

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 86 411

REQUERENTE: EXXON CHEMICAL PATENTS, INC., norte-americana
com sede em Baytown Polymers Center, Baytown,
Texas 77522-5200, Estados Unidos da América
do Norte.

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COPOLÍMEROS DE
ETILENO E 1,3-BUTADIENO".

INVENTORES:

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883. Estados Unidos da América do Norte, em
19 de Dezembro de 1986 sob o nº 944.385.

Patente Nº 86411

- R E S U M O -

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COPOLÍMEROS DE
ETILENO E 1,3-BUTADIENO"

A presente invenção refere-se a copolíme-
ros de etileno que têm na sua estrutura anéis de ciclopenta-
no ligados nas posições 1 e 2. Os copolímeros de etileno de
acordo com o invento podem ser formados por polimerização de
etileno e butadieno e têm de preferência uma predominância
das unidades de copolímero formadss como unidades de 1,2-ci-
clopentano, de preferência, trans-1,2-ciclopentano. Outras
unidades de butadieno incorporam 1,2 e cis e trans 1,4 não
cíclico.

1

Descrição do objecto do invento
que

5

EXXON CHEMICAL PATENTS, INC.,
norte-americana, industrial, com
sede em Baytown Polymers Center,
BAYTOWN, Texas 77522-5200, Esta-
dos Unidos da América, pretende
obter em Portugal, para:

10

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE
COPOLÍMEROS DE ETILENO E 1,3-BU-
TADIENO".

15

O presente invento refere-se a um processo
para a preparação de copolímeros de etileno e 1,3-butadieno.

20

Este Pedido de Patente é uma continuação
parcial do Pedido de Patente Norte-Americana Número de Série
747 615, depositado em 21 de Junho de 1985.

Antecedentes da Invenção

25

O invento refere-se a um novo catalisador
aperfeiçoado, útil para a polimerização de olefinas e parti-
cularmente útil para a polimerização de etileno e a copolime-
rização de etileno com 1-olefinas, tendo três ou mais átomos
de carbono, tais como, por exemplo, propileno, i-buteno, 1-
buteno, 1-hexeno e 1-octeno; dienos, tais como butadieno,
1,7-octadieno e 1,4-hexadieno ou olefinas cíclicas, tais como
nor-borneno.

30

35

O invento refere-se particularmente a um
novo catalisador suportado, contendo um metal de transição,
heterogéneo, aperfeiçoado, que pode ser empregado sem utili-

1 zação de cocatalisador organo-metálico na polimerização de
olefinas. O invento refere-se ainda geralmente a um processo
para a polimerização de etileno sozinho ou com outras 1-ole-
finas ou diolefinas, na presença do novo catalisador suporta
5 do contendo metal de transição, que compreende o produto da
reação dum metalloceno e de um alumoxano, na presença de um
material de suporte, tal como sílica.

10 Tradicionalmente, o etileno e as 1-olefi-
nas têm sido polimerizados ou copolimerizados na presença de
sistemas de catalisador insolúveis em hidrocarbonetos, com-
preendendo um composto de metal de transição e um alumínio-
-alquilo. Mais recentemente, descobriram-se sistemas de cata-
lisadores homogêneos que compreendem um bis-(ciclopentadie-
15 nil)-titânio-dialquilo ou um bis-(ciclopentadienil)-zircó-
nio-dialquilo, um alumínio-trialquilo e água, que são úteis
para a polimerização do etileno. Esses sistemas de catalisa-
dor são geralmente designados como "catalisadores do tipo de
Ziegler".

20 O Pedido de Patente Alemã Número 2 608 863
refere-se à utilização de um sistema de catalisador para a po-
limerização de etileno que consiste em bis-(ciclopentadienil)-
-titânio-dialquilo, alumínio-trialquilo e água.

25 O pedido de Patente Alemã Número 2 608 933
refere-se a um sistema de catalisador para a polimerização
de etileno que consiste em zircônio-metallocenos da fórmula ge-
ral $(\text{ciclopentadienil})_n \text{ZrY}_{4-n}$, em que n representa um número
inteiro de 1 até 4, Y significa R, CH_2AlR_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlR}_2$ e
30 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{AlR}_2)_2$, em que R representa alquilo ou metal-alquilo
e um cocatalisador de alumínio-trialquilo e água.

35 O Pedido de Patente Europeu Número 0035242
refere-se a um processo para a preparação de polímeros de eti-
leno de propileno atácticos na presença dum sistema de cata-
lisador de Ziegler isento de halogêneos, constituído por:

1 (1) um derivado de ciclopentadienilo da fórmula (ciclopentadienil)_nMeY_{4-n}, em que n é um número inteiro de 1 até 4, Me é um metal de transição, especialmente zircónio e Y é ou hidrogénio, um grupo alquilo em C₁-C₅ ou um metal-alquilo ou um radical que tem a seguinte fórmula geral; CH₂AlR₂, CH₂CH₂AlR₂ e CH₂CH(AlR₂)₂, em que R representa um grupo alquilo em C₁-C₅ ou metal-alquilo e (2) um alumoxano.

10 Outras indicações sobre os sistemas de catalisador homogéneos que compreendem um metaloceno e alumoxano são referidas no Pedido de Patente Europeia Número 0069951, concedida a Kaminsky e col., na Patente Norte-Americana Número 4 404 344, de Sinn e col. publicada em 13 de Setembro de 1983, e nos pedidos de Patente Norte-Americana 15 Número 697 308, depositado em 1 de Fevereiro de 1985, Número 501 588, depositado em 27 de Maio de 1983, Número 728 111, depositado em 29 de Abril de 1985 e Número 501 740, depositado em 6 de Junho de 1983, todos eles conjuntamente cedidos a Exxon Research and Engineering Company.

20 Uma vantagem do sistema de catalisador homogéneo de metaloceno-alumoxano consiste na muito elevada actividade obtida para a polimerização do etileno. Outra vantagem significativa consiste no facto de ao contrário do que acontece nos polímeros de olefinas produzidos na presença de catalisadores de Ziegler heterogéneos convencionais, se encontrar presente insaturação terminal nos polímeros produzidos na presença destes catalisadores homogéneos. No entanto, os catalisadores apresentam o inconveniente de que a proporção de alumoxano para metaloceno é elevada, por exemplo, da 25 ordem de 1 000 para 1 ou maior. Tais quantidades volumosas de alumoxano necessitam de um extensivo tratamento do produto polimérico obtido a fim de se eliminar a alumina indesejável. Um segundo inconveniente dos sistemas de catalisador homogéneos que também está associado com os sistemas de catalisadores de Ziegler heterogéneos, é a multiplicidade de siste- 30 35

1 mas de fornecimento necessários para introduzir os componen-
tes individuais do catalisador no reactor de polimerização.

5 Seria muito desejável proporcionar-se um
catalisador à base de metaloceno que seja comercialmente útil
para a polimerização de olefinas, em que a proporção de alumí-
nio para metal de transição se encontre dentro de gamas conve-
nientes, e, ainda proporcionar-se um catalisador de polimeri-
zação que não necessite da presença de um catalisador, diminu-
10 indo dessa forma o número de sistemas de fornecimento neces-
sários para introduzir o catalisador dentro do reactor de po-
limerização.

15 Existe também a necessidade de obtenção de
novas estruturas de polímero de etileno a partir de vários co-
monómeros em que se obtenham novas ou melhores propriedades.

Os polímeros da técnica anterior sofrem de
uma ou mais dificuldades que afectam as suas propriedades fí-
sicas. As dificuldades incluem largas distribuições de peso
molecular, larga distribuição de composição do comonómero e
20 ineficiente distribuição ou dispersão do comonómero ao longo
da cadeia de polietileno do copolímero.

A distribuição alargada de peso molecular
de um polímero influencia fortemente as suas propriedades de
escoamento em fusão e esses polímeros tendem a ter uma eleva-
da concentração de moléculas de elevado peso molecular o que
os torna sujeitos a problemas de orientação. Como resultado,
25 essas resinas originam propriedades físicas fortemente aniso-
trópicas no sentido de avanço na máquina em relação ao senti-
do transversal, do processo de fabricação e essas proprieda-
des são prejudiciais para um certo número de aplicações fi-
30 nais.

As resinas com uma larga distribuição de pe-
sos moleculares também contêm, frequentemente, uma quantidade
significativa de polímeros com um peso molecular bastante bai-
35

1 xo. Essas moléculas contêm, quase invariavelmente, elevadas
concentrações de comonomero e, portanto, tendem a ser amorfas
ou ter um pequeno grau de cristalinidade. Por consequência,
5 esses materiais exsudam-se até à superfície dos artigos fabri-
cados, causando pegajosidade quando não se deseja e/ou inter-
ferem com outros aditivos do polímero concebido de acordo com
a aplicação particular. Um exemplo deste facto é a proprieda-
de superficialmente activa associada com os agentes de escor-
regamento na película soprada ou vazada.

10 A maior parte dos copolímeros da técnica an-
terior tende a ter uma distribuição da composição do comonome-
ro muito larga, isto é, a distribuição do comonomero entre as
moléculas do polímero não é uniforme, tendo algumas moléculas
15 uma relativamente elevada concentração de comonomero enquanto
outras têm uma relativamente pequena concentração de comonome-
ro. Esta propriedade estrutural da técnica anterior permite
que a parte com menor teor de comonomero tenha um elevado pon-
to de fusão e vice-versa, o que significa um largo intervalo
de fusão para a composição polimérica completa.

20 Evidentemente, a presença de um componente
de elevado ponto de fusão é inconveniente para muitas aplica-
ções em que se pretende um artigo macio e pode originar uma
rigidez indesejada. Por outro lado, a presença de materiais
com um elevado teor de comonomero de baixo ponto de fusão tem
25 frequentemente como resultado uma grande proporção de compo-
nentes extraíveis.

Os materiais da técnica anterior caracteri-
zam-se, geralmente, por um relativamente ineficiente uso dos
30 agrupamentos de comonomero ao longo das cadeias de polietile-
no. A distribuição do comonomero ao longo da cadeia é muito
importante para determinar a eficiência da utilização do como-
nómero e as propriedades resultantes do polímero, especialmen-
te relativamente à cristalinidade do polímero. Esses polí-
35 meros da técnica anterior tendem a possuir um elevado grau

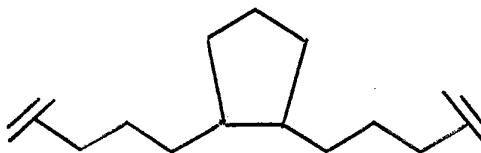
1 de aglomeração dos agrupamentos do comonomero ao longo da ca-
deia de polietileno. Quer dizer, as unidades de comonomero,
são adjacentes ou não isoladas ao longo da cadeia, o que tem
como resultado uma ineficiente utilização do comonomero, vis-
5 to que apenas resulta uma única introdução da cadeia de polie-
tileno quando diversas unidades do comonomero são contíguas.
Este facto tem aplicações extremamente importantes na quanti-
dade total do comonomero necessário para conseguir a cristali-
nidade pretendida. Também é muitas vezes inconveniente inclu-
10 ir porções desnecessárias de comonomero, especialmente quando
se trate de comonomeros de dieno de obtenção mais difícil e
mais dispendiosa. Frequentemente, a necessidade de utilizar
uma maior porção de comonomero também tende a forçar o como-
nómero para as extremidades de elevado teor de comonomero de
15 menor peso molecular da distribuição dos pesos moleculares.
Como consequência, é necessária a obtenção de copolímeros,
terpolímeros e interpolímeros com melhores propriedades em
toda a gama de polímeros desde amorfos até fortemente crista-
linos.

20 Muito embora seja reconhecido como desejá-
vel incorporar uma percentagem significativa de dieno num co-
polímero de etileno, os sistemas de catalisador que produzem
esses polímeros com uma apertada distribuição de pesos mole-
culares e/ou uma apertada distribuição de comonomeros são
25 ineficazes na incorporação de dienos em qualquer quantidade
significativa.

Sumário da Invenção

30 O presente invento refere-se a um processo
para a preparação de novos copolímeros de etileno, especial-
mente, copolímeros de etileno 1,3-butadieno, especialmente
os que têm uma concentração de estruturas de ciclopentano
como interrupções na cadeia de polietileno. O presente inven-
to origina novos copolímeros de etileno que têm anéis de ci-
35

1 clopentano na cadeia de etileno, ligados nas composições 1 e
2 do anel.



10 De acordo com o presente invento, propor-
ciona-se um novo catalisador de metalloceno-alumoxano para a
polimerização de olefinas, catalisador esse que pode ser u-
tilmente empregado para a produção de polietilenos de peque-
na, média e elevada densidade e copolímeros de etileno com
15 alfa-olefinas, tendo três até dezoito ou mais átomos de car-
bono e/ou diolefinas, tendo até dezoito átomos de carbono ou
mais.

20 O novo catalisador proporcionado de acordo
com uma forma de realização do presente invento compreende o
produto da reacção de, pelo menos, um metalloceno com um alu-
moxano, realizada na presença de um material de suporte, ob-
tendo-se dessa forma um produto de reacção metalloceno-alumo-
xano suportado, como único componente do catalisador.

25 O produto da reacção suportado polimeriza
olefinas com velocidades comercialmente aceitáveis sem a pre-
sença do excesso objectionável de alumoxano, como é necessá-
rio nso sistemas homogéneos.

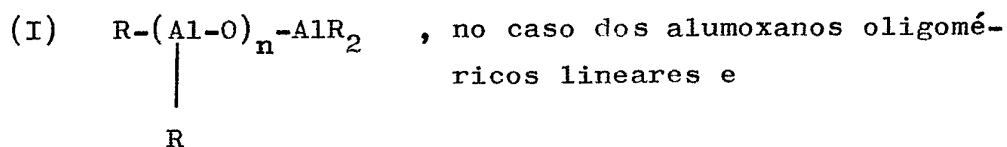
30 De acordo com uma outra forma de realiza-
ção do presente invento, proporciona-se um processo para a
polimerização de etileno e outras olefinas e, particularmente,
para a obtenção de homopolímeros de etileno e copolímeros de
etileno e alfa-olefinas superiores e/ou diolefinas e/ou ole-
finas cíclicas, como nor-borneno, efectuada na presença dos
novos catalisadores.

35 Os metallocenos enpregados na produção do

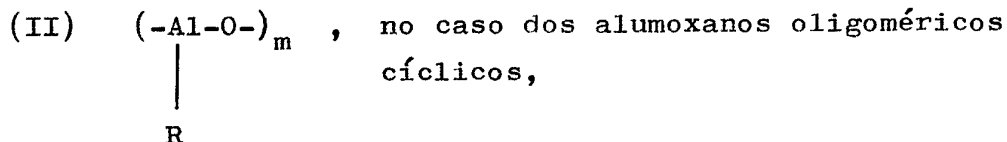
1 produto da reacção sobre o suporte são compostos de coordena-
ção organometálicos que são derivados de ciclopentadienilo
dum metal do Grupo 4B, 5B ou 6B da Tabela Periódica (56ª Edi-
ção do Handbook of Chemistry and Physics, CRC Prss (1975)) e
5 inclui monociclopentadienilos, diciclopentadienilos e trici-
clopentadienilos e seus derivados dos metais de transição. São
particularmente desejáveis os metalocenos de um metal do Gru-
po 4B e 5B, tal como titânio, zircónio, háfnio e venádio. Os
alumoxanos empregados na formação do produto da reacção com
10 os metalocenos são eles próprios os produtos da reacção dum
alumíni-trialquilo com água.

Os alumoxanos são bem conhecidos na técnica
e compreendem alquil-alumoxanos oligoméricos lineares e/ou
cíclicos representados pelas fórmulas:

15



20



25

nas quais

n é 1 - 40, preferivelmente, 10 - 20; m é 3 - 40, prefe-
rivelmente, 3 - 20; e R é um grupo alquilo em C₁-C₈ e,
preferivelmente, metilo. Geralmente, na preparação de alumo-
xanos a partir de, por exemplo, alumínio-trimetilo e água,
30 obtém-se uma mistura de compostos lineares e cíclicos.

Os alumoxanos podem preparar-se de acordo
com uma variedade de processos. Preferivelmente, preparam-se
fazendo contactar água com uma solução de alumínio-trialquilo
35

1 tal como, por exemplo, alumínio-trimetilo, no seio de um dis-
solvente orgânico apropriado, tal como benzeno ou um hidro-
carboneto alifático. Por exemplo, trata-se o alumínio-alquilo
com água sob a forma de um dissolvente contendo humidade. De
5 acordo com o método preferido, pode, desejavelmente, fazer-se
contactar o alumínio-alquilo, por exemplo, alumínio-trimeti-
lo, com um sal hidratado, tal como sulfato ferroso hidratado.
O método compreende tratar-se uma solução diluída de alumínio
-trimetilo, no seio de, por exemplo, tolueno, com sulfato fer-
10 roso hepta-hidratado.

A Figura 1 é uma representação gráfica e verbal do conceito do índice de aglomeração.

15 A Figura 2 é uma representação gráfica do índice de aglomeração em função da percentagem molar de como-
nómero para diversas resinas comerciais e as resinas de acordo com o presente invento.

20 A Figura 3 é uma representação gráfica sobreposta da distribuição do peso molecular das resinas de acordo com o presente invento sobre a distribuição da resina comercial 3, representada em função da percentagem peso do teor de comonómero.

25 A Figura 4 é uma representação gráfica da distribuição da composição de comonómero em percentagem em peso, em função da temperatura de eluição para uma resina de acordo com o presente invento e várias resinas comerciais.

30 A Figura 5 é uma representação gráfica que evidencia a correlação da temperatura de eluição em função da composição em percentagem molar de comonómero (ramificações/mil átomos de carbono).

