



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

(11) PI 1009363-0 B1



(22) Data do Depósito: 26/04/2010

(45) Data de Concessão: 03/03/2020

(54) Título: POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE CATALISADO POR ZIEGLER-NATTA

(51) Int.Cl.: C08F 10/00; C08F 210/02; C08L 23/08.

(30) Prioridade Unionista: 30/04/2009 EP 09159144.6.

(73) Titular(es): BOREALIS AG.

(72) Inventor(es): THOMAS GAROFF; PÄIVI WALDVOGEL; KALLE KALLIO; VIRGINIE ERIKSSON; AKI AITTOLA; ESA KOKKO.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010055519 de 26/04/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/125022 de 04/11/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/10/2011

(57) Resumo: POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE CATALISADO POR ZIEGLER-NATTA A presente invenção trata de um polietileno linear de baixa densidade catalisado por Ziegler-Natta que satisfaz as seguintes condições: a) uma densidade, de acordo com a norma ISO 1183, de 900 a 925 kg/m³ b) um teor de comonômero C₄-C₁₀ espectroscopia infravermelha transformada de 16 %, em peso c) um cromatografia 200.000 g/mol, peso molecular de permeação médio Mw em gel, determinado por Fourier, de 1 a determinado por de pelo menos d) em que o polietileno linear de baixa densidade compreende, através do fracionamento de análise por cristalização (CRYSTAF), uma fração amorfa solúvel a uma temperatura abaixo de 30 °C de no máximo 10%, em peso, e uma fração cristalizante entre 60 a 75 °C de pelo menos 35%, em peso e e) através da análise de fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF), pelo menos 70%, em peso de um componente de polímero cristalizante que tem uma faixa de temperatura de eluição a partir de 60 °C a 94 °C e menor que 10%, em peso de um componente de polímero cristalizante que tem uma faixa de temperatura de eluição a partir de 30 °C a 60 °C e, f) através de cromatografia de permeação em gel acoplada a instrumentos de espectroscopia (...).

POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE CATALISADO POR ZIEGLER-NATTA

[0001] A invenção se refere a polietileno linear de baixa densidade com distribuição de composição uniforme ou reversa.

[0002] Mais especificamente, a presente invenção se refere a polietileno linear de baixa densidade com um alto grau de homogeneidade com relação à incorporação de comonômero, que é conseguido por copolimerização de etileno com alfa-olefinas C₄-a C₁₀ na presença de uma composição catalisadora especial Ziegler-Natta que compreende uma mistura contendo um metal do grupo 13, átomos de cloro, magnésio e titânio, suportado em um carreador inorgânico particulado e um halogenado de alquil alumínio como cocatalisador.

[0003] O etileno, sozinho ou com outros monômeros olefínicos insaturados são frequentemente polimerizados na presença de composições catalisadoras, que tem essencialmente dois componentes: um composto de um metal de transição pertencendo a qualquer um dos grupos 4 a 6 da Tabela Periódica de Elementos (IUPAC 2007) que é amiúde chamado de um pró-catalisador, e um composto de um metal pertencendo aos grupos 1, 2 ou 13 da dita Tabela que é o cocatalisador s.c. Este tipo de composição catalisadora Ziegler-Natta foi desenvolvido posteriormente ao depositar o pró-catalisador em um suporte menos ou mais inerte e particulado e ao adicionar à composição catalisadora nos estágios de sua preparação diversos aditivos, dentre outros compostos doadores de elétron.

[0004] A composição catalisadora utilizada para a produção dos (co)polímeros de etileno determina i.a. as propriedades dos

polímeros. Logo, a composição catalisadora permite uma “produção sob medida” das propriedades das resinas produzidas.

[0005] É conhecido também que polietileno pode ser modificado pela adição, durante a reação de polimerização, de pequenos montantes de alfa-olefinas, geralmente 1-butenos, 1-hexenos ou 1-octenos.

