno multimodal de alta densidade aqui descritas e reivindicadas. Em uma modalidade preferida, os componentes são extrudados em fusão em uma extrusora de rosca, como é bem-conhecido na técnica.

As composições de polietileno multimodais de alta densidade resultantes da blendagem dos polietilenos unimodal e bimodal podem ser

25 descritas por qualquer das combinações de características aqui descritas. Em uma modalidade preferida, as composições têm uma densidade de pelo menos 0,935 g/cm³, e de 0,935 a 0,97 g/cm³ em outra modalidade, e com máxima preferência uma densidade de 0,935 a 0,95 g/cm³; e um valor I₂₁ de 1 a 20 dg/min em uma modalidade, e com máxima preferência de 3 a 10

30 dg/min; e um MFR (I₂₁/I₂) de 30 ou 40 a 70 ou 160, e com máxima preferência de 60 a 120; e um peso molecular z-médio de 900 000 a 1 600 000

uma em uma modalidade, e com máxima preferência de 1 000 000 a 1 500 000 uma. As composições de polietileno multimodais de alta densidade possuem também um valor CLMS de menos de 10 % em peso em uma modalidade, e de menos de 6 % em peso em uma modalidade preferida; e um valor CHMS de menos de 24 % em peso em uma modalidade, e de menos de 20 % em peso em uma modalidade preferida, e de menos de 16 % em peso em uma modalidade de máxima preferência. Outras características da composição de polietileno multimodal de alta densidade são as aqui descritas e reivindicadas.

10 Exemplos

Os seguintes exemplos discutem diferentes resinas polietilênicas, diferentes composições e filmes feitos a partir dessas composições.

Os PDI ("MWD"), CHMS, CLMS e outras determinações de peso molecular foram realizados como se segue. Foram utilizadas três colunas PLgel 10mm Mixed-B da Polymer Laboratories. A vazão nominal era de 0,5 cm³/min, e o volume de injeção nominal de 300 microlitros. As várias linhas de transferência, colunas e refratômetro diferencial (o detector DRI) estão contidos em um forno mantido a 135°C.

Solvente para o experimento SEC (descrito nos exemplos) foi preparado por dissolução de 6 gramas de hidróxi tolueno butilado como um antioxidante em 4 litros de reagente Aldrich grau 1,2,4-triclorobenzeno (TCB). A mistura de TCB foi então filtrada através de um pré-filtro de 0,7 micrômetro e subsequentemente através de um filtro de teflon de 0,1 micrômetro. O TCB foi, então, desgaseificado com um desgaseificador em linha antes de entrar nas colunas SEC.

Foram preparadas soluções de polímero colocando polímero seco em um recipiente de vidro, adicionando a quantidade desejada de TCB, e então aquecendo a mistura a 160 °C com agitação contínua por cerca de 2 horas. Todas as quantidades foram medidas gravimetricamente. As densidades de TCB usadas para expressar a concentração de polímero em unidades de massa/volume são 1,463 g/ml em temperatura ambiente e 1,324

g/ml em 135°C. A concentração de injeção ficou na faixa de 1,0 a 2,0 mg/ml, com concentrações mais baixas sendo usadas para amostras de peso molecular mais alto.

Antes da operação com cada amostra, o detector DRI e o injetor foram purgados. A vazão no equipamento foi, então aumentada para 0,5 ml/minuto, e o DRI deixado estabilizar por 8-9 horas antes de injetar a primeira amostra. O laser LS deve ser ligado 1 a 1,5 hora antes da operação com as amostras colocando o laser no modo inativo por 20 a 30 minutos e então mudando para potência total no modo de regulagem de luz. Dependendo do instrumento específico usado, podem ser coletados dados em uma taxa de 0,5 a 4,0 segundos para cada fatia (slice) (ponto.)