35 A Figura 6 é uma representação gráfica do ponto de fusão determinado por DSC (calorimetria diferencial de varrimento) para o copolímero de acordo com o presente invento e diversos polímeros comerciais, mostrando o intervalo

1 relativamente apertado do ponto de fusão da resina de acordo
com o presente invento.

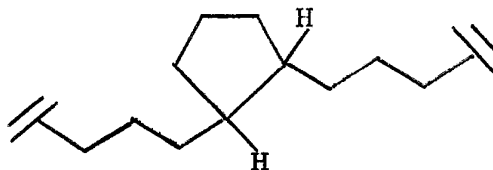
5 Uma forma de realização preferida do presente invento é um copolímero obtido por polimerização de
etileno e, pelo menos, um outro comonómero polimerizável, com
preendendo 1,3-butadieno, incorporando o referido copolímero
na sua estrutura pelo menos em cerca de 3 % em moles o mencio
nado pelo menos um comonómero polimerizável e tendo um índice
10 de aglomeração igual a cerca de 9 ou menos.

Uma forma de realização preferida do presen
te invento é uma composição copolimérica de etileno e butadi-
eno, tendo o citado copolímero uma distribuição de peso mole-
cular (M_w/M_n) igual a cerca de 3,0 ou menor.

15 Uma forma de realização preferida do presen
te invento é um método para a preparação de copolímeros de e-
tileno e butadieno, compreendendo realizar a polimerização na
presença de um sistema de catalisador metaloceno/alumoxano e
formando uma composição copolimérica de etileno/butadieno
20 não reticulada.

Uma forma de realização preferida do pre-
sente invento é um copolímero obtido por polimerização de e-
tileno e, pelo menos, um outro comonómero polimerizável, com-
preendendo butadieno, tendo o referido copolímero uma distri-
25 buição da composição em que, pelo menos, cerca de 55 % em pe-
so das moléculas de copolímero têm um teor de comonómero den-
tro de 50 % do teor médio de comonómero em percentagem em mo-
les do mencionado copolímero.

30 Uma forma de realização preferida do pre-
sente invento é um copolímero de etileno que compreende, na
sua cadeia de polietileno, trans-1,2-ciclopentanos:



35

1 Uma forma de realização preferida do presente invento é um copolímero de etileno compreendendo na sua cadeia de polietileno, como única unidade de ciclopentano, trans-1,2-ciclopentano.

5 O termo "copolímero" pretende-se que inclua copolímeros, terpolímeros e interpolímeros superiores de etileno, 1,3-butadieno e, opcionalmente, outros comonomeros polimerizáveis. Os copolímeros têm, na cadeia de etileno, uma pluralidade de anéis de ciclopentano ligados em átomos de carbono adjacentes (1,2).

10 Os copolímeros de acordo com o presente invento, preferivelmente, têm, pelo menos, cerca de 10 %, mais preferivelmente, pelo menos, cerca de 50 % do butadieno incorporado sob a forma de anéis de ciclopentano.

15 Os copolímeros de acordo com o presente invento podem também incluir a incorporação de butadieno com a configuração linear 1,4 (cis e trans), assim como a bem conhecida configuração 1,2 (ramificação vinilo na cadeia do polímero).

20 Numa forma de realização preferida, os copolímeros são predominantemente (50 - 100 %) constituídos por incorporação de ciclopentano e os restantes (0 - 50 %) por incorporação 1,4- ou 1,2. A incorporação 1,4 é, geralmente, maior do que a incorporação 1,2 de butadieno, nos polímeros de acordo com o presente invento.

25 A utilização de butadieno na copolimerização (ou terpolimerização ou interpolimerização superior) do etileno tende a originar polímeros de maior peso molecular em comparação com processos comparáveis com uma alfa-olefina.

30 De acordo com o presente invento, o butadieno é incorporado no copolímero (ou polímero superior) com dois átomos de carbono adjacentes dum anel de ciclopentano na cadeia (sem insaturação). Parte do butadieno é incorpora

1 do sob a configuração trans-1,4, formando uma cadeia linear
com uma insaturação. Algum butadieno pode também ser incorpo-
5 rado no copolímero sob a configuração cis-1,4, também forman-
do uma cadeia linear com uma insaturação (ligação dupla C=C),
mas tendo ambos os átomos de hidrogênio associados com os á-
tomos de carbono da ligação dupla do mesmo lado da ligação
10 dupla. Finalmente, algum butadieno, geralmente uma muito pe-
quena porção, ou uma porção nula, pode ser incorporado na
configuração 1,2, originando um grupo vinilo pendente como
uma ramificação insaturada na cadeia de carbono saturada. Por
consequência, o copolímero pode formar-se com uma quantidade
suficiente de insaturação residual na cadeia principal ou
nas cadeias laterais, para eventual utilização em aplicações
especiais, tais como reticulação ou modificação química.

15 Os copolímeros de etileno de acordo com o
presente invento têm propriedades melhoradas, em resultado,
especialmente, da mais eficiente utilização do comonomero de
dieno em controlar a cristalizabilidade do copolímero. Quer
20 dizer, o uso eficiente do comonomero de dieno compreende um
isolamento aperfeiçoado das moléculas de comonomero ao longo
da cadeia de polietileno, como não se conseguia anteriormen-
te no caso desses copolímeros de etileno. Por consequência,
os polímeros de acordo com o presente invento não só têm es-
pecialmente boa aplicação para as utilizações em que se em-
25 pregam previamente os referidos polímeros, mas também têm ex-
celentes propriedades físicas globais que constituem um aper-
feiçoamento significativo em relação aos materiais previamen-
te existentes. As melhores propriedades dos produtos de acor-
do com o presente invento resultam da dispersão isolada do
30 comonomero do dieno e de outros comonomeros ao longo da se-
quência da molécula do polímero de acordo com o presente in-
vento.

35 Ainda uma outra forma de realização preferi-
da dos copolímeros de acordo com o presente invento tem uma

1 distribuição em que mais do que 55 % em peso das moléculas
do copolímero se encontram dentro de 50 % do teor mediano
de comonomeros em percentagem em moles, sendo o citado copo-
límico formado por polimerização na presença de um sistema
5 de catalisador que compreende um metaloceno de um metal do
grupo IVB, VB e VIB da Tabela Periódica e um alumoxano ou um
seu produto da reacção.

Os produtos copoliméricos de acordo com o
presente invento compreendem composições poliméricas em massa
10 produzidas em cargas descontínuas ou continuamente, tendo as
propriedades e as características descritas na Presente Memó-
ria Descritiva. Nenhuma dessas composições tinha sido desco-
berta até hoje. Quer dizer, o produto da polimerização com-
pleto não modificado tem propriedades vantajosas.

15 As composições copoliméricas de acordo com
o presente invento podem preparar-se por polimerização de e-
tileno e de pelo menos um comonomero. O pelo menos comonome-
ro compreende, isto é, inclui sempre algum (ou apenas) 1,3-
-butadieno.

20 Os comonomeros de 1,3-butadieno incorpora-
dos nos polímeros de acordo com o presente invento podem en-
contrar-se numa quantidade pequena ou grande em relação à
quantidade de etileno no polímero. Numa forma de realização
do presente invento, os polímeros do invento contêm, pelo me-
25 nos, um mínimo de cerca de 3 % em moles do comonomero total,
com base nas moles de etileno e de comonomeros, de modo a
proporcionar uma larga dispersão dos comonomeros na composi-
ção do produto polimérico. Isto limita geralmente a massa vo-
lúmica a um valor inferior a $0,930 \text{ g/cm}^3$, preferivelmente
30 inferior a $0,92 \text{ g/cm}^3$, dependendo dos copolímeros escolhi-
dos e do método de incorporação. Assim, quando se forma ape-
nas uma composição polimérica de dois componentes a partir
de etileno e do dieno, pelo menos cerca de 3 % em moles de
35 unidades de dieno e não mais do que cerca de 97 % em moles de

58.946

JL/PE-1542

1 unidades de etileno encontram-se presentes. Para os terpolí-
meros e interpolímeros superiores de acordo com o presente
invento, só cerca de 0,01% em moles ou mais, preferivelmente
cerca de 0,1% em moles ou mais e, mais preferivelmente, 1 %
5 em moles ou mais do dieno precisa de ser incorporado, de mo-
do a que a incorporação total de comonomeros (dieno e outro
ou outros comonomeros) é, pelo menos, igual a cerca de 3 %
em moles para esta forma de realização.

10 A despeito da incorporação de, pelo menos,
cerca de 3 % em moles de unidades de comonomero numa forma
de realização das composições poliméricas de acordo com o
presente invento, os polímeros, não obstante, têm um baixo
índice de agregação e, preferivelmente, outras característi-
cas descritas na presente Memória Descritiva. O teor total
15 do comonomero dos polímeros de acordo com o presente invento
pode constituir a porção predominante do polímero. Preferi-
velmente, especialmente para os polímeros sólidos, as unida-
des de etileno constituem o componente predominante numa ba-
se molar.

20 Numa forma de realização preferida do pre-
sente invento, os polímeros de acordo com o invento têm pro-
priedades melhores, atribuíveis ao mais uniforme de teor de
dieno e de outros comonomeros ao longo das moléculas de polí-
25 mero.

Em contraste com os polímeros da técnica an-
terior, os copolímeros, terpolímeros e outros interpolímeros
de acordo com o presente invento possuem apenas uma muito pe-
quena aglomeração das moléculas de comonomero ao longo da ca-
30 deia de polietileno, tanto em relação ao comonomero de dieno
como a qualquer outro comonomero polimerizável na cadeia de
polietileno. Como resultado, a utilização de comonomeros na
formação dos copolímeros de acordo com o presente invento é
muito eficiente no controlo da cristalizabilidade, protege
35 contra a formação de extremidades de elevado teor de comonó-

1 mero/baixo peso molecular, diminui os custos e melhora as propriedades.

5 Numa forma de realização preferida do presente invento, os copolímeros de acordo com o invento têm uma distribuição da composição muito apertada do comonomero. Isto é, os copolímeros têm uma distribuição muito mais uniforme de comonomeros entre as moléculas, evitando o problema apresentado pelas resinas de uma larga distribuição da composição.

10 Numa forma de realização preferida do presente invento, os copolímeros de acordo com o presente invento têm propriedades melhores, resultantes do tamanho mais consistente das moléculas de polímero que não se consegue na técnica anterior. Este aspecto da forma de realização mais preferida é geralmente refedido como uma maior distribuição do peso molecular ou quociente do peso molecular médio pelo peso molecular médio em número do material polimérico.

20 Também, nesta forma de realização preferida do presente invento, os copolímeros do invento apresentam uma distribuição de pesos moleculares relativamente apertada. Quer dizer, eles têm um quociente relativamente pequeno de peso molecular médio em peso para peso molecular médio em número. Por outras palavras, a concentração de moléculas de muito alto peso molecular e de moléculas de muito pequeno peso molecular diminui em relação aos polímeros da técnica anterior. A ausência de moléculas de elevado peso molecular reduz a tendência para a orientação nos processos de fabricação e aumenta as propriedades físicas isotrópicas na direção máquina/transversal. A ausência de moléculas de baixo peso molecular (cauda inferior) nos copolímeros de acordo com o presente invento reduz a tendência para se formarem superfícies pegajosas e, por outro lado, interfere com os agentes superficialmente activos em certas aplicações dos copolímeros de acordo com o presente invento.

1 Os polímeros da técnica anterior não têm a
estrutura nem as propriedades correspondentes dos polímeros
de acordo com o presente invento. Quer dizer, falta-lhes o
baixo índice de aglomeração para os copolímeros de etileno,
5 (incluindo terpolímeros e interpolímeros superiores) que têm
pelo menos, cerca de 3 % em moles, preferivelmente 5 % em mo-
les e, mais preferivelmente, 10 % em moles de unidades de co-
monómero de acordo com o presente invento. A ausência dessa
10 estrutura reflecte-se geralmente em características facilmen-
te medidas dos produtos de acordo com o presente invento,
como por exemplo a temperatura do ponto de fusão e semelhan-
tes. Aos polímeros da técnica anterior também faltam, geral-
mente, a apertada distribuição de pesos moleculares e a aper-
tada distribuição do comonómero.

15 Os polímeros de acordo com o presente inven-
to são susceptíveis de poder ser transformados numa larga va-
riedade de artigos, como se sabe para os homopolímeros do e-
tileno e os copolímeros de etileno de alfa-olefinas superio-
res.

20 Os polímeros de acordo com o presente inven-
to podem ter uma densidade muito variável, dentro de um lar-
go intervalo, desde materiais essencialmente amorfos a mate-
riais fortemente cristalinos. Eles podem ser líquidos (tal
como acontece para certas borrachas e lubrificantes e ceras)
25 ou sólidos.

O peso molecular dos copolímeros de acordo
com o presente invento pode variar ao longo de um largo in-
tervalo. Preferivelmente, os polímeros têm um peso molecular
30 médio em número igual a cerca de 500 ou superior, preferivel-
mente, 1000 ou superior, mais preferivelmente, cerca de
10 000 ou superior. Tipicamente, os materiais usados para a-
plicações como elastómeros são ou copolímeros ou terpolíme-
ros (muitas vezes, com o monómero de propileno), com o inter-
35 valo de peso volúmico compreendido entre cerca de 0,86-0,87

1 g/cm³. Tipicamente, esses polímeros contêm 30 % em peso ou
mais dos comonómeros e a parte restante é constituída por e-
tileno. Frequentemente, os elastómeros dos polímeros insatu-
5 rados de acordo com o presente invento têm até 48 % em peso
ou mais de comonómero presente.

Os polímeros de acordo com o presente inven-
to podem também incluir plastómeros com o peso volúmico com-
preendido entre cerca de 0,87 - 0,900 g/cm³ e contendo cer-
ca de 20 a 30 % em peso de comonómero. Também disponíveis nos
10 polímeros de acordo com o presente invento se encontram os ma-
teriais de polietileno de muito baixa densidade, com o inter-
valo de massa volúmica de 0,900 - 0,915 g/cm³ e tendo cerca
de 10 a 20 % em peso de comonómero presente.

Os polímeros de acordo com o presente inven-
to podem formar-se como um polímero do tipo polietileno de
baixa densidade linear com o intervalo de peso volúmico de
cerca de 0,915 g/cm³ até cerca de 0,940 g/cm³ e contendo
cerca de 5 a 10 % em peso dos comonómeros. Os polímeros de a-
15 cordo com o presente invento podem também ser usados sob a
forma de polietileno de elevada densidade, tendo um peso vo-
lúmico igual a cerca de 0,940 g/cm³ e superior e contendo
até cerca de 5 % em peso de comonómeros. Os polímeros insa-
20 turados de acordo com o presente invento podem também formar
materiais amorfos com o peso volúmico inferior a 0,86 g/cm³
incluindo resinas pegajosas.

Os polímeros de acordo com o presente inven-
to têm propriedades particularmente vantajosas por causa da
sua apertada distribuição de peso molecular, apertada distri-
30 buição da composição e a sua configuração da cadeia, que tem
unidades de comonómeros isoladas.

As distribuições das sequências ou a distri-
buição de unidades de comonómero ao longo de uma cadeia de
polímero em, por exemplo, polietilenos lineares de baixa den-
35 sidade, é um factor que afecta o custo do polímero porque

1 afecta a quantidade de comonomeros necessário para atingir
uma densidade do polímero pretendida. Se o comonomero for
eficientemente incorporado, isto é, com uma pequena aglome-
5 ração de unidades de comonomero, num polietileno de baixa
densidade linear, é necessário menos comonomero para fazer
diminuir a densidade. Assim, o número de cadeias de comonó-
ro numa cadeia de copolímero e o comprimento de cada conjun-
to é significativo na estrutura das moléculas de polietileno
e afecta as propriedades físicas do polímero. Os polímeros
10 de acordo com o presente invento são marcados por um número
relativamente elevado de unidades únicas de comonóme-
ro na cadeia de polímeros em relação ao número de unidades
que contêm mais do que uma única molécula de comonomero em
comparação com os polímeros insaturados da técnica anterior.

15 Os copolímeros de etileno de acordo com o
presente invento são, daqui por diante na presente Memória
Descritiva, descritos pelo seu "índice de aglomeração". Este
índice reflecte o grau com que os polímeros de acordo com o
presente invento têm unidades de comonomero individuais dis-
20 persas ao longo da cadeia de polietileno, preferivelmente
favorecendo o isolamento de unidades individuais em relação
aos grupos de duas ou mais unidades. Dado um nível mínimo de
comonomero, os polímeros de etileno insaturados de acordo
com o presente invento são especialmente notados pelo seu e-
25 ficiente uso de moléculas de comonomero mas que têm mais mo-
léculas de comonomeros isoladas ao longo da cadeia de polie-
tileno e menos aglomerações de moléculas de comonomeros na
cadeia de polietileno. Quer dizer, os polímeros insaturados
de acordo com o presente invento tendem a desviar-se da dis-
30 tribuição de comonomeros aleatória no sentido de menos se-
quência de comonomero contíguas. Assim, o índice de aglome-
ração permite uma avaliação quantitativa do desvio em rela-
ção à distribuição aleatória do comonomero na cadeia de po-
límero.

35 Na descrição do índice de aglomeração apre-

1 sentada na presente Memória Descritiva há dois pontos de re-
ferência. O ponto de referência 0 descreve um polímero que
tem apenas inserções de comonomeros isoladas, sem quaisquer
unidades contíguas de comonomero formando uma aglomeração;
5 evidentemente, isso descreve também homopolímeros puros. O
segundo ponto de referência é o número 10, que se atribui a
um polímero de etileno tendo uma distribuição de comonomeros
que é exactamente aleatória (de Bernoulli) e assim contém
uma quantidade previsível de unidades de comonomero contí-
10 guas. Qualquer polímero que tenha um valor do índice de aglo-
meração maior do que 10 contém, proporcionalmente, maior nú-
mero de sequências de comonomero contíguas do que as previs-
tas pela distribuição aleatória. Qualquer polímero que tenha
um valor de índice de aglomeração compreendido entre 0 e 10
15 é indicado como tendo menos sequências contíguas do que um
polímero de distribuição aleatória (dado um mínimo de comonó-
mero). Estes valores são tipicamente associados com o pro-
cesso de produção do polímero, incluindo o catalisador utili-
zado e as condições de polimerização empregadas.