[0006] Isto fornece copolímeros de LLDPE (polietileno linear de baixa densidade) que têm ramificações curtas ao longo da cadeia principal devido às unidades derivadas a partir dos comonomeros de alfa-olefina. Estas ramificações têm o efeito de que o grau de cristalinidade e logo a densidade do copolímero acaba por ser menor do que no homopolímero de polietileno.

[0007] O problema na copolimerização de etileno com alfa-olefinas C_4 - a C_{10} na presença de tipos convencionais de composições catalisadoras Ziegler-Natta é que os comonomeros tendem a ser irregularmente distribuídos sobre cadeias de molécula que produzem copolímeros com desigual ou má distribuição de composição de comonomero (CCD), que pode ser detectada, por exemplo, pelo método de TREF (Fracionamento por Eluição com Gradiente de Temperatura), Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC), GPC-FTIR (cromatografia de permeação em gel ao utilizar um detector de espectroscopia infravermelha transformada de Fourier) ou medir a quantidade de fração de polímero solúvel por CRYSTAF (Fracionamento de análise por cristalização).

[0008] A distribuição das unidades de comonomero de alfa-olefina, respectivamente das ramificações ao longo da cadeia

de polímero, no copolímero de etileno é crucial porque ele influencia as propriedades das resinas de copolímero que, por sua vez, determina sua aplicabilidade para produtos comerciais.

[0009] Em particular, a maior uniformidade da distribuição das ramificações tem um efeito positivo nas propriedades dos copolímeros. Na verdade, com o mesmo tipo e montante de alfa-olefina incorporada, uma maior uniformidade de distribuição permite menores graus de cristalinidade e densidade a ser obtida.

[0010] O resultado concreto de tais copolimerizações ao utilizar os tipos convencionais de composições catalisadoras Ziegler-Natta é uma mistura contendo qualidades de polietileno com várias densidades. No fracionamento a quente por meio de um analisador TREF, polietileno de alta densidade (HDPE), de baixa densidade linear (LLDPE) e de densidade muito baixa (VLDPE) são distinguidos no produto.

[0011] Como uma consequência da distribuição desigual de comonômero, copolímeros convencionais de olefina, por exemplo, têm comparativamente um alto grau de fração solúvel em temperatura ambiente que é indesejável em muitas aplicações. Esta fração solúvel (SF) pode ser identificada por XS (xileno solúvel), por SF CRYSTAF (1,2,4-triclorobenzeno solúvel) ou por SF TREF (1,2,4-triclorobenzeno solúvel). A fração muito solúvel pode causar problemas de gosto e odor, por exemplo, em embalagem de alimento e encanamento de água. Tal fração solúvel também causa produção de fumaça e liberação de odor durante processamento da resina (por exemplo, durante extrusão ou moldagem de filme por sopro).

[0012] Otimizar as propriedades de LLDPE ao variar o peso molecular do produto, índice de polidispersão ($PDI = M_w/M_n$) e densidade é realizado para atender às especificações exigidas do produto. Estreitar PDI, reduzir densidade de LLDPE, aprimorar ramificação, respectivamente distribuição composicional de comonômero e reduzir fração extraível de baixo peso molecular são desejáveis como a força de rompimento, força de impacto, resistência de perfuração, dureza, e propriedades de clareza de filmes a partir destas resinas pode ser muito aprimoradas. Embora o verdadeiro peso molecular de uma resina possa ser ajustado ao alterar condições de processo em reações de copolimerização, PDI, densidade, distribuição de composição de comonômero e fração extraível de baixo peso molecular de uma resina LLDPE são fortemente influenciados pela composição catalisadora, como mencionado acima.

[0013] O uso de catalisadores baseados em compostos de metalloceno tornou possível obter copolímeros LLDPE que têm uma aprimorada uniformidade de composição. Estes copolímeros, da mesma composição química, são providos com propriedades superiores se comparados com copolímeros tradicionais. Tais sistemas catalisadores de local único, emprego de compostos organometálicos e aluminoxano, podem fornecer controle aprimorado de PDI e distribuições composicionais de ramificação comparado a sistemas catalisadores tradicionais Ziegler-Natta.