A concentração, "c", em cada ponto do cromatograma foi calculada a partir do resultado do DRI, isto é, do sinal de DRI subtraído da linha de base, IDRI, usando a seguinte Equação 1:

Equação 1: $c = KDRIIDRI/(dn/dc)$

onde KDRI é uma constante determinada por calibração do DRI, e (dn/dc) é igual ao descrito abaixo para análise LS. Unidades dos parâmetros desta descrição do método são : concentração expressa em g/cm³, peso molecular expresso em g/mol, e viscosidade intrínseca expressa em dL/g.

O detector de espalhamento de luz usado foi um Wyatt Technology High Temperature mini-Dawn ou um Precision Detector 2040 LALLS. Os dados foram analisados com a fórmula padrão para espalhamento de luz estático, isto é Equação 2:

Equação 2:

$$\frac{K_0 c}{\Delta R(\theta, c)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

onde $\Delta R(\theta, c)$ é o excesso de intensidade de espalhamento Rayleigh no ângulo de espalhamento θ , c é a concentração de polímero, M é o peso molecular de polímero, A₂ é o segundo coeficiente virial da solução, P(θ) é o fator de forma, e K₀ é a constante óptica para o sistema:

Equação 3:

$$K_{\theta} = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

em que N_A é o número de Avogadro, e dn/dc é o incremento de índice de refração para o sistema. Para o detector de LALLS a intensidade de espalhamento é preferivelmente medida em 15° e é assumido $P(\theta)=1$. As concentrações usadas nas análises foram os valores obtidos a partir do resultado do DRI. O índice de refração n para TCB a 135°C para um comprimento de onda de 690 nm é 1,500. O valor $A_2 = 0,0015 \text{ mol ml/g}^2$ é usado para polímeros etileno-hexeno e etileno-buteno com menos de 15 % em peso de co-mônômero. O valor $(dn/dc) = 0,104$ é usado para polietileno e copolímeros etileno-hexeno e o valor $(dn/dc) = 0,104 \times (1 - 0,126w)$ é usado para copolímeros etileno-buteno onde "w" é a fração em peso de unidades derivadas de butano.

O viscosímetro que foi usado é um viscosímetro de alta temperatura de Viscotek Corporation que possui quatro capilares arranjados em uma configuração de ponte Wheatstone com dois transdutores de pressão. O primeiro transdutor deve medir a perda de carga total no detector e o outro transdutor, posicionado entre os dois lados da ponte, foi usado para medir a pressão diferencial. A viscosidade específica, η_s , para a solução que escoou através do viscosímetro é calculada a partir desses resultados. A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, em cada ponto do cromatograma é calculada a partir da seguinte equação, onde "c" foi determinado a partir do resultado de DRI:

Equação 4: $\eta_s = c[\eta] + 0.3(c[\eta])^2$

Exemplo 1

Este exemplo discute a preparação e propriedades físicas de um polietileno bimodal e dois tipos diferentes de resinas polietilênicas unimodais. Ver Tabela 1. O polietileno bimodal da Amostra 1 foi preparado em um reator único de fase gasosa, na presença de um sistema de catalisador misto incluindo bis(2-(trimetilfenilamido)etil)amina zircônio dibenzila, para gerar o componente de peso molecular mais alto da composição bimodal de polietileno, e dicloreto de bis(n-propilciclopentadienil) zircônio, para gerar o componente de peso molecular mais baixo da composição bimodal de polietileno.

- no. A resina unimodal da Amostra 2 era um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) feito na presença de um catalisador metalloceno de dicloreto de bis(1,3-metilbutilciclopentadienil) zircônio tendo as características descritas na Tabela 1. A resina unimodal da Amostra 3 era ST 2005, uma composição de resina de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) vendida comercialmente por Dow Chemical Co., também denominada "Super Tuflin," produzida por UCAT A, que é um catalisador Ziegler-Natta tendo as características indicadas na Tabela 1.