20 As comparações do índice de aglomeração fa-
zem-se melhor para polímeros que têm teores ou densidades mo-
lares de comonomeros comparáveis. A medição da aglomeração
de comonomero ao longo da cadeia de polietileno num dado po-
límero pode ser determinada por um estudo em que se usa espe-
25 ctroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13
(C¹³NMR). Usando esta ferramenta de avaliação, o índice
de aglomeração pode ser expresso da seguinte maneira:

30 Índice de aglomeração = $10 \frac{(X) - (EXE)}{(X)^2 - (X)^3}$

na qual (X) é a percentagem molar de moléculas de comonomero
totais existentes no copolímero e EXE é a fracção molar do
segmento formado por uma triade de três unidades de monómero
contendo etileno-comonomero-etileno. Estas concentrações
35 são facilmente medidas usando C¹³NMR.

1 A base para o índice de aglomeração é ainda explicada e exemplificada em seguida na seguinte discussão e fazendo referência ao desenho da Figura 1.

5 Fazendo agora referência ao desenho da Figura 1, o índice de aglomeração pode ser derivado da seguinte maneira, usando o ponto de referência 10 como a aglomeração aleatória esperada numa polimerização e o ponto de referência 0 como o ponto em que não há aglomeração num polímero (ausência de unidades com mais de um comonomero contíguo na molécula). Por consequência:

10

$$\text{Índice de aglomeração} = 10 - 10 \times \frac{[(\text{EXE})_{\text{observado}} - (\text{EXE})_{\text{aleatória}}]}{[1 - (\text{EXE})_{\text{aleatória}}]}$$

15

na qual "X" é a percentagem molar de comonomero no copolímero de etileno e EXE é a correspondente configuração da tríade numa única molécula de comonomero contígua a duas moléculas de etileno (unidades).

20 O termo $(\text{EXE})_{\text{aleatória}}$ serve como ponto de referência e o seu valor pode ser calculado por qualquer modelo estatístico apropriado. Neste caso, escolheu-se o modelo de Bernoulli. Para o modelo de Bernoulli

25

$$(\text{EXE})_{\text{aleatória}} = [1 - X]^2 [X]$$

30 Assim, substituindo este valor de $(\text{EXE})_{\text{aleatória}}$ na fórmula do índice de aglomeração, obtém-se:

35

$$\text{Índice de aglomeração} = 10 \frac{[1 - X] - (\text{EXE})_{\text{observada}}}{[1 - 2(X)^2 - (X)^3]}$$

1 Por consequência, pode facilmente ver-se
no desenho da Figura 1 que os polímeros que têm mais aglome-
rações de comonomero do que uma distribuição aleatória figu-
ram à esquerda do ponto de referência 10 e os que têm menos
5 aglomeração de comonomeros do que uma distribuição aleatória
aparecem entre 0 e 10.

Na Figura 2, representam-se graficamente
os polímeros de acordo com o seu índice de aglomeração, como
se descreve para a Figura 1 e usando o eixo vertical para re-
10 presentar percentagens molares de comonomero nas amostras de
polímero. É facilmente evidente do desenho da Figura 2 que os
polímeros de acordo com o presente invento têm um índice de a
glomeração reduzido (para uma dada densidade de conteúdo de
comonomero) em relação aos polímeros da técnica anterior, tais
15 como os polímeros comerciais representados graficamente e que
aparecem perto ou no lado esquerdo do ponto de referência 10
(aglomeração aleatória). A técnica de utilização do ensaio
de C^{13} NMR para obter informação necessária para o índice de
aglomeração é conhecida pelos peritos no assunto.

Na Figura 2, também se encontra representa-
do, para comparação, o índice de aglomeração de copolímero de
LLDPE octeno Dowlex 2088 (resina 9), copolímero LLDPE octeno
Dowlex 2517 (Resina 10) e o copolímero LLDPE hexeno Union Car-
25 bide 7099 (Resina 11).

O aperfeiçoamento do índice de aglomeração
dos polímeros de acordo com o presente invento em comparação
com os polímeros da técnica anterior é detectável a um teor
de comonomero igual a 3 % em moles, facilmente perceptível a
30 5 % em moles e assinalável a cerca de 10 % em moles ou mais.

O índice de aglomeração acima descrito po-
de ser considerado como sendo de primeira ordem ou baseado no
número total de unidades de comonomero menos as unidades de
comonomero isoladas (EXE). Um índice de aglomeração de ordem
35 maior pode também medir-se e calcular-se, principalmente ba-

1 seado no ocorrência de segmentos diméricos (EXX) ou (XXE),
como se observa. Esta medição é um pouco mais discriminatória
a baixas percentagens em moles de comonomero (cerca de três).
Assim, pode calcular-se também um índice de EXX de maneira se
5 melhante, pela seguinte expressão

$$\text{índice de EXX} = 10 - 10 \frac{(\text{EXX})_{\text{observado}} - (\text{EXX})_{\text{de Bernoulli}}}{(\text{EXX})_{\text{Bernoulli}}}$$

10 Como $(\text{EXX})_{\text{Bernoulli}} = 2 \frac{[E]}{[X]^2}$ e o
(EXX) observado se baseia nas duas unidades (EXX) e (XXE), fa-
cilmente determinadas pelo ensaio de $C^{13}\text{MNR}$, o índice de EXX
é facilmente determinável. Para a definição desse índice, um
15 polímero totalmente aleatório é medido como 10, um polímero
totalmente sem dímeros é 0 (ausência de XX contíguos) e um po-
límero de modo crescente deficiente em unidades solitárias
(EXE) aproximar-se-à de 20.

20 O índice de EXX constitui uma segunda me-
dida da estrutura do polímero baseada directamente em dímeros
e ordens superiores de (EXX e XXE) contíguos abservados; pode
ser utilizado independentemente ou em conjunto com o índice
de aglomeração (EXE) para distinguir polímeros.

25 O índice de EXX para as resinas comerci-
ais 3, 5 a 6, que são referidas na Tabela anexa, é 7,3, 12,4
e 15,0.

30 Os polímeros de etileno de acordo com o
presente invento são, preferivelmente, assinalados por uma
distribuição de peso molecular relativamente apertada em com-
paração com os polímeros da técnica anterior. Os pesos mole-
culares e as distribuições de peso molecular foram determina-
dos usando os aparelhos de cromatografia de permeamtria de
35 gel Waters 150 C. Estes instrumentos são equipados com detec-
tores de índice de refracção que funcionam a 145°C e têm um

1 caudal de passagem de dissolvente igual a 1 ml por minuto. O
dissolvente utilizado foi 1,2,4-triclorobenzeno com um grau
de pureza ultra-elevado, obtido na firma Burdick e Jackson
Co.. Antes de ser utilizado, filtrou-se o dissolvente através
5 de um filtro com 0,5 micron e estabilizou-se com 120 ppm de
BHT. Usaram-se três colunas de gel de estireno Waters com as
porosidades nominais de 500, 10 000 e 1 000 000 angstroms.
Dissolveu-se cada amostra de polímero em dissolvente de tri-
clorobenzeno, a 145°C, até se obter um nível de concentração
10 igual a cerca de 0,1 % em peso e em seguida filtrou-se atra-
vés de um filtro metálico poroso com 0,5 micron. Em seguida,
injectou-se no cromatógrafo de permeamtria de gel um volume
de cerca de 300 microlitros desta solução. O tempo da análise
demorou, tipicamente, quarenta e cinco minutos. A calibração
15 do aparelho para determinação dos pesos moleculares realizou-
-se com utilização de padrões de poliestireno de apertada dis-
tribuição de peso molecular, vendidos pela firma Toyo Soda
Manufacturing Company. Usaram-se dezasseis padrões com os pe-
sos moleculares compreendidos entre 526 a $5,2 \times 10^6$. As dis-
20 tribuições dos pesos moleculares destes padrões estão compre-
endidas entre 1,0 - 1,15, como determinadas pelo quociente de
peso molecular médio em peso para o peso molecular médio em
número. Estes dados dos pesos moleculares de poliestireno fo-
ram então transformados na base de polietileno, com a utiliza-
25 ção da equação de Mark-Houwink e a utilização das seguintes
constantes:

para polietileno $K = 5,17 \times 10^{-4}$, $a = 0,70$

30 para poliestireno $K = 2,78 \times 10^{-4}$, $a = 0,70$

Cada amostra foi ensaiada em duplicado e
calculou-se a média dos resultados assim obtidos para se ob-
ter a indicação do peso molecular referida. A distribuição de
35 peso molecular da resina do Exemplo 1, abaixo referida, foi

1 representada graficamente para comparação no mesmo gráfico
com a percentagem do comonomero em moles da resina de polie-
tileno de baixa densidade linear Exxon LL30001, numa escala
logarítmica do peso molecular em função da percentagem em pe-
5 so do polímero na gama de pesos moleculares considerados. Do
desenho da Figura 3 pode concluir-se que o polímero de acordo
com o presente invento tem uma distribuição de peso molecular
estritamente mais apertada do que o polietileno de baixa den-
sidade linear comercialmente disponível.

10 Os polímeros de acordo com o presente in-
vento têm também, preferivelmente, uma distribuição apertada
de comonomero entre as moléculas de polímero em comparação
com os polímeros da técnica anterior. Para comparação, o de-
senho da Figura 4 reflecte a apertada distribuição do políme-
15 ro insaturado do Exemplo 1 em comparação com a distribuição
de comonomero relativamente larga dos polímeros da técnica
anterior. Na Figura 4, representa-se graficamente a percenta-
gem em peso de copolímero (tendo um dado teor de comonomero),
em função da temperatura de eluição que reflecte directamente
20 o conteúdo de comonomero. Ter-se-à melhor compreensão desta
forma de realização preferida dos polímeros de acordo com o
presente invento observando a Figura 4 e lendo a seguinte dis-
cussão.

25 Os copolímeros cristalinos podem fraccio-
nar-se de acordo com o seu conteúdo em comonomero ao longo
duma gama de temperaturas de 0 a 120°C, em dissolvente de te-
tracloroetileno. As composições das fracções da solução são
determinadas e construiu-se, com base nos dados assim obtidos
30 uma curva de calibração da temperatura de solução em função
da composição. Utilizando esta curva de calibração, a escala
de temperaturas da curva de distribuição da solubilidade pode
transformar-se numa escala da composição e obter-se assim uma
curva de distribuição da composição, como se representa no de-
senho da Figura 4.

1 Montou-se um aparelho para determinar au-
tomaticamente a curva de distribuição da solubilidade dum co
polímero cristalino. No instrumento de medida, uma coluna
de aço é cheia com esferas de vidro de pequeno diâmetro e
5 mergulhada num banho de óleo, cuja temperatura pode ser pro-
gramada ao longo de um intervalo de temperaturas desde cerca
de 0 até 150°C.

10 Pode evitar-se que o tetracloroetileno, u
sado como dissolvente, entre em ebulição, fazendo trabalhar
o instrumento a uma pressão de cerca de 3 atmosferas, utili-
zando um regulador automático. Numa pequena câmara de prepa-
ração de amostras, coloca-se uma quantidade pesada de amostra
15 geralmente igual a cerca de 1,6 gramas, veda-se e aplica-se
vácuo repetidamente e enche-se com água. Bombeia-se então
um volume medido de dissolvente para dentro da câmara de pre
paração da amostra, na qual é agitado e aquecido, de maneira
a obter-se uma solução com uma concentração igual a cerca de
1 %. Bombeia-se depois um volume medido desta solução, ge-
20 ralmente cerca de 100 centímetros cúbicos, para dentro da co
luna com enchimento, que foi termostatizada a uma temperatu-
ra elevada, usualmente, pelo menos, igual a cerca de 120°C.

25 Cristaliza-se subsequentemente a amostra
da solução de polímero arrefecendo o polímero na coluna a
0°C., com uma velocidade programada de 5°C por hora. Manteve-
-se então a coluna a 0°C durante, pelo menos, uma hora. Se-
guidamente, começa-se a operação de eluição da determinação
bombeando dissolvente puro através da coluna com um caudal
de 6 cm³ por minuto. O efluente da coluna passa através do
30 reaquecedor, em que é aquecido até 120°C antes de passar a-
través de um detector de infravermelho, usado para medir a
absorvância da corrente efluente. A absorção da radiação in
fravermelha das bandas de estiramento de carbono-hidrogénio
do polímero a cerca de 2960 centímetros⁻¹ serve como a medi
ção contínua da concentração relativa do polímero no efluen
35 te. Depois de passar através do detector de infravermelho,

1 faz-se diminuir a temperatura do efluente para cerca de 110°C
e a pressão é diminuída para 1 atmosfera, antes de a corrente
passar para o colector automático das fracções. Na operação
de eluição, bombeia-se dissolvente puro através da coluna, re
5 gulada a 0°C, durante 1 hora. Esta operação serve para lavar
o polímero que não cristalizou durante a fase de cristaliza
ção para fora da coluna, de modo que a percentagem relativa
de polímero não cristalizado pode ser determinada a partir da
curva traçada do espectro de infravermelho. Programa-se en
10 tão a temperatura de maneira a cobrir até 100°C com a veloci
dade de subida de 10°C por hora e de 20°C por hora, desde
100°C até 120°C.

As composições das fracções obtidas dos vá
rios polímeros foram determinadas por espectroscopia de infra
15 vermelho. As composições determinadas por meio de infraverme
lho são obtidas a partir da intensidade da banda de metilo a
1378 cm⁻¹, da espessura da amostra e de uma curva de calibra
ção com base nas amostras cujas composições foram determina
das independentemente por ensaio de C¹³NMR. Não se fizeram
20 quaisquer correcções de compensação dos grupos terminais de
metilo do polímero nas composições obtidas a partir dos dados
do espectro de infravermelho.

A Figura 5 é uma representação gráfica da
temperatura de eluição em função do conteúdo de comonomero em
25 percentagem em moles de comonomero (ramificações por 1000 áto
mos de carbono) para as fracções da amostra. A curva "A" ob
teve-se por ligação dos vários pontos. Assim, a curva A pode
ser utilizada como uma curva de correlação entre a temperatu
ra de eluição e a composição do polímero para temperaturas
30 maiores do que 0°C. A curva de calibração é muitíssimo rigoro
sa para fracções com pesos moleculares médios em número, $M_n \geq$
10 000, determinado por cromatografia de exclusão de tamanhos.

Como se vêem no desenho da Figura 4, as a
35 mostras de polímeros tendem a ter um pico a cerca de 0°C de

18. DEZ. 1987

1 temperatura de eluição. Este pequeno pico representa a frac-
ção do polímero total que não é cristalizável à temperatura
mínima de experiência (cerca de 0°C).

5 Em resumo, o dispositivo e a maneira de
proceder que se descreveu, proporcionam uma representação
gráfica da percentagem em peso relativa do polímero em função
da temperatura de eluição que, por sua vez, pode ser correla-
cionada com a composição e a percentagem em moles do comonó-
10 mero (ramificações por 1000 átomos de carbono) na cadeia do
polímero. Por consequência, o desenho da Figura 4 constitui
uma comparação eficaz da distribuição do comonómero dos polí-
meros de acordo com o presente invento com a de certos polí-
meros comerciais. Como se pode ver facilmente, a distribuição
da composição do polímero do exemplo de acordo com o presente
15 invento é muito apertada comparativamente.

Ao formar os polímeros de acordo com o pre-
sente invento pode ser necessário purificar ou isolar o dieno
e outros comonómeros opcionais de acordo com o presente inven-
to a fim de se obter a sua incorporação durante a polimeri-
20 zação. Uma tam técnica recomendada consiste em fazer passar
o comonómero, especialmente o dieno, através de alumina, para
remover materiais estranhos.

A Figura 6 representa os valores do ponto
de fusão determinados por calorimetria de varrimento diferen-
cial (DSC) para as resinas de acordo com o presente invento
em comparação com resinas comerciais. As distribuições do pon-
to de fusão determinaram-se usando um aparelho Perkin Elmer
25 DSC-7, a funcionar da seguinte maneira:

30 Aqueceu-se uma amostra de cerca de 5 - 6mg
a 160°C e manteve-se a esta temperatura durante 5 minutos. Em
seguida, arrefeceu-se a amostra à velocidade de 10°C por minu-
to até uma temperatura de 0°C e reaqueceu-se à velocidade de
35 10°C por minuto. As distribuições dos pontos de fusão indica-
dos obtiveram-se durante este reaquecimento com a velocidade

1 de 10°C por minuto.

5 As concentrações da insaturação nos polí-
meros à base de etileno determinaram-se por comparação dos
espectros de infravermelho de amostras de polímero bromadas
em comparação com amostras de polímero originais, utilizando
as seguintes bandas:

vinileno	- 965 cm ⁻¹
vinilo	- 909 cm ⁻¹
vinilideno	- 888 cm ⁻¹

15 Várias análises dos copolímeros de acordo
com o presente invento e de polímeros formados pelo método de
acordo com o presente invento mostram que estes polímeros têm
uma predominância significativa de adição de anel butadieno
em comparação com a adição 1,2 que pode originar ramificações
de cadeia comprimida e/ou o acoplamento intermoléculas. Uma
predominância de adição 1,2 pode, de facto, originar a recti-
20 culação do copolímero, como se verificou na técnica anterior.
Todos os polímeros de acordo com o presente invento são, es-
sencialmente, materiais completamente não reticulados e não
gelificados.