[0014] Entretanto, a solubilidade de compostos organometálico e cocatalisadores como metilaluminoxano (MAO) requer processos de imobilização em suportes inorgânicos em sistemas que são

custosos. Desta forma, pode ser difícil aplicar catalisadores de local único em processos de polimerização existentes sem grande modificação de processo e investimentos de capital. Então a aplicação de tais sistemas para produzir LLDPE tem seus obstáculos.

[0015] Os copolímeros obtidos com catalisadores de metalloceno têm em adição propriedades pobres de processabilidade e isto pode ser desvantajoso em particular em algumas aplicações, como o uso para filmes.

[0016] Portanto, várias composições catalisadoras Ziegler-Natta já foram examinadas para fabricar LLDPE na tentativa de alcançar melhor incorporação de comonômero e distribuição aprimorada de composição de comonômero.

[0017] O documento EP 0 155 682 descreve componentes catalisadores que compreendem a) um composto de Al-alquila como cocatalisador, b) um doador externo contendo pelo menos um átomo de nitrogênio e c) um pró-catalisador sólido que compreende um composto de titânio suportado em um haloide anidro de magnésio, que são adequados para a preparação de polímeros LLDPE. Comparando os Exemplos, pode ser claramente visto que os ditos componentes catalisadores são providos com uma boa capacidade de produzir polímeros com PDI estreito e com uma boa capacidade de distribuir comonômero apenas quando nitrogênio específico contendo doadores externos é utilizado junto com um alumínio triálquila. A presença de nitrogênio contendo doador externo tem dois efeitos negativos: pode diminuir a atividade do catalisador e aumentar o custo do catalisador. Nenhuma menção é feita à possibilidade de utilizar um halogenado de alquil alumínio como cocatalisador.

[0018] O documento WO 03/055921 descreve componentes catalisadores para a polimerização de olefinas que são particularmente adequadas para preparação de polímeros LLDPE que compreendem (I) um pró-catalisador sólido que compreende Mg, Ti, Cl, e grupos OR, em que R é um grupo alquila C₁-C₁₀ opcionalmente contendo heteroátomos, no qual a razão de peso de Ti/Mg é a partir de 2 a 6,5, a razão de peso de Cl/Ti é a partir de 1,5 a 3,5 e a razão de peso de OR/Ti é a partir de 0,7 a 2,5 e pelo menos 50% dos átomos de titânio estão em um estado de valência menor do que 4 e (II) um haloide de alquil alumínio como cocatalisador. O haloide de alquil alumínio é adequadamente selecionado dentre cloretos de alquil alumínio e em particular dentre cloreto de dietil alumínio, cloreto diisobutil de alumínio, sesquicloreto de Al e cloreto dimetil de alumínio. O cloreto dimetil de alumínio é especialmente preferido.

[0019] O pró-catalisador sólido (I) pode ser preparado de acordo com a descrição geral de US 4.218.339, por exemplo, ao reagir MgCl₂, Ti(OBu)₄, polimetilhidrosiloxano e SiCl₄.

[0020] De acordo com WO 03/055921, tais componentes catalisadores permitem a preparação de copolímeros de etileno com um baixo teor de frações solúveis de xileno. De acordo com os Exemplos, este teor ainda é 8,8%, em peso a 11,5%, em peso.

[0021] O documento EP 0 435 557 descreve uma composição catalisadora de polimerização de olefina que é preparada ao a) colocar em contato uma solução de um composto de magnésio, como MgCl₂, em um composto doador de elétron, preferencialmente tetrahidrofurano, com um composto de titânio, b) colocar em contato a solução resultante a partir da etapa a) com um

carreador sólido inerte poroso para formar um precursor de catalisador e c) colocar em contato o precursor com cloreto dimetil de alumínio (DMAC). É definido em EP 0 435 557 que o uso de DMAC como o ativador para a composição precursora em vez de trietil alumínio (TEAL), comumente utilizado em reações de polimerização de alfa-olefina, produz LLDPE que tem substancialmente distribuição mais uniforme de ramificações de cadeia lateral dentre as moléculas de polímero.