Tabela 1

	Amostra 1 (Amostra 4) "bimodal"	Amostra 2 "MCN" LLDPE	Amostra 3 "ZN" LLDPE
Propriedades da resina:			
MI (I2)	0,059 (0,062)	0,989	0,888
FI (I21)	6,87 (7,21)	15,66	22,13
MFR (I21/I2)	116 (116)	15,8	24,9
Densidade (g/cm3)	0,9491 (0,9536)	0,9181	0,9153
Dados de SEC:			
Mn	NA (4.654)	47,616	25,838
Mw	NA (256,250)	118,847	123,498
Mw /Mn	NA (55,1)	2,49	4,78
Mz	NA (1.143.034)	212,129	348 074
CLMS (%)	NA (4,18)	-	0,15
CHMS (%)	NA (15,3)	1,02	3,59

10 Exemplo 2

- Este exemplo discute as composições de misturas preparadas usando a resina bimodal da Amostra 1 junto com as resinas unimodais de Amostras 2 ou 3, todas descritas no Exemplo 1. Foram adicionados até 20 % em peso de cada resina unimodal à resina bimodal, por mistura a seco e então formulação em fusão.

Para preparar misturas, péletes das diferentes resinas foram

misturados em um misturador de tombamento (tumble mixer) em razões de mistura predeterminadas. Cada mistura de péletes foi formulada em um peletizador Prodex de rosca simples. A resina bimodal da Amostra 1 foi reformulada na mesma extrusora (peletizador) para manter o mesmo histórico de cisalhamento em fusão das misturas descritas abaixo. Assim, referindo-se à Tabela 1, os valores entre parênteses da Amostra 1 representam propriedades da versão reformulada da Amostra 1 aqui referida como Amostra 4.

A Tabela 2 descreve detalhes de propriedades da resina para cada mistura, incluindo a resina bimodal reformulada (Amostra 4). Amostras 5, 6 e 7 são composições que incluem resina da Amostra 1 misturada com quantidades variáveis (10 % em peso, 15 % em peso e 20 % em peso) da resina unimodal da Amostra 3 (ST 2005, "ZN"). Amostras 8, 9 e 10 são composições que incluem a resina da amostra 1 misturada com quantidades variáveis (10 % em peso, 15 % em peso e 20 % em peso) da resina unimodal da Amostra 2 (metaloceno LLDPE, "MCN").

Foi observado que ambos MI e FI das misturas aumentaram à medida que a % em peso de cada resina unimodal aumentava. Em contraste, o MFR das misturas mostrou uma tendência de redução à medida que a % em peso de cada resina unimodal aumentava. A densidade das misturas caiu com a adição de resina unimodal. A Tabela 3 indica informação molecular para as mesmas composições caracterizadas na Tabela 2. Foi observada redução de polidispersidade (M_w/M_n) à medida que a percentagem de polietileno unimodal na composição aumentava.

Tabela 2

	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8	Amostra 9	Amostra 10
LLDPE	nenhum	ZN	ZN	ZN	MCN	MCN	MCN
% em peso de LLDPE (Amostras 2 ou 3)	0	10	15	20	10	15	20
MI (I2)	0,062	0,081	0,086	0,108	0,087	0,097	0,111
FI (I21)	7,21	8,43	9,27	9,50	7,89	7,98	8,33
MFR (I21/I2)	116,1	104,6	107,8	87,9	92,9	85,7	76,5
Densidade (g/cm3)	0,9536	0,9467	0,9453	0,9435	0,9448	0,9448	0,9433

28

Tabela 3

	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8	Amostra 9	Amostra 10
Mn	4.654	4.946	6.047	6.234	6.517	5.534	5.979
Mw	256.250	265.348	261.712	237.250	257.281	266.176	247.460
Mw/Mn	55,1	53,65	43,3	38,1	39,5	48,1	41,4
Mz	1.143.034	1.214.098	1.234.718	1.112.840	1.154.011	1.221.539	1.174.441
CLMS (%)	4,18	3,99	3,17	3,10	2,91	3,37	3,27
CHMS (%)	15,3	15,37	14,23	13,01	14,17	14,76	13,29