25 O grau de acoplamento e/ou de ramificação
de cadeias compridas dos polímeros de acordo com o presente
invento pode variar desde uma composição dum copolímero que
é substancialmente isenta dessas ramificações e acoplamento
e que se comporta reologicamente como as moléculas lineares,
até às composições que têm um elevado grau de ramificações
30 de cadeias compridas e de acoplamento intermolecular sem se-
rem reticuladas. Os polímeros são, geralmente, um produto não
reticulado e são solúveis em xileno aquecido a refluxo, de a-
cordo com métodos reconhecidos. Quer dizer, substancialmente
todos, geralmente mais do que 98 % dos copolímeros de acordo
35 com o presente invento são solúveis em xileno aquecido a re-

1 fluxo.

5 Conseguir-se-à obter uma melhor compreensão do presente invento fazendo, uma revisão dos seguintes exemplos, considerados em conjunto com os desenhos das Figuras. A melhor forma de realização do presente invento é a que se descreve em seguida na presente Memória Descritiva.

10 Resumidamente, o catalisador que contém o metal de transição de acordo com o presente invento é obtido fazendo reagir um alumoxano com um metaloceno na presença de um material de suporte sólido. O produto da reacção no suporte pode ser empregado como único componente do catalisador para a polimerização de olefinas ou, como variante, pode ser empregado um cocatalisador organo-metálico.

15 Tipicamente, o suporte pode ser qualquer suporte sólido, particularmente suporte puroso, tal como talco, óxidos inorgânicos e materiais de suporte resinosos, tais como poliolefinas. Preferivelmente, o material de suporte é um óxido inorgânico sob a forma finamente dividida.

20 Os materiais de óxidos inorgânicos apropriados que são desejavelmente empregados de acordo com o presente invento incluem os óxidos de metais dos Grupos 2A, 3A, 4A ou 4B, tais como sílica, alumina e sílica-alumina e respectivas misturas. Outros óxidos inorgânicos que podem ser empregados ou sozinhos ou em combinação com a sílica, a alumina ou a sílica-alumina são magnésia, titânia, zircónia e semelhantes. No entanto, podem empregar-se outros materiais de suporte apropriados, como, por exemplo poliolefinas finamente divididas, tais como polietileno finamente dividido.

30 Os óxidos metálicos contêm, geralmente, grupos hidroxilo superficiais acídicos que reagem com o alumoxano ou o composto de metal de transição primeiramente adicionado ao dissolvente de realização da reacção. Antes da utilização, desidrata-se o suporte de óxido inorgânico, isto é, submete-se a um tratamento térmico, a fim de se eliminar

35

1 a água e reduzir a concentração dos grupos hidroxilo superfí-
ciais. O tratamento realiza-se em vácuo ou enquanto se purga
com um gás inerte seco, tal como azoto, a uma temperatura de
cerca de 100°C e cerca de 1000°C e, preferivelmente, entre
5 cerca de 300 a cerca de 800°C. A consideração da pressão
não é crítica. A duração do tratamento térmico pode ser des-
de cerca de uma a vinte e quatro horas. No entanto, podem em-
pregar-se intervalos de tempo mais curtos ou mais longos, des-
de que se estabeleça o equilíbrio com os grupos hidroxilo su-
10 perfciais.

Vantajosamente, pode empregar-se a desidra-
tação química, como método alternativo de desidratação do ma-
terial de suporte constituído por óxido metálico. A desidra-
tação química transforma toda a água e todos os grupos hidro-
15 xilo existentes na superfície do óxido em espécies inertes.
Os agentes químicos úteis são, por exemplo, SiCl₄, cloro-si-
lanos, tais como trimetilcloro-sileno, dimetilamino-trimetil-
-silano e semelhantes. A desidratação química realiza-se
suspendendo o material inorgânico em partículas tal como,
20 por exemplo, sílica, num hidrocarboneto inerte de baixo pon-
to de ebulição, tal como, por exemplo, hexano.

Durante a reacção de desidratação química,
a sílica deve ser mantida numa atmosfera isenta de humidade
e de oxigénio. À suspensão de sílica, adiciona-se então uma
25 solução do agente desidratante químico, tal como, por exem-
plo, diclorodimetil-dilano num hidrocarboneto inerte de bai-
xo ponto de ebulição. A solução é adicionada lentamente à
suspensão. As gamas de temperatura durante a reacção de de-
sidratação química podem variar desde cerca de 120°C; no en-
tanto, podem também empregar-se temperaturas mais altas e
30 mais baixas. Preferivelmente, a temperatura será de cerca de
50 até 70°C.

Deve deixar-se prosseguir o processo de de-
35 sidratação química até que toda a humidade tenha sido removi

1 da do material de suporte em partículas, como é indicado pela
interrupção da libertação de gases. Normalmente, deixa-se
que a reacção de desidratação química prossiga durante cer-
ca de trinta minutos até cerca de dezasseis horas, preferivel
5 mente, de uma a cinco horas. Depois de se completar a desi-
dratação química, o material sólido em partículas é filtrado
sob atmosfera de azoto e lava-se uma ou mais vezes com um dis-
solvente hidrocarbonato inerte, isento de água e isento de
10 oxigénio. Os dissolventes de lavagem, assim como os diluentes
empregados para formar a suspensão e as soluções de agentes
desidratante químico podem ser quaisquer hidrocarbonetos iner-
tes apropriados. São exemplos destes hidrocarbonetos o hepta-
no, hexano, tolueno, isopentano e semelhantes.

15 Os metallocenos e alumoxanos normalmente so-
lúveis em hidrocarbonetos são transformados num catalisador
heterogéneo suportado depositando os referidos metallocenos e
alumoxanos no material de suporte desidratado. A ordem de a-
dição dos metallocenos e alumoxanos ao material de suporte
pode variar. Por exemplo, pode adicionar-se em primeiro lu-
20 gar o metalloceno (puro ou dissolvido num dissolvente hirocar-
bonado apropriado) ao material de suporte, seguido pela adi-
ção do alumoxano; o alumoxano e o metalloceno podem ser adi-
cionados simultaneamente ao material de suporte; o alumoxa-
no pode ser adicionado primeiramente ao material de suporte,
25 seguido pela adição do metalloceno. De acordo com a forma de
realização preferida do presente invento, o alumoxano, dis-
solvido no dissolvente hidrocarbonado inerte apropriado, é
adicionado ao material de suporte suspenso no mesmo ou nou-
tro hidrocarboneto líquido apropriado e, seguidamente, adici-
30 ona-se o metalloceno à suspensão.

O tratamento do material de suporte, como
se mencionou acima, realiza-se no seio de um dissolvente i-
nerte. Também se emprega o mesmo dissolvente ou um dissolven-
te inerte diferente para dissolver os metallocenos e os alumo-
35 xanos. Os dissolventes preferidos incluem óleos minerais e

1 os vários hidrocarbonetos que são líquidos às temperaturas de
realização da reacção e em que os ingredientes individuais
são solúveis.

5 Exemplos ilustrativos de dissolventes úteis
incluem os alcanos, como pentano, isopentano, hexano, hepta-
no, octano e nonano; ciclo-alcanos, tais como ciclo-pentano e
ciclo-hexano; e hidrocarbonetos aromáticos, tais como benzeno,
tolueno, etilbenzeno e dietilbenzeno. Preferivelmente, o mate-
10 rial de suporte é suspenso em tolueno e o metaloceno e o alu-
moxano são dissolvidos em tolueno, antes da adição ao material
de suporte. A quantidade de dissolvente a ser empregada não é
crítica. Não obstante, deve empregar-se uma quantidade sufici-
ente para proporcionar uma adequada eliminação de calor por
15 transferência, a partir dos componentes do catalisador duran-
te a reacção e a permitir uma boa mistura.

O catalisador suportado de acordo com a pre-
sente invenção prepara-se adicionando simplesmente os reagen-
tes no seio do dissolvente apropriado e, preferivelmente, to-
lueno, à suspensão do material de suporte, de preferência, sí-
20 lica suspensa em tolueno. Os ingredientes podem ser adiciona-
dos ao vaso de reacção rapidamente ou lentamente. A temperatu-
ra mantida durante o contacto dos reagentes pode variar larga-
mente, como, por exemplo, desde 0 até 100° C. Podem também em-
pregar-se temperaturas maiores ou menores. Preferivelmente,
25 os alumoxanos e os metalocenos são adicionados à sílica à tem-
peratura ambiente. A reacção entre o alumoxano e o material
de suporte é rápida; no entanto, é desejável que o alumoxano
seja feito contactar com o material de suporte durante cerca
de uma hora até dezoito horas ou mais. Preferivelmente, a re-
30 acção é mantida durante cerca de uma hora. A reacção do alu-
mo xano, metaloceno e material de suporte é evidenciada pela sua
natureza exotérmica e por uma variação de cor.

Os ingredientes individuais assim como o
componente de catalisador recuperado são protegidos contra a
35 acção do oxigénio e da humidade sempre. Portanto, as reacções
devem realizar-se numa atmosfera isenta de oxigénio e de humi

1 dade e recuperados numa atmosfera isenta de oxigénio e de hu-
midade. Preferivelmente, portanto, as reacções realizam-se na
presença de um gás inerte, seco, tal como, por exemplo, azo-
to. O catalisador sólido recuperado é mantido também numa at-
5 mosfera de azoto.

Depois de se completar a reacção do metalo-
ceno e do alumoxano com o suporte, o material sólido pode ser
recuperado por qualquer técnica bem conhecida. Por exemplo, o
material sólido pode ser recuperado do líquido por evaporação
10 sob vácuo ou por decantação. O sólido é, em seguida, seco sob
uma corrente de azoto puro seco ou seco sob vácuo.

A quantidade de alumoxano e de metaloceno
utilmente empregada na preparação do componente de catalisa-
dor suportado sólido pode variar dentro de um largo intervalo.
15 A concentração do alumoxano adicionado ao suporte essencia-
mente seco pode estar compreendida dentro do intervalo desde
cerca de 0,1 até cerca de 10 milimoles/grama de suporte, po-
dendo, no entanto, empregarem-se utilmente quantidades maio-
res ou menores. Preferivelmente, a concentração de alumoxano
20 está compreendida dentro do intervalo de 0,5 a 10 milimoles/
/grama de suporte e, especialmente, 1 a 5 milimoles/grama de
suporte. A quantidade de metaloceno adicionada é tal que se
proporciona uma proporção de alumínio para metal de transição
em moles compreendida desde cerca de 1:1 até cerca de 100 : 1.
25 Preferivelmente, a proporção está compreendida dentro do in-
tervalo desde cerca de 5 : 1 até cerca de 50 : 1 e, mais pre-
ferivelmente, dentro do intervalo desde cerca de 10 : 1 até
cerca de 20 : 1. Estas proporções são significativamente meno-
res do que as que são necessárias para o sistema homogéneo.

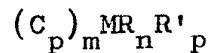
30 Os polímeros insaturados de acordo com o
presente invento são os que têm o índice de aglomeração aper-
tado e, preferivelmente, têm a estrutura adicional descrita
de distribuição de peso molecular e de distribuição de como-
número, bem assim como as propriedades referidas na presente
35 Memória Descritiva. Tais polímeros podem preparar-se por

58.946

JL/PE-1542

1 qualquer das técnicas de polimerização conhecidas, incluindo os processos em solução, polimerização sob alta pressão e polimerização em fase gasosa.

5 Os polímeros de acordo com o presente invento podem formar-se usando sistemas de catalisador e de metaloceno, isto é, sistemas de catalisador de ciclopentadienilo, usando um complexo de metaloceno em associação com um cocatalisador de alumoxano ou um seu produto de reação, que são apropriados para a preparação de polímeros de acordo com o presente invento. O catalisador de metaloceno pode ser representado pela fórmula geral



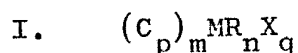
15 na qual C_p é um anel de ciclopentadienilo substituído ou não substituído; M é um metal de transição do Grupo IVB, VB ou VIB; R e R' são, independentemente, escolhidos de halogéneo, grupos hidrocarbilo ou grupos hidrocarboxilo, tendo 1 - 20 átomos de carbono; m = 1 - 3; n = 0 - 3; p = 0 - 3 e a soma de m + n + p é igual ao número de oxidação de M.

20 Várias formas do sistema de catalisador do tipo de metaloceno podem ser utilizadas para a polimerização, de forma a obterem-se polímeros de acordo com o presente invento, incluindo os catalisadores do tipo homogéneo ou heterogéneo suportado, em que o catalisador e o cocatalisador de alumoxano são conjuntamente suportados ou feitos reagir conjuntamente sobre um suporte inerte, para a polimerização em fase gasosa, sob alta pressão ou em solução.

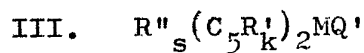
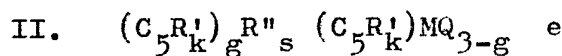
30 Os ciclopentadienilos do catalisador podem ser não substituídos ou substituídos por hidrogénio ou radicais hidrocarbilo. Os radicais de hidrocarbilo podem incluir radicais alquilo, alcenilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, e radicais semelhantes, que contêm desde cerca de 1 até vinte átomos de carbono ou dois átomos de carbono ligados conjun-
35 tamente C_4-C_6 .

1 O presente invento emprega, pelo menos, um
 composto de metaloceno na formação do catalisador suportado.
 O metaloceno, isto é, um ciclopentadienileno, é um derivado
 metálico dum ciclopentadieno. Os metalocenos empregados utili-
 5 mente de acordo com o presente invento contêm, pelo menos, um
 anel de ciclopentadieno. O metal é escolhido dos metais dos
 Grupos 4b, 5b e 6b, preferivelmente, dos Grupos 4b e 5b e são
 preferivelmente, titânio, zircônio, háfnio, crômio e vanádio,
 especialmente, titânio e zircônio. O anel de ciclopentadieni-
 10 lo pode ser não substituído ou conter substituintes tais co-
 mo, por exemplo, um substituinte de hidrocarbilo. O metaloce-
 no pode conter um, dois ou três anéis de ciclopentadienilo,
 sendo todavia preferido a existência de dois anéis.

15 Os metalocenos preferidos podem ser represen-
 tados pelas fórmulas gerais:



20 na qual C_p é um anel de ciclopentadienilo; M é um metal de
 transição dos Grupos 4b, 5b, ou 6b; R é um grupo hidrocarbilo
 ou hidrocarbóxi, que tem desde um até vinte átomos de car-
 bono; X é um halogéneo; e $m = 1 - 3$; $n = 0 - 0 - 3$;
 $q = 0 - 3$ e a soma de $m + n + q$ é igual ao número de oxida-
 25 ção do metal.



30 em que $(C_5R'_k)$ é um grupo ciclopentadienilo ou ciclopentadie-
 nilo substituído; cada R' é igual ou diferente e significa
 hidrogénio ou um radical hidrocarbilo tal como alquilo, alce-
 nilo, arilo, arilalquilo ou alquilarilo, contendo um até vin-
 te átomos de carbono ou dois átomos de carbono estão reunidos
 35 de maneira a formar um anel em C_4-C_6 ; R'' é um radical alquil-

1 eno em C_1-C_4 , um radical dialquil-germânio ou dialquil-silí-
cio ou um radical alquil-fosfina ou amina, que faz a ponte
entre os dois anéis ($C_5R'_k$); Q é um radical hidrocarbilo, tal
5 como arilo, alquilo, alcenilo, alquilarilo, ou arilalquilo,
com um até vinte átomos de carbono, um radical hidrocarbóxi
com um até vinte átomos de carbono ou halogéneo e podem ser
iguais ou diferentes um do outro; Q' é um radical alquilide-
no com um até cerca de vinte átomos de carbono; s é 0 ou 1;
g é 0, 1 ou 2; s é 0 quando g é 0; k é 4 quando s é 1 e k é
10 5 quando s é 0; e M é como se definiu acima.

São exemplos de radicais hidrocarbilo os radi-
cais metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, iso-amilo, hexi-
lo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-
-etil-hexilo, fenilo e semelhantes.

15 Os exemplos de átomos de halogéneo incluem
cloro, bromo, flúor e iodo e, destes átomos de halogéneo, o
preferido é o cloro.

São exemplos de radicais hidrocarboxi os radi-
cais metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, amiloxi e semelhantes.

20 São exemplos de radicais alquilideno os grupos
metilideno, etilideno e propilideno.

São exemplos ilustrativos mas não limitativos
dos metalocenos representados pela fórmula I os dialquil-me-
talocenos, tais como bis-(ciclopentadienil)-titânio-dimetilo,
25 bis-(ciclopentadienil)-titânio-difenilo, bis-(ciclopentadie-
nil)-zircónio-dimetilo, bis-(ciclopentadienil)-zircónio-dife-
nilo, bis-(ciclopentadienil)-háfnio-dimetilo e bis-(ciclopent-
tadienil)-difenilo, bis-(ciclopentadienil)-titânio-dineopen-
tilo, bis-(ciclopentadienil)-zircónio-di-neopentilo, bis-(ci-
30 clopentadienil)-titânio-dibenzilo, bis-(ciclopentadienil)-
-zircónio-dibenzilo, bis-(ciclopentadienil)-vanádio-dimetilo;

os mono-alquil-metalocenos, tais como cloreto
de bis-(ciclopentadienil)-titânio-metilo, cloreto de bis-(ci-
clopentadienil)-titânio-etilo, cloreto de bis-(ciclopentadie-
35 nil)-titânio-fenilo, cloreto de bis-(ciclopentadienil)-zircó-

1 nio-metilo, cloreto de bis-(ciclopentadienil)-zircônio-etilo,
cloreto de bis-(ciclopentadienil)-zircônio-fenilo, brometo
de bis-(ciclopentadienil)-titânio-metilo, iodeto de bis-(ci-
clopentadienil)-metilo, brometo de bis-(ciclopentadienil)-ti-
5 tânio-etilo, iodeto de bis-(ciclopentadienil)-titânio-etilo,
brometo de bis-(ciclopentadienil)-titânio-fenilo, iodeto de
bis-(ciclopentadienil)-titânio-fenilo, brometo de bis-(ciclo-
pentadienil)-zircônio-metilo, iodeto de bis-(ciclopentadie-
nil)-zircônio-metilo, brometo de bis-(ciclopentadienil)-zir-
10 cônio-etilo, iodeto de bis-(ciclopentadienil)-zircônio-etilo,
brometo de bis-(ciclopentadienil)-zircônio-fenilo, iodeto de
bis-(ciclopentadienil)-zircônio-fenilo; e

os trialquil-metalocenos, tais como ciclopen-
tadienil-titânio-trimetilo, ciclopentadienil-zircônio-trife-
15 nilo e ciclopentadienil-zircônio-trineopentilo, ciclopenta-
dienil-zircônio-trimetilo, ciclopentadienil-háfênio-trifenilo,
ciclopentadienil-háfênio-trineopentilo e ciclopentadienil-háf-
nio-trimetilo.