[0022] O documento WO 2004/050722 descreve um sistema catalisador Ziegler-Natta que compreende um pró-catalisador que compreende um suporte inorgânico, um composto de magnésio, um composto de titânio e opcionalmente um composto de cloro no dito suporte e um cocatalisador que é uma mistura de pelo menos dois compostos organometálicos da fórmula R_3Al na qual R pode ser o mesmo ou diferente e é um grupo alquila C_1 a C_{20} ou grupo isoprenil, o dito R opcionalmente sendo substituído por um ou mais halogênio ou heteroátomo.

[0023] De forma preferível, o cocatalisador é uma mistura de compostos selecionados a partir do grupo consistindo em compostos alquil alumínio tri- C_1 - C_{10} , em que um dos componentes contém grupos alquilas de cadeias curtas que tem 1 a 3 átomos de carbono e o outro componente contém grupos alquilas de cadeias longas que tem átomos de carbono 4 a 10. De acordo com WO 2004/050722, este sistema é capaz para produzir copolímeros de etileno com um alto grau de homogeneidade e para controlar a distribuição de peso molecular do polímero produzido, pelo menos no caso em que um composto da mistura cocatalisadora é isoprenil alumínio.

[0024] De acordo com WO 95/25758, um pró-catalisador Ziegler-Natta, capaz de produzir copolímeros de etileno, é ativado com um cocatalisador que compreende um composto organo-halogênico de um metal do grupo 2 ou 13 da Tabela Periódica de Elementos (IUPAC 2007) que é preparado ao reagir um composto orgânico do metal do grupo 2 ou 13 e um composto halogênio cataliticamente não-tóxico durante copolimerização ou não antes de 3 horas antes de copolimerização.

[0025] O recurso essencial da composição catalisadora descrita em WO 95/25758 é o uso de um cocatalisador "puro" ou mesmo um preparado in situ durante copolimerização para produzir distribuição de comonomero alfa-olefina tão regular quanto possível para o copolímero de etileno.

[0026] O cocatalisador é preparado ao reagir um composto da fórmula R_nM , preferencialmente trietil alumínio (TEAL) com o composto halogênio cataliticamente não-tóxico, preferencialmente sesquicloreto de etil alumínio em situ durante copolimerização ou não antes de 3 horas antes de copolimerização.

[0027] A partir dos Exemplos 6 a 8 de WO 95/25758, pode ser visto que o cocatalisador "puro" como reivindicado em WO 95/25758, preparado 30 minutos antes de uso na polimerização de um copolímero de etileno/1-hexeno, produz o pico mais alto e mais estreito na área de fração de polietileno linear de baixa densidade. Além disso, pode ser visto que como uma questão de tempo, a proporção de fração de polietileno prejudicial de densidade muito baixa cresce, o crescimento também aparecendo como uma densidade abaixo da média do produto de polímero. Esta porção de copolímero é aparentemente

grudenta e causa problemas no processo e produto final ao afetar as propriedades mecânicas.

[0028] Embora as referências citadas acima se prestem a resolver o problema de distribuição irregular de comonomero em copolimerização de etileno, os produtos ainda contêm frações grandes demais de copolímero de etileno de densidade muito baixa. Além disso, os sistemas catalisadores Ziegler-Natta utilizados de acordo com o estado da técnica ainda têm limitações ao controlar PDI e distribuição de ramificação de cadeia curta (SCBD) respectivamente distribuição de composição de comonomero.

[0029] Como descrito na literatura, por exemplo, em Polymer 43 (2002) págs. 767 a 773 ou Polymer 45 (2004) págs. 2657 a 2663, para resinas catalisadas Ziegler-Natta é típico que o teor de comonomero do copolímero diminui à medida que o peso molecular das cadeias de polímero aumenta, o que leva a um perfil descendente de distribuição de teor de comonomero pela distribuição de peso molecular (MWD).