Exemplo 3

Este exemplo discute a preparação de filmes de várias composições de resina descritas acima. Tanto as misturas de resina quanto a resina bimodal reformulada (Amostra 4) foram extrudadas em filme na linha de extrusão de filme Alpine, que era equipada com uma rosca de 50 mm, 18:1 L/D, matriz anular de 100 mm (1 mm de abertura da matriz (die gap)). O perfil de temperatura (graus C (°F)) foi ajustado em 199/204/204/204/210/210/210/210 (390/400/400/400/410/410/410/410), para Zonas 1/2/3/4/5/6/7/8. Zonas 1 e 2 são para roscas. Zonas 3, 4 e 5 são para bloco adaptador. Zonas 6, 7 e 8 são para matriz. Razão de sopro (diâmetro da bolha soprada dividido por diâmetro da matriz) foi mantida em 4,0 ao longo das corridas. A velocidade de puxamento (take-up speed) era de 92 fpm e 184 fpm respectivamente, para filmes de 0,025 mm (1,0 mil) e 0,013 mm (0,5 mil). Vazão de ar de resfriamento foi ajustada para manter a razão de altura da linha de congelamento em 9,0. A razão de altura da linha de congelamento é uma razão entre a altura da linha de congelamento e o diâmetro da matriz. Em uma velocidade de saída constante a pressão no cabeçote de extrusão diminuiu à medida que a razão de mistura de resina unimodal aumentava enquanto a carga do motor decresceu ligeiramente ou permaneceu a mesma. O efeito de redução foi mais proeminente para ST2005 do que para a resina da Amostra 2. A estabilidade de bolha de todas as misturas (até 20% da resina unimodal) foi boa, produzindo filme de 0,013 mm (0,5 mil) sem qualquer dificuldade. O padrão de aparência do filme das misturas foi bom (+40) sem surgimento de géis ou fratura de fusão. A superfície do filme não apresentou sinal de homogeneidade deficiente. A Tabela 4 resume as condições de extrusão do filme. Além disso, foi notado que a extrusabilidade geral do filme das misturas também foi melhorada com menos carga de motor e pressão no cabeçote de extrusão sem perder qualquer estabilidade de bolha.

Tabela 4

	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8	Amostra 9	Amostra 10
Ajuste da temp. da matriz (oC (°F))	210 (410)	210(410)	210(410)	210(410)	210(410)	210(410)	210(410)
RPM da rosca	93	93	93	93	93	93	93
Amps. da rosca	62	61	61	59	62	62	62
Pressão do cabeçote (MPa (psi))	58,6 (8.500)	56,9 (8.250)	55,5 (8.050)	53,8 (7.800)	57,6 (8.350)	56,2 (8.150)	55,2 (8.000)
Vazão (kg/hr (lb/h))	43 (95)	44 (96)	43 (95)	42 (93)	44 (96)	44 (97)	44 (96)
FAR	+40	+40	+40	+40	+40	+40	+40
BUR	4	4	4	4	4	4	4
Estabilidade da bolha	Boa	Boa	Boa	Boa	Boa	Boa	Boa
Géis	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não
FHR* (Altura da linha de congela- mento / diâmetro da matriz)	9	9	9	9	9	9	9

Exemplo 5

Este exemplo discute propriedades dos filmes. Surpreendentemente, os resultados do teste de rasgamento tipo Elmendorf dependeram do tipo de resina unimodal utilizada. Misturas com resina de Amostra 2 apresentaram não só resistência a rasgamento de filme MD e TD melhorada, mas também uma razão de rasgamento TD/MD mais equilibrada tanto para os filmes de 0,025 mm (1,0) quanto para os de 0,013 mm (0,5 mil). Para misturas tendo 10% e 15% de m-LLDPE, a razão de rasgamento TD/MD para filmes de 0,025mm mil foi reduzida de 10,6 para 3,8 e 3,7, respectivamente. Para filmes de 0,013 mm (0,5 mil) a razão TD/MD foi reduzida de 7,8 para 2,0 e 4,5, respectivamente. Em contraste, misturas que incluíram ST2005 mostraram pequeno impacto no rasgamento MD tanto para filmes com 0,025 mm (1,0 mil) quanto para os de 0,013 mm (0,5 mil). O rasgamento TD pareceu aumentar um pouco à medida que a % em peso daquela resina unimodal particular aumentava. Como refletido na Tabela 5, resistência a punção do filme também aumentou em proporção a quantidades aumentadas do polietileno modal da Amostra 2 na composição.