São exemplos ilustrativos mas não limitativos
20 dos metalocenos de fórmulas II e III que podem ser utilmente
empregados de acordo com o presente invento os monociclopen-
tadienil-titanocenos, tais como, por exemplo, tricloreto de
pentametilciclopentadienil-titânio, tricloreto de penta-etil-
-ciclopentadienil-titânio;

25 bis-(pentametilciclopentadienil)-titânio-dife-
nilo, o carbeno representado pela fórmula bis-(ciclopentadie-
nil)-titânio=CH₂ e derivados deste reagente, tais como bis-
-(ciclopentadienil)-Ti=CH₂.Al(CH₃)₃, (Cp₂TiCH₂)₂,
Cp₂TiCH₂CH(CH₃)CH₂, Cp₂Ti-CHCH₂CH₂;

30 derivados de bis-(ciclopentadienil)-titânio
(IV) substituídos, tais como bis-(indenil)-titânio-difenilo
ou dicloreto, bis-(metil-ciclopentadienil)-titânio-difenilo
ou di-halogenetos;

35 compostos de dialquil-ciclopentadienil-titâ-
nio, trialquil-ciclopentadienil-titânio, tetralquil-ciclopen-

1 tadienil-titânio e pentalquil-ciclopentadienil-titânio, tais
 como bis-(1,2-dimetilciclopentadienil)-titânio-difenilo ou
 dicloreto, bis-(1,2-dietilciclopentadienil)-titânio-difenilo
 ou dicloreto e outros complexos de di-halogeneto; e

5 complexos de ciclopentadieno ligados em ponte
 por silício, fosfina, amina ou carbono, tais como dimetil-si-
 lil-diciclopentadienil-titânio-difenilo ou dicloreto, metil-
 -fosfina-diciclopentadienil-titânio-difenilo ou dicloreto,
 metileno-diciclopentadienil-titânio-difenilo ou dicloreto e
10 outros complexos de di-halogeneto e semelhantes.

 Outros catalisadores de zirconoceno úteis de
 acordo com o presente invento incluem bis-(ciclopentadienil)-
 -zircônio-dimetilo; bis-(ciclopentadienil)-zircônio-dicloreto,
 bis-(ciclopentadienil)-zircônio-metil-cloreto. São exem-
15 plos ilustrativos mas não limitativos de zirconocenos de fó-
 mula II e III que podem ser utilmente empregados de acordo
 com o presente invento o tricloreto de pentametil-ciclopenta-
 dienil-zircônio, tricloreto de penta-etil-ciclopentadienil-
 -zircônio, bis-(pentametil-ciclopentadienil)-zircônio-difeni-
20 lo;

 Os ciclopentadienos substituídos por alquilo,
 tais como bis-(etil-ciclopentadienil)-zircônio-dimetilo, bis-
 -(β -fenilpropil-ciclopentadienil)-zircônio-dimetilo, bis-
 -(metil-ciclopentadienil)-zircônio-dimetilo, bis-(n-butil-ci-
25 clopentadienil)-zircônio-dimetilo, bis-(ciclo-hexilmetil-ci-
 clopentadienil)-zircônio-dimetilo, bis-(n-octil-ciclopenta-
 dienil)-zircônio-dimetilo e complexos de halogéneo-alquilo e
 de di-halogeneto dos compostos acima mencionados;

 dialquil-ciclopentadienos, trialquil-ciclopenta-
30 tadienos, tetralquil-ciclopentadienos e pentalquil-ciclopenta-
 tadienos, tais como bis-(pentametil-ciclopentadienil)-zircó-
 nio-dimetilo, bis-(1,2-dimetil-ciclopentadienil)-zircônio-di-
 metilo e complexos de di-halogeneto destes compostos; e

 complexos de ciclopentadieno ligados em ponte
35 por silicone, fósforo e carbono, tais como dimetil-silil-ci-

1 clopentadienil-zircônio-dimetilo ou di-halogeneto e metileno-
-diciclopentadienil-zircônio-dimetilo ou di-halogeneto e me-
tileno-diciclopentadienil-zircônio-dimetilo ou di-halogeneto,
5 carbenos representados pela fórmula $Cp_2Zr=CHP(C_6H_5)_2CH_3$ e de-
rivados destes compostos, tais como $Cp_2ZrCH_2CH(CH_3)CH_2$.

Constituem exemplos ilustrativos de outros me-
talocenos o dicloreto de bis-(ciclopentadienil)-háfnio, bis-
-(ciclopentadienil)-háfnio-dimetilo, dicloreto de bis-(ciclo-
pentadienil)-vanádio e semelhantes.

10 O suporte de óxido inorgânico utilizado na
preparação do catalisador pode ser qualquer óxido ou óxido
misto em partículas, como se descreveu anteriormente, que te-
nha sido termicamente ou quimicamente desidratado, de tal ma-
neira que esteja substancialmente isento de humidade absorvi-
15 da.

As dimensões específicas das partículas, a
área superficial, o volume dos poros e o número de grupos hi-
droxilo superficiais característicos do óxido inorgânico não
são críticos para a sua utilização na prática do presente in-
20 vento. No entanto, como essas características determinam a
quantidade de óxido inorgânico que é desejável empregar nas
composições de catalisador, e também afectam as propriedades
dos polímeros formados com auxílio das composições do catali-
sador, estas características devem ser frequentemente toma-
25 das em consideração ao escolher-se um óxido para utilização
num aspecto particular do presente invento. Por exemplo,
quando a composição de catalisador se destina a ser utiliza-
da num processo de polimerização em fase gasosa - um tipo de
processo em que se sabe que o tamanho das partículas de polí-
30 mero podem variar variando o tamanho das partículas do supor-
te - o óxido inorgânico utilizado na preparação da composi-
ção do catalisador deve ser um óxido que tenha dimensões de
partículas que sejam apropriadas para a produção do polímero
que tenha o tamanho das partículas pretendido. Em geral, ob-
35 têm-se usualmente óptimos resultados usando óxidos inorgâni-

1 cos que têm um tamanho médio de partículas compreendido den-
tro do intervalo de cerca de 30 a 600 microns, preferivelmen-
te, cerca de 30 a 100 microns; uma área superficial de cerca
5 de 50 a 1000 metros quadrados por grama, preferivelmente,
cerca de 100 a 400 metros quadrados por grama e um volume de
poros igual a cerca de 0,5 a 3,5 centímetros cúbicos por gra-
ma, preferivelmente, cerca de 0,5 a 2 centímetros cúbicos
por grama.

10 A polimerização pode realizar-se pela técnica
de polimerização em solução, em suspensão ou em fase gasosa,
geralmente a uma temperatura compreendida dentro do interva-
lo de cerca de 0 a 160° C ou mesmo maiores e sob condições
de pressão atmosférica, subatmosférica ou superatmosférica;
e, caso se pretenda, podem utilizar-se os agentes auxiliares
15 de polimerização convencionais, tais como hidrogênio. Prefe-
re usar-se, geralmente, as composições de catalisador com
uma concentração tal que proporcione cerca de 0,000001 a
0,005%, mais preferivelmente, cerca de 0,00001 a 0,0003% em
peso de metal de transição em relação ao peso de monômero ou
20 monômeros, na polimerização do etileno, sozinho ou com uma
ou mais olefinas superiores.

Um processo de polimerização em suspensão po-
de utilizar pressões subatmosféricas ou superatmosféricas e
temperaturas compreendidas dentro do intervalo de 40 a 110°C.
25 Numa polimerização em suspensão, forma-se uma suspensão de
partículas sólidas de polímero, num meio de polimerização lí-
quido, a que se adicionam etileno, comonômero de alfa-olefi-
na, hidrogênio e catalisador. O líquido empregado como meio
de polimerização pode ser um alcano ou um ciclo-alcano, tal
30 como, por exemplo, butano, pentano, hexano ou ciclo-hexano,
ou um hidrocarboneto aromático, tal como tolueno, etilbenze-
no ou xileno. O meio empregado deve ser líquido nas condições
de realização da polimerização e relativamente inerte. Prefe-
rivelmente, emprega-se hexano ou tolueno.

35 Um processo de polimerização em fase gasosa

1 utiliza uma pressão superatmosférica e temperaturas compreen-
didas dentro do intervalo de cerca de 50 a 120° C. A polime-
rização em fase gasosa pode realizar-se num leito agitado
5 ou fluidizado de catalisador e partículas de produto, num va-
so sob pressão, adaptado para permitir a separação das partí-
culas de produtos gasosos que não reagiram. Uma mistura gaso-
sa termostatzada constituída por etileno, comonomero, hidro-
génio e um gás diluente inerte, tal como azoto, pode ser in-
10 troduzida ou recirculada, de maneira a manter as partículas
a uma temperatura compreendida entre 50 e 120° C. Pode adi-
cionar-se trietilalumínio na medida das necessidades, para
operar como absorvedor de água, oxigénio e outras impurezas
adventícias. O produto olimérico pode ser retirado continua-
15 mente ou semicontinuamente, a uma taxa tal que se mantenha a
quantidade constante de produto no interior do reactor. De-
pois da polimerização e da desactivação do catalisador, o
produto polimérico pode ser recuperado por quaisquer meios
apropriados. Na prática comercial, o produto polimérico pode
20 ser recuperado directamente da fase gasosa do reactor, isen-
tado de monómero residual com uma purga de azoto e utilizado
sem qualquer posterior desactivação ou separação do catalisa-
dor. O polímero assim obtido pode ser submetido a extrusão
para dentro de água e cortado em pastilhas ou outras formas
de pequenas dimensões apropriadas. Ao polímero, podem adicio-
25 nar-se pigmentos, agentes anti-oxidantes e outros aditivos,
como se sabe na técnica.

O peso molecular do produto polimérico obtido
de acordo com o presente invento pode variar ao longo de lar-
go intervalo, tal como desde 500 até 2 000 000 ou superior e,
30 preferivelmente, entre 1.000 e cerca de 500 000.

Para a preparação de produto polimérico tendo
uma apertada distribuição de pesos moleculares é preferível
depositar apenas um metaloceno no material de suporte poroso
inerte e empregar o referido suporte com metaloceno conjunta-
35 mente com o alumoxano como catalisador de polimerização.

58.946

JL/PE-1542

1 É altamente desejável ter à disposição para
2 muitas aplicações, tais como processos de extrusão e de mol-
3 dação, polietilenos que possuam uma larga distribuição de pe-
4 sos moleculares do tipo unimodal e/ou multimodal. Esses poli-
5 etilenos evidenciam excelente processabilidade, isto é, eles
6 podem ser processados a uma velocidade muito maior, com meno-
7 res necessidades de energia e, ao mesmo tempo, esses políme-
8 ros evidenciam menores perturbações do escoamento no estado
9 de fusão. Esses polietilenos podem obter-se proporcionando
10 um componente de catalisador que compreende, pelo menos,
11 dois metalocenos diferentes, tendo cada um constantes de ve-
12 locidade de propagação e de acabamento diferentes para as po-
13 limerizações do etileno. Essas constantes de velocidade são
14 facilmente determinadas por qualquer perito no assunto.

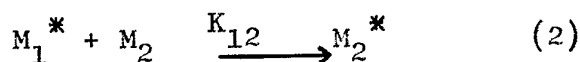
15 A proporção molar do metaloceno, tal como,
16 por exemplo, de um zirconoceno, para um titanoceno, nesses
17 catalisadores, pode variar ao longo de um largo intervalo e,
18 de acordo com o presente invento, a única limitação nas pro-
19 porções molares é a largura da distribuição Mw ou o grau de
20 bimodalidade pretendida no produto polimérico. Desejavelmen-
21 te, a proporção molar de metaloceno para metaloceno está com-
22 preendida entre cerca de 1 : 100 até cerca de 100 : 1 e,
23 preferivelmente, entre 1 : 10 e cerca de 10 : 1.

24 O presente invento também proporciona um pro-
25 cesso para a preparação de misturas de (co)poliolefinas de
26 reactor que compreendem polietileno e copolietileno alfa-ole-
27 finas. As misturas do reactor são obtidas directamente duran-
28 te um único processo de polimerização, isto é, as misturas
29 de acordo com o presente invento são obtidas num único reac-
30 tor, polimerizando simultaneamente etileno e copolimerizando
31 etileno com uma alfa-olefina, eliminando dessa forma opera-
32 ções de mistura dispendiosas. O processo para a preparação
33 de misturas no reactor de acordo com o presente invento pode
34 ser empregado em associação com outros processos de mistura
35 da técnica anterior, por exemplo, as misturas de reactor pro-

1 duzidas num primeiro reactor podem ser submetidas a poste-
rior mistura no segundo reactor, por utilização dos reacto-
res em série.

5 Com o fim de produzir misturas de reactor, o
componente de catalisador de metalloceno suportado compreen-
de, pelo menos, dois metallocenos diferentes, tendo cada um
diferentes proporções de reactividade do comonomero.

10 As proporções de reactividade do comonomero
dos metallocenos obtêm-se, em geral, por métodos bem conheci-
dos, por exemplo, como se descreve em "Linear Method for De-
termining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization", M.
Fineman e S. D. Ross, J. Polymer Science 5 259 (1950) ou
"Copolymerization", F. R. Mayo e C. Walling, Chem. Rev., 46,
191 (1950), que se incorporam na sua totalidade na presente
15 Memória Descritiva, como referência. Por exemplo, para deter-
minar as proporções de reactividade, o modelo de copolimeri-
zação mais largamente utilizado baseia-se nas seguintes equa-
ções:



30 em que M_i se refere a uma molécula de monómero que é arbitra-
riamente designada como i (em que $i = 1,2$) e M_i^* se refere a
uma cadeia de polímero em crescimento, à qual o monómero i
se ligou mais recentemente.

35 Os valores k_{ij} são as constantes de velocidade
de para as reacções indicadas. Neste caso, k_{11} representa a
velocidade à qual uma unidade de etileno se insere na cadeia
de polímero em crescimento em que a unidade de monómero pre-

1 viamente inserida foi também de etileno. As velocidades de reactividade são as seguintes:

5
$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad e \quad r_2 = k_{22}/k_{21}$$

em que k_{11} , k_{12} , k_{22} e k_{21} são as constantes de velocidade para etileno (1) ou adição de comonomero (2) a um sítio de catalisador em que o último monómero polimerizado é etileno (k_{1X}) ou o comonomero (2) (k_{2X}).

10 Como, de acordo com o presente invento se pode preparar um produto polimérico de elevada viscosidade a uma temperatura relativamente alta, a temperatura não constitui um parâmetro limitativo, como acontece com o catalisador de metaloceno/alumoxano anteriormente conhecido. Os sistemas de catalisador descritos na Presente Memória Descritiva, portanto, são apropriados para a polimerização de olefinas em polimerizações em solução, em suspensão ou em fase gasosa e ao longo de um largo intervalo de temperaturas e de pressões. Por exemplo, essas temperaturas podem estar compreendidas dentro do intervalo de cerca de -60 até cerca de 280°C e, especialmente, dentro do intervalo de cerca de 0 até cerca de 160°C. As pressões empregadas no processo de acordo com o presente invento são bem conhecidas, por exemplo, dentro do intervalo de cerca de 1 até 500 atmosferas; no entanto, podem empregar-se pressões mais elevadas.

Os polímeros produzidos pelo processo de acordo com o presente invento podem ser transformados numa larga variedade de artigos, como se sabe para homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno e alfa-olefinas superiores.

30 Numa polimerização em suspensão, o inibidor de oxigênio e de humidade de alquil-alumínio é preferivelmente dissolvido num dissolvente apropriado, tipicamente num dissolvente hidrocarbonado inerte, tal como tolueno, xileno e

1 semelhantes, numa concentração molar igual a cerca de 5×10^{-3}
M. No entanto, podem usar-se quantidades maiores ou menores.

5 São ilustrativos de outros metallocenos diclo-
reto de bis-(ciclopentadienil)-háfnio, bis-(ciclopentadie-
nil)-háfnio-dimetilo, dicloreto de bis-(ciclopentadienil)-va-
nádio e semelhantes.

10 Para preparar polímeros de acordo com o pre-
sente invento, podem usar-se vários suportes de óxidos inorgâ-
nicos para os sistemas de catalisador suportados. As polimeri-
zações realizam-se, geralmente, dentro do intervalo de tempe-
raturas de cerca de 0 a 160°C ou mesmo mais elevadas, mas es-
te intervalo não deve ser considerado como exclusivo para a
15 preparação dos polímeros do presente invento, que podem ser
preparados por qualquer técnica que permite a obtenção das es-
truturas mencionadas.