Tabela 5

	Espessura do filme (mm (mil))	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8	Amostra 9	Amostra 10
Resistência a impacto por queda de dardo (Dart impact strength) (g)	0,025 (1,0)	160	125	135	125	230	130	185
	0,013 (0,5)	320	170	160	133	220	170	160
Resistência a tração @ pico MPa (psi) (MD/TD)	0,025 (1,0)	74,5/53,1	72,0/45,2	63,4/35,4	62,1/46,5	51,5/44,4	60,5/43,4	62,1/45,3
	0,013 (0,5)	85,1/62,1	71,7/49,6	77,7/42,0	90,0/49,4	75,6/68,9	48,2/32,5	67,8/48,7
% alongamento @ ruptura (MD/TD)	0,025 (1,0)	380/530	410/570	400/590	380/610	450/520	390/580	445/520
	0,013 (0,5)	267/400	240/390	290/540	290/500	290/350	276/310	280/520
Módulo secante (MPa (psi) x 0,001) (MD/TD)	0,025 (1,0)	0,80/0,94 (116/137)	0,67/0,91 (98/132)	0,66/0,82 (96/120)	0,65/0,77 (94/112)	0,63/0,66 (91/96)	0,57/0,61 (83/89)	0,57/0,61 (83/89)
	0,013 (0,5)	0,79/0,94 (114/136)	0,66/0,78 (96/113)	0,67/0,82 (97/119)	0,44/0,78 (64/113)	0,62/0,68 (90/99)	0,68/0,70 (98/102)	0,61/0,66 (188/195)

Tabela 5 -continuação-

	Espessura do filme (mm (mil))	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8	Amostra 9	Amostra 10
Resistência ao rasgamento Elmen- dorf (g), (MD/TD)	0,023 (0,5)	17/180	17/260	16/383	18/320	136/520	50/184	53/440
	0,013 (1,0)	6/47	6/41	6/67	5/80	12/24	15/68	10/98
Equilíbrio de rasgamento TD/MD	0,025 (1,0)	10,59	15,29	23,94	17,78	3,82	3,68	8,3
	0,013 (0,5)	7,83	6,83	11,17	16	2,0	4,53	9,8
Energia de punção (J/mm (pol-lb/mil))	0,025 (1,0)	44,21 (9,94)	47,64 (10,71)	49,06 (11,03)	49,50 (11,13)	55,33 (12,44)	57,91 (13,02)	209,51 (47,1)
	0,013 (0,5)	57,51 (12,93)	54,84 (12,33)	47,28 (10,63)	54,84 (12,33)	65,47 (14,72)	NA	55,51 (12,48)

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polietileno multimodal de alta densidade aprestando uma densidade de $0,935 \text{ g/cm}^3$ ou mais, e que inclui uma mistura de um primeiro componente de polietileno com um segundo componente de polietileno, caracterizada pelo fato de que:

o primeiro componente de polietileno inclui um polietileno bimodal; e

o segundo componente de polietileno é um polietileno unimodal, o qual é feita a partir de uma polimerização conduzida na presença de um metaloceno tendo dois anéis de ciclopentadienila; em que o polietileno unimodal ocupa menos de 20% em peso da composição de polietileno multimodal; e

sendo que o polietileno unimodal é um polietileno linear de baixa densidade.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polietileno linear de baixa densidade apresenta uma densidade de $0,918 \text{ g/cm}^3$.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polietileno linear de baixa densidade apresenta um peso molecular (Mw) de 119.000.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polietileno unimodal ocupa menos de 15% da composição.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polietileno unimodal ocupa menos de 10% da composição.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a razão de rasgamento Elmendorf (TD/MD) da composição é igual ou inferior a 10, com base em uma película de 0,025 mm (1,0 mil) feita a partir da composição.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a razão de rasgamento Elmendorf (TD/MD) da composição