20 Para a polimerização com utilização do catali-
sador de metalloceno acima descrito podem utilizar-se condi-
ções de pressão atmosféricas, subatmosféricas ou superatmosfé-
ricas. Geralmente, prefere usar-se composições de catalisa-
dor com uma concentração tal que proporcione cerca de 1 ppm a
cerca de 5 000 ppm, mais preferivelmente 10 ppm a 300 ppm em
peso de metal de transição com base no peso de monómeros, na
realização da polimerização dos polímeros de etileno.

25 O processo de polimerização em suspensão po-
dem geralmente utilizar pressões subatmosféricas ou superat-
mosféricas e temperaturas compreendidas dentro do intervalo
de 40 a 110°C . Na polimerização em suspensão, forma-se uma
suspensão de polímero sólido em partículas num meio de poli-
30 merização líquido, ao qual se adicionam o etileno e os comonó-
meros e, muitas vezes, hidrogénio, juntamente com o catalisa-
dor. O líquido empregado como meio de polimerização pode ser
um alcano ou um ciclo-alcano ou um hidrocarboneto aromático,
tal como tolueno, etilbenzeno ou xileno. O meio empregado de-
35 ve ser líquido nas condições de polimerização e relativamente

1 inerte. Preferivelmente, emprega-se hexano ou tolueno.

5 De acordo com uma modificação, os polímeros do presente invento podem preparar-se por polimerização em fase gasosa. Um processo em fase gasosa utiliza uma pressão super-atmosférica e temperaturas compreendidas dentro do intervalo de cerca de 50 a 120°C. A polimerização em fase gasosa pode realizar-se num leito agitado ou fluidizado de catalisador de partículas de produto, num vaso sob pressão, adaptado para permitir a separação das partículas de produto dos gases que não reagiram.

10 Etileno termostatizado, comonómero (incluindo dieno), hidrogénio e um gás diluente inerte, tal como azoto, podem ser introduzidos ou reticulados de maneira a manter as partículas a uma temperatura compreendida entre 50 e 120°C. Quando seja necessário, pode adicionar-se trietilalúminio como agente de eliminação de água, oxigénio e outras impurezas adventícias. O produto polimérico pode ser retirado continuamente ou semicontinualmente com uma velocidade tal que se mantenha constante a quantidade de produto existente no interior do reactor. Depois da polimerização e desactivação do catalisador, o produto polimérico pode ser recuperado por quaisquer meios apropriados. Na prática comercial, o produto polimérico pode ser recuperado directamente na fase gasosa do reactor, isentado de monómero residual com uma lavagem com azoto e utilizado sem posterior desactivação ou separação do catalisador. O polímero obtido pode ser submetido a extrusão para dentro de água e cortado em pastilhas ou outras formas apropriadas de pequenas dimensões. Ao polímero podem adicionar-se pigmentos, agentes anti-oxidantes e outros aditivos, como se sabe na técnica.

25 O peso molecular do produto polimérico obtido de acordo com o presente invento pode variar ao longo de largo intervalo, desde 500 até 2 000 000 ou superior e, preferivelmente estar compreendido, entre 1 000 e 500 000.

1 Para a produção de produto polimérico que
tem uma distribuição apertada de peso molecular é preferível
depositar apenas um metaloceno num material de suporte poro-
so, inerte, e empregar o referido metaloceno no suporte em
5 conjunto com o alumoxano como catalisador de polimerização.

 É muito desejável ter à disposição, para mui-
tas aplicações tais como processos de extrusão e de moldação
polietilenos que tenham uma larga distribuição de peso mole-
cular do tipo unimodal e/ou multimodal. Esses polietilenos e
10 videnciam uma excelente processabilidade, isto é, eles podem
ser processados com uma velocidade mais rápida com menores
consumos de energia e, ao mesmo tempo, esses polímeros pode-
rão evidenciar diminutas perturbações de escoamento no esta-
do fundido. Esses polietilenos podem ser obtidos proporcio-
15 nando um componente do catalisador que compreende, pelo me-
nos, dois metalocenos diferentes, tendo cada um constantes
de velocidade de propagação e de acabamento diferentes para
as polimerizações do etileno. Essas constantes de velocidade
são facilmente determinadas por qualquer perito no assunto.

20 A proporção molar dos metalocenos, como, por
exemplo, duz zirconoceno para um titanoceno nesses catalisa-
dores, pode variar dentro de largo intervalo e, de acordo
com o presente invento, a única limitação nas proporções mo-
lares é a largura da distribuição de Mw ou o grau de bimoda-
25 lidade pretendida no produto polimérico. Convenientemente,
a proporção de um metaloceno para outro metaloceno está com-
preendida entre cerca de 1 : 100 até cerca de 100 : 1 e, pre-
ferivelmente, entre 1 : 10 e cerca de 10 : 1.

30 O presente invento é ilustrado por meio dos
seguintes Exemplos.

EXEMPLOS

35 Nos exemplos seguintes, o alumoxano emprega-
do foi preparado adicionando 76,5 gramas de sulfato ferroso

1 hepta-hidratado em quatro incrementos igualmente distancia-
dos no tempo, durante um período de duas horas, a um balão
de fundo redondo de dois litros, rapidamente agitado, conten-
do 1 litro de uma solução a 13,1 % em peso de trimetilalumí-
nio (TMA) em tolueno. O balão foi mantido a 50°C e sob atmos-
5 fera de azoto. O metano produzido simultaneamente era conti-
nuamente descarregado para a atmosfera. Depois de se comple-
tar a adição de sulfato ferroso hepta-hidratado, o balão foi
continuamente mantido a uma temperatura de 50°C durante seis
10 horas. Arrefeceu-se a mistura reaccional até à temperatura
ambiente e deixou-se assentar. Separou-se a solução límpida
que continha o alumoxano por decantação dos sólidos inso-
lúveis.

Os pesos moleculares foram determinados num
15 aparelho de cromatografia de permeamtria de gel (GPC), da
firma Water's Associates, Modelo Nº 150C. As determinações
efectuaram-se dissolvendo amostras de polímero em tricloro-
benzeno quente e filtrando. Os ensaios de GPC realizaram-se
a 145°C, em triclorobenzeno, com o caudal de 1,0 ml/minuto,
20 usando colunas de gel de estireno da firma Perkin Elmer, Inc.
Injectaram-se soluções a 0,1 % (300 microlitros de solução
em triclorobenzeno) e as amostras foram ensaiadas em duplica-
do. Os parâmetros de integração foram obtidos com um Módulo
de Dados Hewlett-Peckard.

25 Preparação do Catalisador

Catalisador A

Em 50 centímetros cúbicos de tolueno, suspen-
30 deram-se 10 gramas de uma sílica de elevada área superficial
(Davidson 952), desidratada numa corrente de azoto seco a
800°C durante cinco horas, à temperatura de 25°C, sob atmos-
fera de azoto, num balão de fundo redondo de 250 centímetros
cúbicos, usando um agitador magnético. Adicionaram-se gota a
35 gota 25 centímetros cúbicos de metil-alumoxano (1,03 moles/

1 /litro em alumínio), durante cinco minutos, com constante a-
gitação, à suspensão de sílica. Continuou-se a agitação du-
rante trinta minutos, enquanto se manteve a temperatura
igual a 25°C, depois se decantou o tolueno e se recuperaram
5 os sólidos. A sílica tratada com alumoxano, adicionou-se go-
ta a gota, durante cinco minutos, com constante agitação,
25,0 centímetros cúbicos de uma solução em tolueno, contendo
0,200 gramas de dicloreto de dicitlopentadienil-zircônio. A-
gitou-se a suspensão durante mais 1/2 horas, enquanto se man-
10 teve a temperatura a 25°C e, em seguida, decantou-se o tolu-
eno e recuperaram-se e secaram-se os sólidos em vácuo, duran-
te quatro horas. O sólido recuperado não era solúvel nem ex-
tractável com hexano. A análise do catalisador mostrou que
continha 4,5 % em peso de alumínio, e 0,63 % em peso de zir-
15 cônio.

Catalisador B

Este catalisador serve para mostrar que a
utilização do catalisador de acordo com o presente invento
20 na produção de copolietileno com 1-buteno resulta na mais e-
ficiente incorporação de 1-buteno, como é demonstrado pela
densidade do produto polimérico.

Seguiu-se a maneira de proceder utilizada
para a preparação do catalisador A, com a diferença de se
25 ter eliminado o tratamento do material de suporte com me-
til-alumoxano. A análise do sólido recuperado indicou que
continha 0,63 % em peso de zircônio e 0 % em peso de alumí-
nio.

Catalisador C

Seguiu-se a maneira de proceder utilizada
para a preparação do catalisador A, com a diferença de se
ter empregado 0,300 gramas de bis-(ciclopentadienil)-zir-
35 cônio-dimetilo, em vez de dicloreto de bis-(ciclopentadie-

1 nil)-zircônio. A análise do sólido recuperado indicou que ele continha 4,2 % em peso de alumínio e 1,1 % em peso de zircônio.

5 Catalisador D

Adoptou-se a maneira de proceder utilizada para a preparação do catalisador A, com a diferença de se ter utilizado 0,270 gramas de cloreto de bis-(n-butil-ciclopentadienil)-zircônio, em substituição do dicloreto de bis-(ciclopentadienil)-zircônio do catalisador A e todos os modos operatórios se terem realizado a 80°C. A análise dos sólidos recuperados indicou que eles continham 0,61 % em peso de zircônio e 4,3 % em peso de alumínio.

15 Catalisador E

Seguiu-se a maneira de proceder utilizada na preparação do catalisador D, com a exceção de 0,250 gramas de bis-(n-butil-ciclopentadienil)-zircônio-dimetilo ser substituído por dicloreto de metalloceno. A análise do sólido recuperado indicou que continha 0,63 % em peso de zircônio a 4,2 % de alumínio.

20 Catalisador F

Seguiu-se a maneira de proceder utilizada para a preparação do catalisador D, com a diferença de se ter utilizado 0,500 gramas de dicloreto de bis-(pentametil-ciclopentadienil)-zircônio, em vez do metalloceno. A análise do sólido recuperado indicou que ele continha 0,65 % em peso de zircônio e 4,7 % em peso de alumínio.

30 Catalisador X

Suspenderam-se 10 gramas de sílica com elevada área superficial (Davidson 952), desidratada numa corrente de azoto seco a 800°C durante cinco horas, em 50 centí

58.946
JL/PE-1542

1 metros cúbicos de tolueno a 25°C, sob atmosfera de azoto,
num balão de fundo redondo de 250 centímetros cúbicos, usan-
do agitador magnético. Adicionaram-se gota a gota durante
cinco minutos 25 centímetros cúbicos de alumoxano de metilo
5 em tolueno (1,03 moles/litro em alumínio) à suspensão de sí-
lica, com constante agitação. Continuou-se a agitação duran-
te trinta minutos, enquanto se mantinha a temperatura igual
a 60°C, depois do que se decantou o tolueno e se recuperaram
os sólidos. À sílica tratada com alumoxano, adicionaram-se
10 gota a gota, durante cinco minutos e com constante agitação,
25 centímetros cúbicos de uma solução em tolueno contendo
0,200 gramas de dicloreto de bis-(n-butil-ciclopentadienil)-
zircônio. Agitou-se a suspensão durante mais 1/2 hora, en-
quanto se manteve a temperatura igual a 60°C e, em seguida,
15 decantou-se o tolueno e recuperaram-se em vácuo durante qua-
tro horas. O sólido recuperado não era solúvel em hexano
nem extractável por hexano. A análise do catalisador indi-
cou que ele continha 4,5 % em peso de alumínio e 0,63 % em
peso de zircônio.

20 Os exemplos seguintes referem-se à prepara-
ção de copolímeros de acordo com o presente invento a partir
de etileno e de butadieno.

Os sistemas de catalisador, especialmente
do tipo metaloceno-alumoxano, são eficazes para a preparação
25 dos polímeros. Uma melhor compreensão do invento será conse-
guida mediante uma revisão dos Exemplos em conjunto com os
desenhos das Figuras anexas. O melhor modo de realização do
presente invento não conhecida pelos Requerentes é descrito
em seguida.

30

Exemplo 1 (Polimerização em Suspensão num Diluente)

Secou-se e desoxigenou-se com uma corrente
de azoto um vaso resistente a pressão de aço inoxidável, com
35 a capacidade de dois litros, equipado com agitador de lâmi-

1 nas inclinadas, camisa de água exterior para controlo da
temperatura, uma entrada com septo e tubagem de descarga
para a atmosfera e com um fornecimento regulado de etileno e
de azoto secos.

5 Injectaram-se directamente no vaso sob pres-
são 800 centímetros cúbicos de isopentano seco desgasado e
200 centímetros cúbicos de 1,3-butadieno purificado. No va-
so, injectaram-se 15,0 centímetros cúbicos de metil-alumoxa-
10 no 0,785 molar (em alumínio total) em tolueno com uma serin-
ga vedada a gases, através da entrada de septo, e agitou-se
a mistura a 1 200 rotações por minuto e a 82°C, durante cin-
co minutos, à pressão de 0 kg/cm² relativos de azoto. In-
jectou-se para dentro do vaso, através da entrada de septo,
15 dicloreto de bis-(n-butyl-ciclopentadienil)-zircónio (300
mg), dissolvido em 3,0 ml de tolueno isento de água e recen-
tamente destilado. Depois de 1 minuto, admitiu-se etileno a
8,4 kg/cm² relativos a (120 psig), enquanto se mantinha o
vaso reaccional à temperatura de 82°C. O etileno foi feito
20 passar através do vaso durante vinte minutos, depois do que
se interrompeu a reacção descarregando rapidamente para a
atmosfera e arrefecendo. Recuperaram-se 33,1 gramas de po-
límero de etileno/butadieno, após a evaporação dos componen-
tes líquidos sob atmosfera de azoto. Analisou-se o polímero
por ensaio de C¹³NMR e verificou-se que, por cada unidade
25 de cis-1,4-(cis-vinileno) na cadeia do polímero, havia 0,6
partes de unidades 1,2 (grupo vinilo pendente da cadeia);
4,7 de unidades trans-1,4-(trans-vinileno na cadeia) e 8,7
partes de anéis de ciclopentano (ligados na cadeia de etile-
no em 1,2 no anel).

30 Exemplo 1A (Polimerização no Seio de Diluente)

35 Secou-se e desoxigenou-se com uma corrente
de azoto um vaso sob pressão, de aço inoxidável de um litro,
equipado com agitador de lâminas inclinadas, camisas de água

1 exterior para controlo da temperatura, entrada com septo e
tubagem de descarga para a atmosfera regulada de etileno e a
zoto seco.

5 Injectaram-se directamente no vaso sob pres
são 500 centímetros cúbicos de tolueno isento de água e de
gases dissolvidos e 80 centímetros cúbicos de 1-hexano puri
ficado e 200 centímetros cúbicos de 1,3-butadieno purifica
do. No vaso, injectaram-se 100 centímetros cúbicos de solu
10 ção de metil-alumoxano 0,785 molar (em alumínio total) em
tolueno dentro do vaso, por meio de seringa vedada a gás e
através da entrada de septo, e agitou-se a mistura a 1 200
rotações por minuto e a 70°C, durante cinco minutos, a 0 kg/
/cm² relativos de azoto. Através da entrada de septo, in
jectaram-se para dentro do vaso cicloreto de bis-(n-butyl-
15 -ciclopentadienil)-zircónio (0,10 mg), dissolvido em 0,10ml
de tolueno destilado e isento de água. Depois de um minuto,
admitiu-se etileno a 5,25 kg/cm² relativos a (75 psig), en
quanto se mantinha o vaso reaccional a 70°C. Fez-se passar
o etileno através do vaso durante vinte minutos, depois do
20 que se interrompeu a reacção ventilando rapidamente para a
atmosfera e arrefecendo. Depois da evaporação dos componen
tes líquidos sob atmosfera de azoto, recuperaram-se 15,5
gramas de terpolímero etileno/1-hexano/1,3-butadieno.

25 Exemplo 2 (Polimerização em Fase Gasosa)

A polimerização realizou-se em fase gasosa
num reactor de autoclave com um litro de capacidade, equi
pado com agitador de pé, camisa de água externa para contro
lo da temperatura, entrada com septo e alimentação regulada
30 de azoto seco, etileno, hidrogénio e 1-butenos.

Secou-se o reactor contendo 40,0 gramas de
polipropileno granular (tamanho das partículas > 600 micron)
que foi adicionado para ajudar a agitação na fase gasosa e
35 desgasou-se cuidadosamente a 85°C. Como agente de absor-

18. DEZ. 1987

1 ção de humidade e oxigénio, injectou-se 0,3 centímetros cú-
bicos de solução de trietilalumínio a 20 % em peso de hexa-
no, através da entrada de septo, dentro do vaso, usando se-
5 ringa vedada a gases, a fim de eliminar vestígios de oxigé-
nio e de água. Agitou-se o conteúdo do reactor a 120 rota-
ções por minuto a 85°C, durante um minuto, sob uma pressão
igual a 0 kg/cm² relativos de azoto. Injectaram-se 9,4 gra-
mas de 1,3-butadieno líquido. No reactor, injectaram-se
10 500,0 mg de catalisador X e submeteu-se o reactor a uma
pressão de 14 kg/cm² relativos (200 psig) com etileno. Con-
tinuou-se a polimerização durante 20 minutos, enquanto se
mantinha o vaso reaccional a 85°C e a pressão de 14 kg/cm²
relativos (200 psig), mediante uma corrente constante de e-
tileno. Interrompeu-se a reacção arrefecendo rapidamente e
15 ventilando para a atmosfera. Recuperaram-se 5,6 gramas de
copolímero/1,3-butadieno. Recuperou-se o polietileno penei-
rando a fracção que tinha um tamanho de partículas maior do
que 350 micron de diâmetro. O polímero foi analisado por
20 C¹³NMR e verificou-se que, por cada unidade de cis-1,4 in-
corporada, não havia unidades de trans-1,4 e 14,9 anéis de
ciclopentano (ligados na cadeia de etileno em 1,2 no anel.