é inferior a 8, com base em uma película de 0,025 mm (1,0 mil) feita a partir da composição.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a razão de rasgamento Elmendorf (TD/MD) da composição
5 é igual ou inferior a 5, com base em uma película de 0,025 mm (1,0 mil) feita a partir da composição.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a razão de rasgamento Elmendorf (TD/MD) da composição é igual ou inferior a 8, com base em uma película de 0,013 mm (0,5 mil) feita
10 a partir da composição.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o metaloceno utilizado para preparar o polietileno unimodal inclui zircônio.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada
15 pelo fato de que o metaloceno utilizado para preparar o polietileno unimodal inclui um grupo metila.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o metaloceno utilizado para preparar o polietileno unimodal inclui um grupo butila.

20 13. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o metaloceno utilizado para preparar o polietileno unimodal é o dicloreto ou difluoreto de bis-(1,3-metilbutildiclopentadienil) zircônio.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o rasgamento Elmendorf na direção da máquina (MD) é de
25 50 gramas ou mais, com base em uma película de 0,025 mm (1,0 mil) feita a partir da composição.

15. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o rasgamento Elmendorf na direção da máquina (MD) é de 100 gramas ou mais, com base em uma película de 0,025 mm (1,0 mil)
30 feita a partir da composição.

16. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o rasgamento Elmendorf na direção da máquina (MD) é

de 130 gramas ou mais, com base em uma película de 0,025 mm (1,0 mil) feita a partir da composição.

17. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o rasgamento Elmendorf na direção da máquina (MD) é
5 de 10 gramas ou mais, com base em uma película de 0,013 mm (0,5 mil) feita a partir da composição.

18. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o rasgamento Elmendorf na direção da máquina (MD) é
10 de 15 gramas ou mais, com base em uma película de 0,013 mm (0,5 mil) feita a partir da composição.

19. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o rasgamento Elmendorf na direção transversal (TD) é
de 180 gramas ou mais, com base em uma película de 0,025 mm (1,0 mil) feita a partir da composição.

15 20. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o rasgamento Elmendorf na direção transversal (TD) é de 400 gramas ou mais, com base em uma película de 0,025 mm (1,0 mil) feita a partir da composição.

21. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada
20 da pelo fato de que o rasgamento Elmendorf na direção transversal (TD) é de 500 gramas ou mais, com base em uma película de 0,025 mm (1,0 mil) feita a partir da composição.

22. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o rasgamento Elmendorf na direção transversal (TD) é
25 de 20 gramas ou mais, com base em uma película de 0,013 mm (0,5 mil) feita a partir da composição.

23. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o rasgamento Elmendorf na direção transversal (TD) é de 60 gramas, com base em uma película de 0,013 mm (0,5 mil) feita a partir
30 da composição.

24. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o rasgamento Elmendorf na direção transversal (TD) é

de 100 gramas ou mais, com base em uma película de 0,013 mm (0,5 mil) feita a partir da composição.

25. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o polietileno unimodal ocupa menos de 15% da composição.

26. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o polietileno unimodal ocupa menos de 10% da composição.

27. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o MFR (I_{21}/I_2) da composição é de 50 a 250.

28. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o MFR (I_{21}/I_2) da composição é de 60 a 200.

29. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o MFR (I_{21}/I_2) da composição é de 70 a 150.

30. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o FI da composição é de 4 a 20.

31. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o FI da composição é de 5 a 15.

32. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o FI da composição é de 6 a 10.

33. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a densidade da composição está entre 0,930 e 0,965 g/cm³.

34. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a densidade da composição está entre 0,935 e 0,960 g/cm³.

35. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a densidade da composição está entre 0,940 e 0,955 g/cm³.

36. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o PDI da composição é 30 a 70.

37. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o PDI da composição é 30 a 65.

38. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o PDI da composição é 30 a 60.