Exemplo 3 - Polimerização - Catalisador A

25 A polimerização realizou-se em fase gasosa,
num reactor de autoclave de um litro, equipado com agitador
de pá, camisa de água externa para controlo da temperatura,
entrada de septo e alimentação regulada de azoto seco, eti-
leno, hidrogénio e 1-buteno.

30 Secou-se o reactor contendo 40,0 gramas de
poliestireno moído (10 malhas), que foi adicionado para aju-
dar a agitação na fase aquosa, e desgasou-se cuidadosamen-
te a 85°C. Como agente para absorção de humidade e de oxigé-
nio, utilizaram-se 2,0 centímetros cúbicos de uma solução
35 de metil-alumoxano (0,64 molar em alumínio total), que se

1 injectou através da entrada de septo, para dentro do vaso,
usando uma seringa vedada a gases, a fim de eliminar vestí-
gios de oxigénio e água. Agitou-se o conteúdo do reactor a
120 rotações por minuto, a 85°C, durante um minuto e a uma
5 pressão de azoto igual a 0 kg/cm² relativos. Injectou-se
500,0 mg de catalisador A no reactor e submeteu-se o reac-
tor a pressão de 14 kg/cm² relativos (200 psig) com etile-
no. Continuou-se a polimerização durante dez minutos, enquan-
to se mantinha o vaso reaccional a 85°C e 14 kg/cm² relati-
10 vos (200 psig), mediante adição de uma corrente constante
de etileno. Interrompeu-se a reacção por arrefecimento rápi-
do e ventilação para a atmosfera. Recuperaram-se 12,3 gra-
mas de polietileno. O polietileno foi recuperado agitando
o produto com 1 litro de diclorometano a 40°C, filtrando e
15 lavando o diclorometano para recuperar o produto de polieti-
leno insolúvel do poliestireno solúvel, usado como auxili-
ar de agitação. O polietileno tinha um peso molecular igual
a 146 000.

20 Exemplo 4 - Polimerização - Catalisador A

A polimerização efectuou-se como se descre-
veu no Exemplo 3 na presença de catalisador A, com a excep-
ção de se ter pressurizado o reactor a 0,21 kg/cm² (3,0
25 psig) de hidrogénio, antes de se proceder à injeção de eti-
leno. Recuperaram-se 13,2 gramas de polietileno, com um pe-
so molecular de 29 000.

Exemplo 5 - Polimerização - Catalisador A

30 Realizou-se a polimerização tal como no
Exemplo 3, na presença de catalisador A, com a diferença
de se terem introduzido no reactor 13,0 centímetros cúbicos
(0,137 mole) de 1-buteno juntamente com o etileno, depois
da injeção do catalisador. Recuperaram-se 13,8 gramas de
35 polietileno com um peso molecular igual a 39 000 e um peso

1 volúmico de 0,918 g/centímetros cúbicos.

Exemplo Comparativo 5A - Polimerização - Catalisador B

5 Realizou-se a polimerização tal como se
descreveu no Exemplo 3, com a diferença de o catalisador B
ter substituído o catalisador A. Recuperaram-se 17,3 gramas
de polietileno com um peso molecular de 67 000 e um peso vo-
lúmico igual a 0,935 g/cm³. A maior densidade em compara-
10 ção com a obtida no Exemplo 3 demonstra a incorporação me-
nos eficiente de comonomero.

Exemplo 6 - Polimerização - Catalisador C

15 Realizou-se a polimerização como se descri-
veu no Exemplo 3, com a diferença de se ter utilizado cata-
lisador C em vez de catalisador A. Recuperaram-se 9,8 gra-
mas de polietileno com o peso molecular igual a 189 000 e
um peso volúmico igual a 0,960 g/cm³.

20 Exemplo 7 - Polimerização - Catalisador C

A polimerização realizou-se como se descri-
veu no Exemplo 6, com a diferença de se terem introduzido
13,0 centímetros cúbicos de 1-buteno (0,123 moles) e 0,042
25 kg/cm² relativos a (0,6 psig) de hidrogénio (1,66 milimo-
les) juntamente com o etileno. Recuperaram-se 6,5 gramas
de polietileno tendo um peso molecular igual a 41 000 e um
peso volúmico de 0,926 g/cm³.

30 Exemplo 8 - Polimerização - Catalisador C

Realizou-se a polimerização como se descri-
veu no Exemplo 6, com a excepção de se ter eliminado o me-
til-alumoxano usado como agente de eliminação de oxigénio e
humidade e de não se ter injectado qualquer outro alumínio-
35 -alquilo. Recuperaram-se 10,2 gramas de polietileno tendo

1 um peso molecular de 120 000 e um peso volúmico de 0,960 g/
/cm³.

Exemplo 9 - Polimerização - Catalisador D

5 Realizou-se a polimerização como se descre-
veu no Exemplo 3, com a diferença de 0,6 centímetros cúbicos
de solução a 25 % em peso de trietil-alumínio em hexano ter
substituído a solução de metil-alumoxano do Exemplo 1 e se
10 ter empregado catalisador D em vez de catalisador A. Recupe-
raram-se 50,4 gramas de polietileno tendo um peso molecular
igual a 196 000 e um peso volúmico igual a 0,958 g/cm³.

Exemplo 10 - Polimerização - Catalisador D

15 Realizou-se a polimerização como se descre-
veu no Exemplo 3, com a diferença de se ter eliminado o me-
til-alumoxano utilizado para eliminar a humidade e o oxigé-
nio, se ter empregado catalisador D em vez de catalisador A
e se ter interrompido a polimerização ao fim de cinco minu-
20 tos. Recuperaram-se 28,8 gramas de polietileno tendo um peso
molecular igual a 196 000 e um peso volúmico igual a 0,958
g/cm³.

Exemplo 11 - Polimerização - Catalisador E

25 A polimerização realizou-se como no Exem-
plo 10, utilizando catalisador E sem composto de alumínio pa-
ra eliminar humidade e oxigénio. Recuperaram-se 24,0 gramas
de polietileno tendo um peso molecular médio em peso igual a
30 190 000, um peso molecular médio em número igual a 76 000 e
um peso volúmico igual a 0,958 g/cm³.

Exemplo 12 - Polimerização - Catalisador F

35 Realizou-se a polimerização como se descre-
veu no Exemplo 9, com a diferença de, em substituição do ca-

1 talisador D, se ter utilizado 0,500 grama de catalisador F.
Recuperaram-se 8,1 gramas de polietileno tendo um peso mole-
cular igual a 137.000 e um peso volúmico igual a 0,960 g/cm³.

5 Mediram-se módulos de armazenagem (G') e de
perda (G'') dos Polímeros dos Exemplos 1 a 150°C e 200°C num
espectrómetro mecânico Rheometrics System-Four, para determi-
nar a presença de ramificações de cadeia comprida na composi-
ção polimérica, tal como produzida no reactor. Num processo
10 de dissolução e de precipitação, lavou-se uma amostra de 1
grama (aproximadamente) e, em seguida, estabilizou-se com
1 000 ppm de BHT.

Utilizaram-se os seguintes três critérios
para decidir se uma resina de polietileno contém ou não rami-
15 ficações de cadeia comprida:

i) Elasticidade de massa fundida, que é elevada no
caso de polímeros com ramificações de cadeias compridas e pe-
quena para polímeros de moléculas lineares, que se avaliou a
partir dos módulos de armazenagem na região das pequenas fre-
20 quências.

ii) Energia de activzção, que é igual a cerca de 14
kcal/mole para polímeros de ramificações de cadeia comprida e
cerca de 6 kcal/mole para os polímeros de moléculas lineares,
que se calculou a partir do factor de deslocamento dos espec-
25 tros G' e G'', e duas temperaturas diferentes.

iii) Características termo-reológicas, que são comple-
xas para polímeros com ramificações de cadeias compridas e
simples para polímeros de moléculas lineares, que foram deter-
30 minadas comparando os factores de deslocamento a frequências
diferentes (rotação).

Os resultados em seguida referidos indicam
que o copolímero do Exemplo 1 tem uma percentagem significa-
35 tiva de ramificações de cadeia comprida.

Dados Reológicos

	<u>Elasticidade de Fusão</u>	<u>Energia de Acti- vação Viscosa (kcal/mole)</u>	<u>Caracterização Termo-Reológica</u>
Exemplo 1	elevada	mais do que 10	complexa

A caracterização estrutural dos polímeros de acordo com o presente invento e o produto comparativo são indicados na Tabela seguinte. Uma observação da informação e da Tabela, mostra que os polímeros de acordo com o presente invento têm propriedades estruturais aperfeiçoadas com base na sua distribuição de peso molecular e/ou distribuição de comonomero e/ou índice de agregação. Além disso, os copolímeros de acordo com o presente invento não são gelificados mas são polímeros solúveis em xileno aquecido à ebulição.

O polímero do Exemplo 1 é indicado como tendo ramificações de cadeias compridas, incluindo acoplamento intermolecular, mas não é um gel reticulado.

Os polímeros de acordo com o presente invento foram ensaiados relativamente ao seu grau de saturação por um procedimento de absorção de infravermelhos, em que se determinou a concentração de insaturação nos polímeros à base de etileno, por comparação dos espectros de infravermelho de amostras de polímero bromadas em comparação com amostras de polímero originais, utilizando as seguintes bandas:

Vinileno	965 cm^{-1}
Vinilo	909 cm^{-1}
Vinilideno	888 cm^{-1}

1

5

10

15

20

25

30

35

A maneira de proceder para a determinação da insaturação é conhecida dos peritos no assunto.

Assim, o presente invento refere-se a um processo e a um copolímero em que o copolímero não tem ramificações de cadeia comprida nem acoplamento intermolecular ou um grau controlado de acoplamento intermolecular, sem se formar um produto reticulado. Os copolímeros de acordo com o presente invento têm uma utilidade significativa nas várias aplicações em que normalmente se utilizam polímeros e copolímeros de etileno.

35 30 25 20 15 10 5 1

TABELA

Resina	Teor de comonomero (por cento em moles)		Mw	Distrib. Compos.	Índice Ramif.c.	Comport. da fusão Distrib. Pico p.f.(°C)			
	Tipo	Quant. Tipo Quant.					(X 10 ³) Mw/Mn		
Exemplo 1	Butadieno	1,5 -	107,4	2,50	Apertada	5,0	Apertada	114,3	
Exemplo 1A	Butadieno	1,2 Hexeno-1	1,9	161,5	2,00	-	5,0	Apertada	104,4
Exemplo 2	Butadieno	1,3 -	-	152,6	4,70	-	5,0	Apertada	115,0
3-EXXON LL 3001	Hexeno-1	3,7 -	-	103,1	3,30	Larga	12,1	Larga	124,6
4-DOWLEX 2045	Octeno-1	2,8 -	-	114,6	3,67	larga	9,5	Larga	124,3
5-EXXON LL 1001	Buteno-1	4,4 -	-	118,0	3,33	Larga	11,7	Larga	121,6
6-DUPONT SCLAIR 11D	Buteno-1	3,3 -	-	115,7	3,79	Larga	5,0	Larga	118,7
7-MITSUI 2020L	4-metil- penteno-1	3,5 -	-	92,3	2,6	Larga	-	Larga	124,5
8-LLDPE ¹	Buteno-1	5,2 -	-	96,1	1,78	Apertada	9,6	Apertada	94,0

1. A preparação laboratorial fez-se apenas com um catalisador solúvel de oxicloreto de vanádio/
 sesquicloreto de etil-alumínio.

18. DEZ. 1987

1 O depósito do primeiro pedido para o in-
vento acima descrito foi efectuado nos Estados Unidos da Amé-
rica em 19 de Dezembro de 1986 sob o Nº. 944.385.

5

- R E I V I N D I C A Ç Õ E S -

10 1ª - Processo para a preparação de copolí-
meros de etileno e de butadieno, caracterizado por compreen-
der a polimerização, na presença de um sistema de catalisa-
dor de metaloceno/alumoxano e por se formar uma composição
copolimérica de etileno/butadieno não reticulada.

15 2ª - Processo de acordo com a reivindica-
ção 1, caracterizado por compreender a copolimerização de
50 a 99 partes em moles de etileno, 1 a 50 partes em moles
de butadieno e 0 a 50 partes em moles de termónomero polime-
rizável.

20 3ª - Processo de acordo com a reivindica-
ção 2, caracterizado por o citado termonómero polimerizável
ser uma alfa-olefina.

25 4ª - Processo de acordo com as reivindica-
ções anteriores caracterizado por se preparar um copolímero
de etileno compreendendo na sua cadeia de polietileno trans-
-1,2-ciclopentanos.

30 5ª - Processo de acordo com a reivindica-
ção 4, caracterizado por, pelo menos, cerca de 1 por cento
de todas as unidades de ciclopentano no referido copolímero
serem trans-1,2-ciclopentano.

35 6ª - Processo de acordo com a reivindica-
ção 5, caracterizado por, pelo menos, cerca de 10 por cento
de todas as unidades de ciclopentano serem trans-1,2-ciclo-

1 pentano.

5 7ª - Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por, pelo menos, cerca de 50 por cento de todas as unidades de ciclopentano serem trans-1,2-ciclopentano.

10 8ª - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por se preparar um copolímero que possui também, na sua cadeia de polietileno, pelo menos, uma das unidades de comonomero de 1,2 e cis e trans-1,4-butadieno não cíclico.

15 9ª - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por no comonomero de butadieno incorporado no polímero, pelo menos 50 por cento em moles ser 1,2-ciclopentano incorporado, cerca de 0 a 50 por cento em moles ser 1,2 incorporado, cerca de 0 a 50 por cento serem cis-1,4 incorporado e cerca de 0 a 50 por cento em moles serem trans 1,4 incorporados.

20 10ª - Processo de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado por o copolímero de etileno compreender na sua cadeia de polietileno, como a única unidade de ciclopentano, trans-1,2-ciclopentano.

25 11ª - Processo para a preparação de um copolímero resultante da polimerização de etileno e de pelo menos um outro comonomero polimerizável compreendendo 1,3-butadieno, caracterizado por o copolímero incorporar na sua estrutura pelo menos cerca de 3 por cento em moles de um comonomero polimerizável e tendo um índice de agregação igual a cerca de 9 ou inferior.

30 12ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se incorporar na sua estrutura pelo menos 5 por cento em moles de copolímero polimerizável.

35 13ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o copolímero polimerizável compre-

1 ender também uma alfa-olefina.

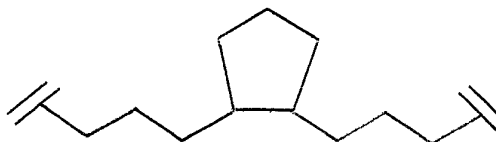
5 14ª - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o butadieno ser incorporado numa quantidade igual a pelo menos cerca de 0,1 por cento em moles.

15 15ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por, pelo menos, o copolímero polimerizável consistir essencialmente no referido butadieno.

10 16ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o copolímero ter uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de cerca de 3,0 ou inferior.

15 17ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a maior parte do butadieno ser incorporado na cadeia de polietileno como ciclopentano com a estrutura I

20



25

18ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se obter uma composição com um peso molecular (M_n) compreendido entre cerca de 500 e cerca de 1 000 000.

30

19ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se incorporar, pelo menos, cerca de 5 por cento em moles do butadieno.

20ª - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o índice de agregação ser de cerca de 5 ou menor.

35

21ª - Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por se preparar uma composição com


1 um peso molecular (M_n) compreendido entre cerca de 500 e
200 000 e sendo substancialmente inteiramente isento de ra-
mificações de cadeia comprida.

5 22* - Processo de acordo com a reivindi-
cação 11, caracterizado por a distribuição de composição
ser tal que pelo menos cerca de 55 por cento em peso das mo-
léculas da composição polimérica têm um teor de comonomero
dentro de cerca de 50 % do teor médio de comonomero em per-
centagem molar da composição polimérica.

10 23* - Processo de acordo com a reivindi-
cação 22, caracterizado por, pelo menos, cerca de 70 por
cento em peso das moléculas de copolímero terem um teor de
comonomero dentro de cerca de 50 % do teor médio do comono-
mero em percentagem em moles da mencionada composição.

Lisboa, 13 DEZ. 1997

20 Por EXXON CHEMICAL PATENTS, INC.

 O AGENTE OFICIAL

25

30

35

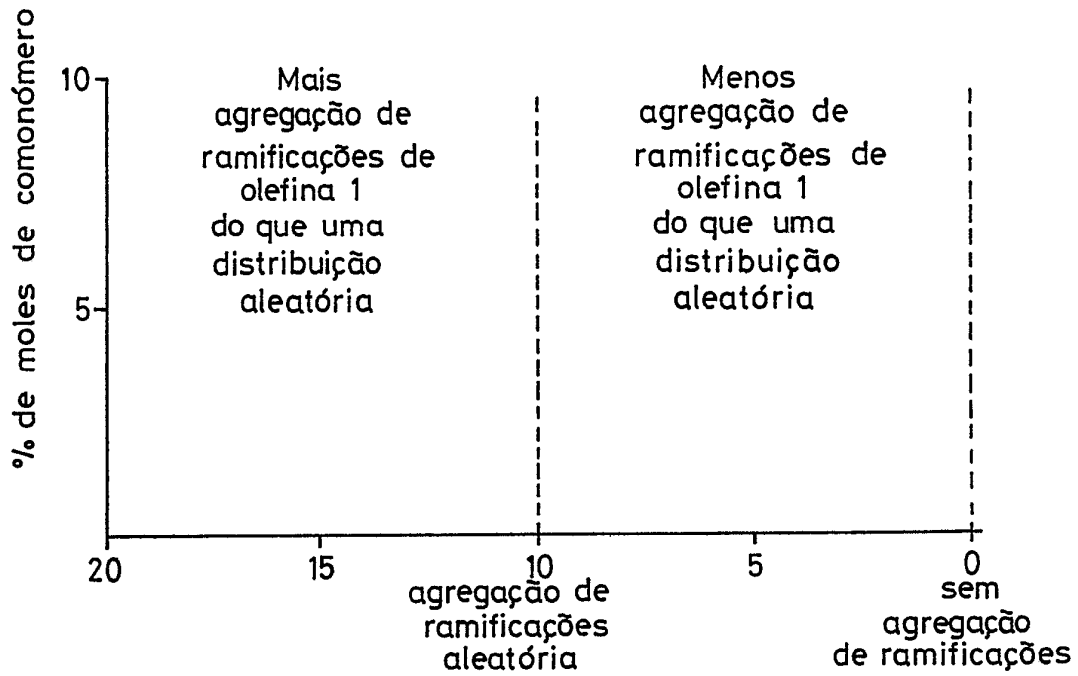


FIG. 1

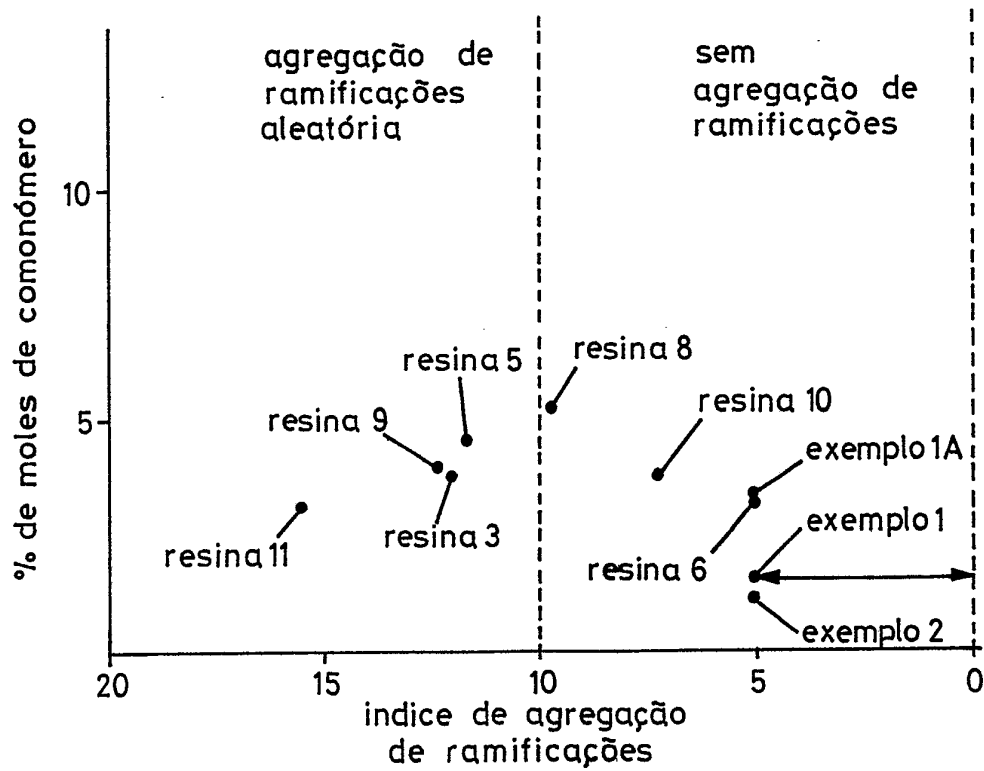


FIG. 2

18 DEZ. 1987

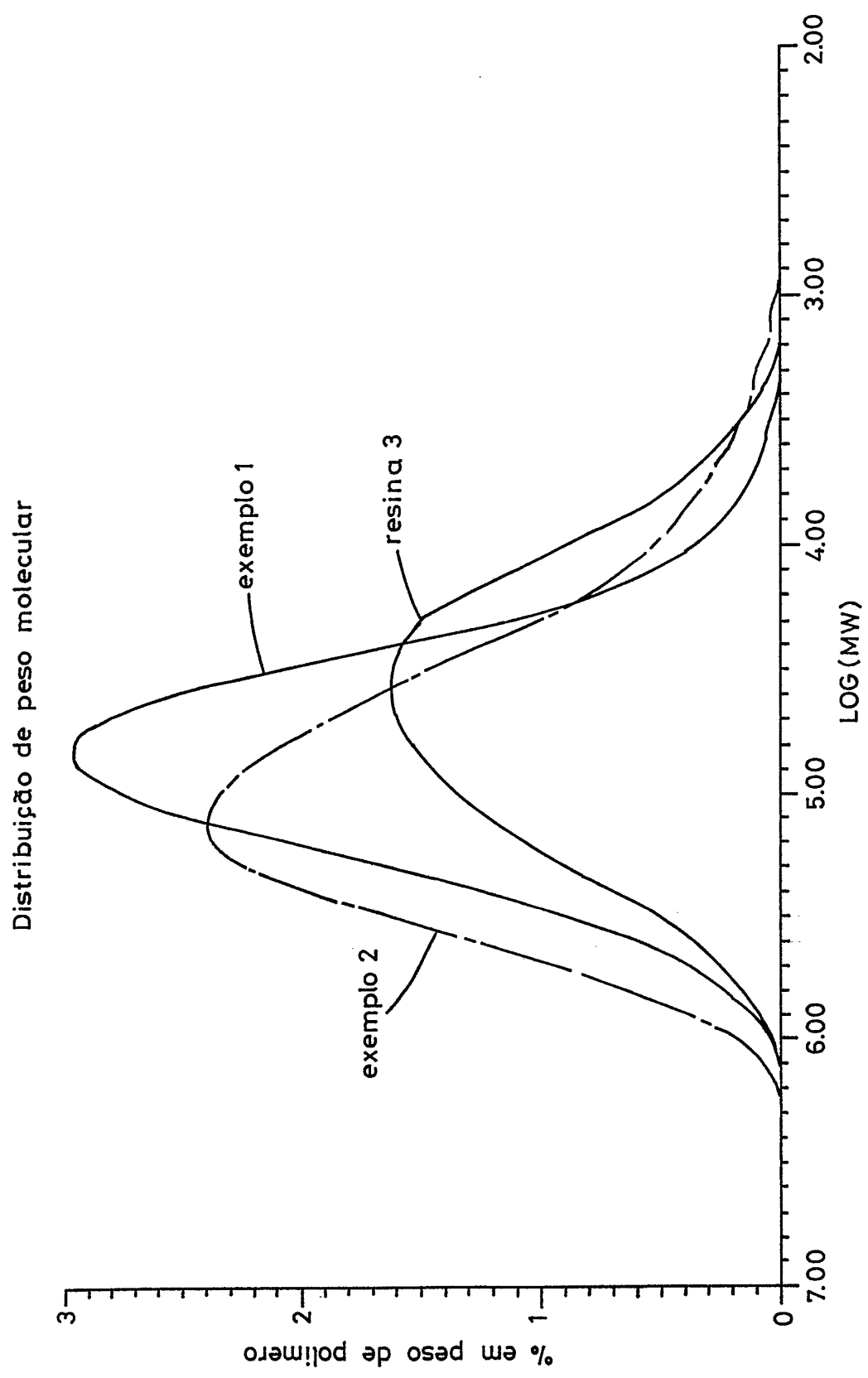


FIG. 3

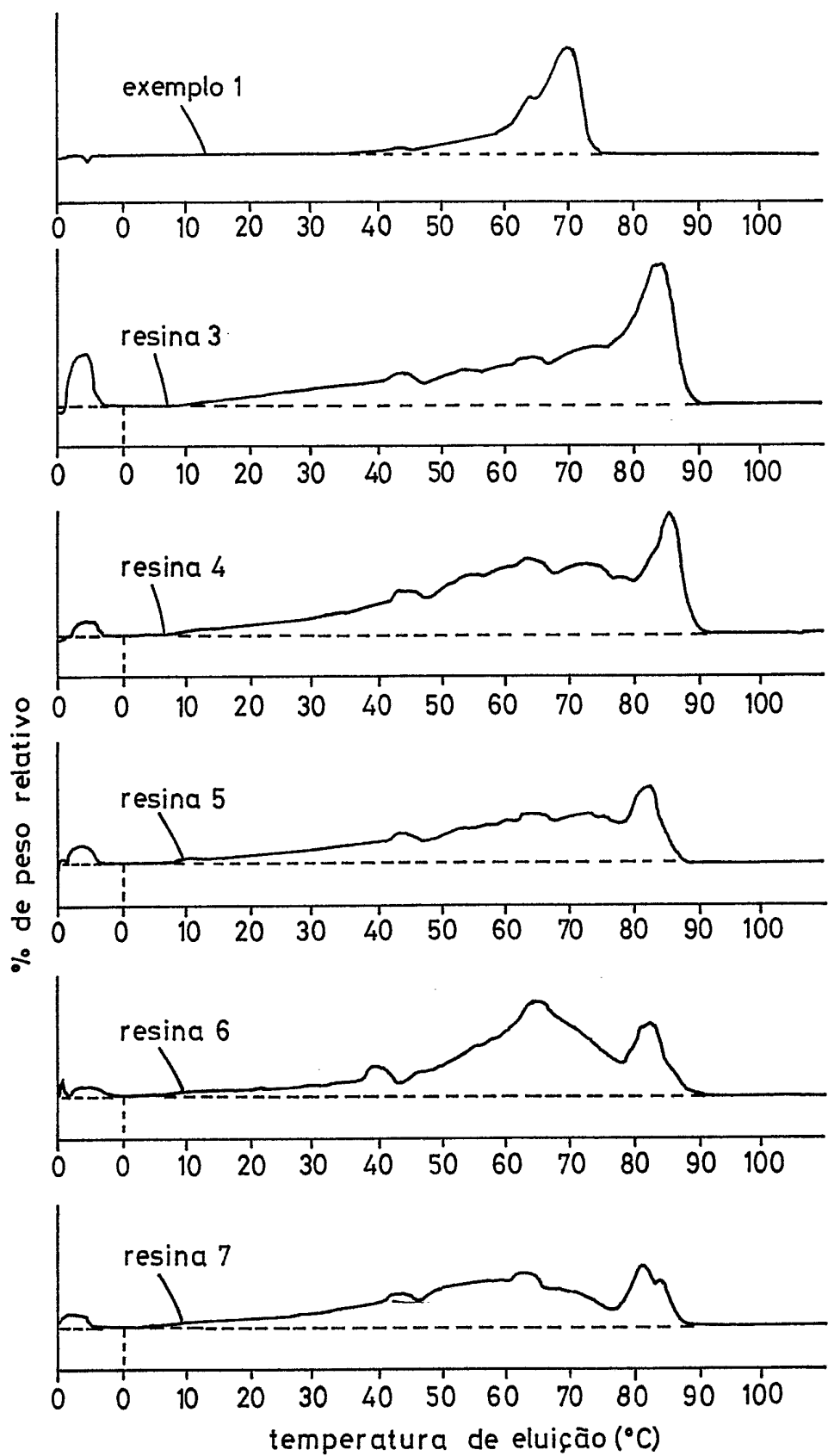


FIG. 4

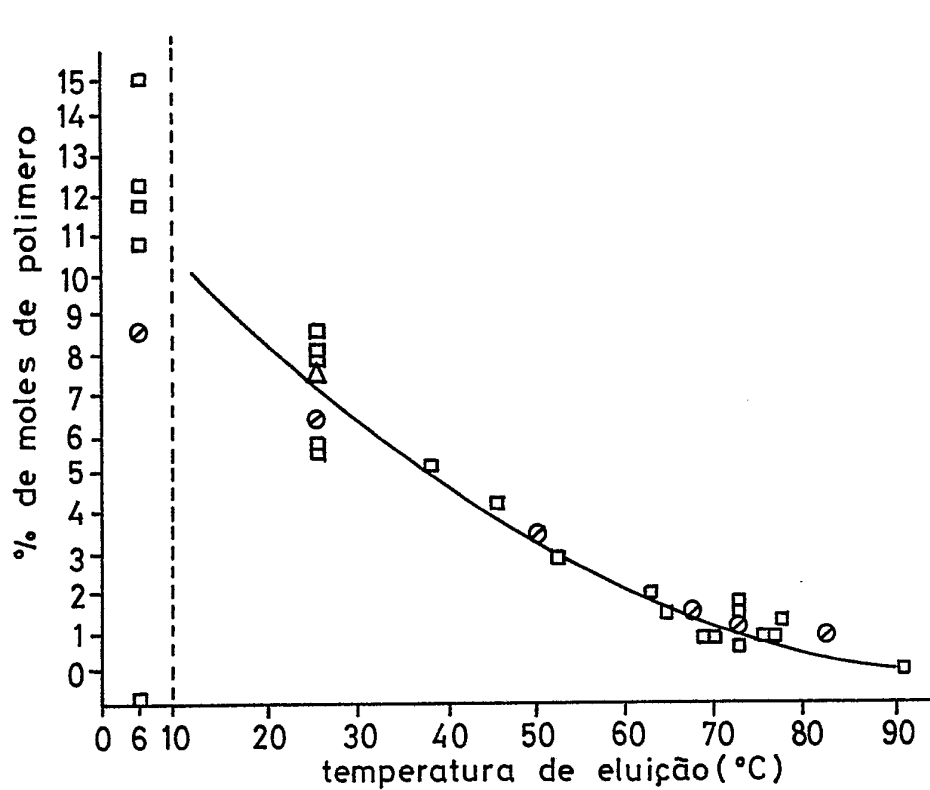


FIG. 5

Comonômero de buteno	○
Comonômero de hexeno	□
Comonômero de octeno	△

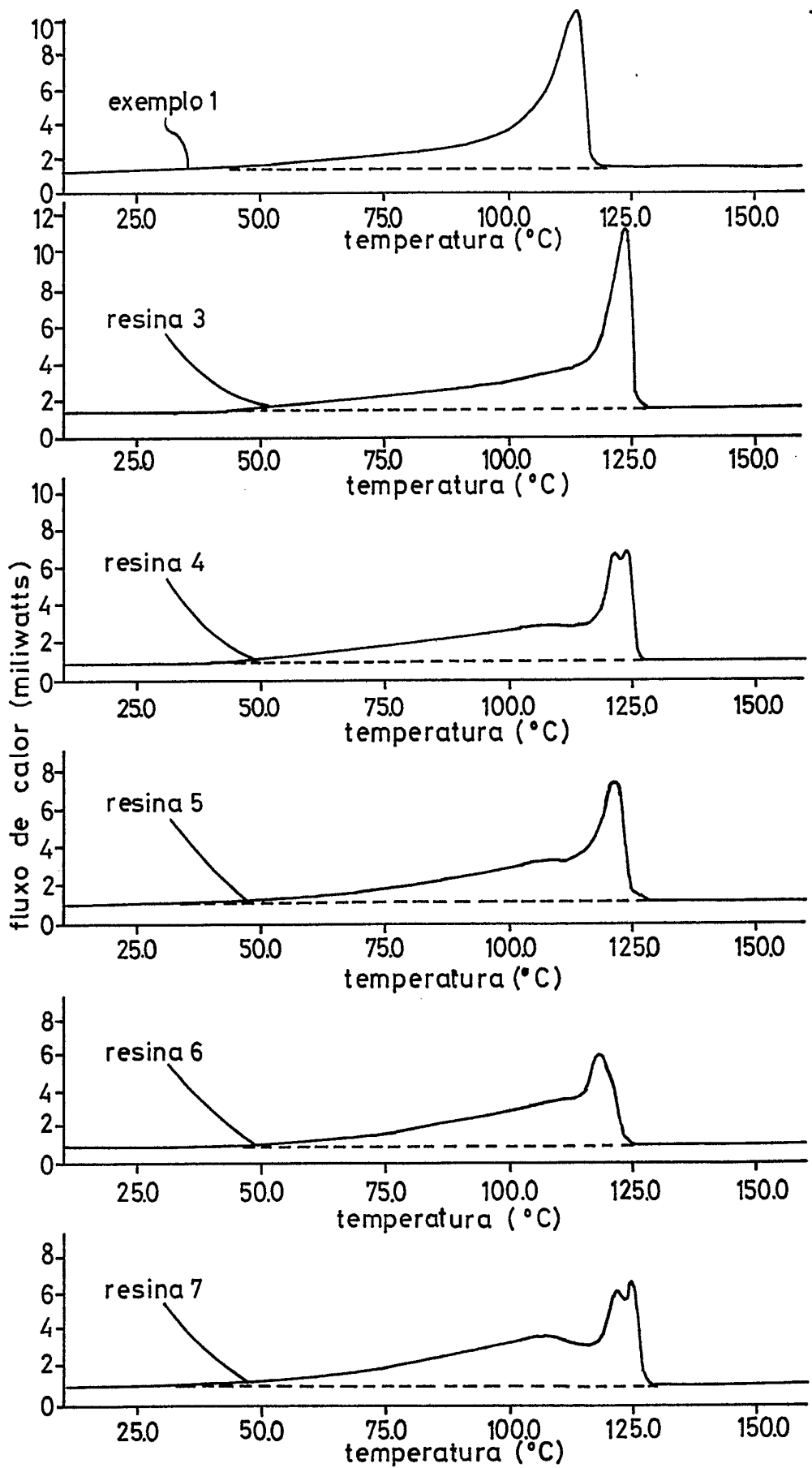


FIG. 6