[0030] Logo, ainda há demanda para o desenvolvimento de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) mostrando um perfil de distribuição de composição de comonomero pela MWD que seja mais constante, respectivamente plano, comparado aos LLDPEs de estado da técnica, significando que o teor de comonomero do copolímero não diminua substancialmente com o aumento do peso molecular (pelo menos não diminua à extensão conhecida a partir de da técnica anterior) ou mesmo mostrando um perfil ascendente de distribuição de teor de composição de comonomero pela MWD que representa incorporação reversa de comonomero, significando que o teor de comonomero do

copolímero aumenta à medida que o peso molecular das cadeias de polímero aumenta. Tais LLDPEs devem ter também frações inferiores de copolímero de etileno de densidade muito baixa.

[0031] Portanto, é um objetivo da presente invenção fornecer um polietileno linear de baixa densidade com propriedades aprimoradas, como peso molecular, distribuição de composição de comonômero, quantidade de fração de polímero solúvel CRYSTAF e densidade. De forma especial, o objetivo da invenção é fornecer copolímeros de etileno altamente homogêneos, que tem uma distribuição de composição de comonômero aprimorada, pesos moleculares aprimorados de frações individuais de polímero, teores de comonômero em diferentes cadeias de polímero, distribuição de cadeia lateral em cadeias únicas de polímero, etc.

[0032] Foi surpreendentemente descoberto que este objetivo é alcançado ao utilizar uma composição catalisadora Ziegler-Natta que compreende um pró-catalisador especial contendo um metal do grupo 13, cloro, magnésio e átomos de titânio, suportado em um carreador inorgânico particulado e um halogenado alquil alumínio como cocatalisador para a produção do LLDPE de acordo com a invenção.

[0033] Portanto, a presente invenção fornece um polietileno linear de baixa densidade catalisado Ziegler-Natta que satisfaz as seguintes condições:

a) uma densidade, de acordo com ISO 1183, a partir de 900 a 925 kg/m³,

b) um teor de comonômero C_4-C_{10} , determinado por espectroscopia infravermelha de transformada de Fourier, de 1 a 16%, em peso,

c) um peso molecular médio M_w , determinado por cromatografia de permeação em gel, de pelo menos 200.000 g/mol,

d) em que o polietileno linear de baixa densidade compreende, por Fracionamento de análise por cristalização (CRYSTAF) uma fração amorfa solúvel em uma temperatura abaixo de 30 °C de no máximo 10%, em peso e uma fração cristalizante entre 60 a 75 °C de pelo menos 35%, em peso e

e) por análise de fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF), pelo menos 70%, em peso de um componente de polímero cristalizante que tem uma faixa de temperatura de eluição a partir de 60 °C a 94 °C e menos do que 10%, em peso de um componente de polímero cristalizante que tem um faixa de temperatura de eluição a partir de 30 °C a 60 °C e,

f) por cromatografia de permeação em gel acoplado com instrumentos de espectroscopia infravermelha de transformada de Fourier (GPC-FTIR), um perfil de ramificação de cadeia curta substancialmente constante ao longo da distribuição de peso molecular (MWD).

[0034] O polietileno linear de baixa densidade de acordo com a invenção é preparado ao copolimerizar etileno com um ou mais comonômeros C_4-C_{10} na presença de uma composição catalisadora Ziegler-Natta que compreende:

A) um pró-catalisador, cujo pró-catalisador compreende

a) um composto Al que tem a fórmula $\text{Al}(\text{alquil})_x\text{Cl}_{3-x}$ (I), em que alquila é um grupo alquila com 1 a 12 e $0 \leq x \leq 3$,

b) um composto de hidrocarbiloxi magnésio de fórmula $\text{Mg}(\text{OR}^1)_{2-n}(\text{R}^2)_n$ (II), em que cada R^1 e R^2 é independentemente um resíduo de hidrocarboneto C_{1-20} que pode opcionalmente ser substituído por halogênio e $0 \leq n < 2$ e

c) um composto de titânio contendo cloro da fórmula $\text{Cl}_y\text{Ti}(\text{OR}^3)_{4-y}$ (III), em que R^3 é um resíduo de hidrocarboneto C_{2-20} e y é 1, 2, 3 ou 4 e compostos a), b) e c) sendo depositados em um suporte inorgânico particulado e

B) um cocatalisador halogenado de alquil alumínio da fórmula (IV) $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alquil})_m\text{-Al-X}_{3-m}$, em que X é cloro, bromo, iodo ou flúor e m é 1 ou 2.

[0035] Foi descoberto que esta composição catalisadora permite a produção de LLDPE com as propriedades "feitas sob medida" e "refinadas" acima descritas. Em particular, a composição catalisadora permite a produção de copolímeros de etileno com propriedades aprimoradas como uma distribuição aprimorada de composição de comonômero, ou seja, uma distribuição mais igualitária de ramificação de cadeia curta respectivamente de composição de comonômero também com relação a tempo de polimerização, como pode ser detectado, por exemplo, por análises TREF e GPC-FTIR e frações inferiores reduzidas de copolímero de etileno de densidade muito baixa.

[0036] A distribuição de composição de comonômero (CCD) se refere à distribuição de comonômero entre moléculas de

copolímero e a distribuição de comonômero dentro de cada molécula de polímero. De acordo com a invenção, a CCD é avaliada com TREF e CRYSTAF

[0037] A distribuição de ramificação de cadeia curta (SCBD) se refere à distribuição de comonômero entre moléculas de polímero de diferentes pesos moleculares. De acordo com a invenção, a SCBD é avaliada com GPC-FTIR

[0038] A CCD respectivamente SCBD tem ambos os efeitos em propriedades de polímero, como cristalinidade, propriedades ópticas, dureza, processabilidade de fusão e muitas outras propriedades também.

[0039] Os polímeros de acordo com a invenção mostram uma aprimorada CCD, respectivamente SCBD. Como uma consequência da CCD aprimorada, mesmo com altos teores razoáveis de comonômero um quantidade diminuída de fração de solúvel, determinada por CRYSTAF (SF CRYSTAF), pode ser alcançada. Deve-se notar que a composição catalisadora descrita acima permite a produção de copolímeros de etileno ou frações de copolímero de, por exemplo, uma resina multimodal de polímero, com um índice comparativamente mais estreito de polidispersão PDI.

[0040] Em especial o índice de polidispersão ($PDI = M_w/M_n$), distribuição de composição de comonômero, distribuição de ramificação de cadeia curta e logo SF CRYSTAF, densidade e M_w são propriedades, que são produzidas sob medida ao utilizar a composição catalisadora descrita acima. Além disso, estas propriedades são estabilizadas durante copolimerização, o que significa, por exemplo, que a resposta de comonômero respectivamente incorporação é mais ou menos estável durante o

processo de copolimerização tal que a distribuição de composição de comonômero não muda no curso da copolimerização. Também o peso molecular (ou MFR) do polímero produzido é mais ou menos constante durante copolimerização.

[0041] Além disso, a incorporação de comonômero não mostra uma "oscilação de tempo" durante o processo de polimerização que leva a um alto grau de homogeneidade do copolímero de etileno produzido.

[0042] O pró-catalisador (A) da composição catalisadora de acordo com a invenção compreende um produto de reação (i) de a) um cloreto de alquil alumínio, que é um agente de cloração interno solúvel e que também tem um impacto cocataliticamente, b) um composto solúvel de hidrocarbilóxi magnésio (nomeado daqui em diante como um complexo de magnésio) e c) um composto de titânio que contém cloro.

[0043] Os componentes catalisadores a), b) e c) são depositados em um suporte inorgânico catalisador adequado para fornecer o dito pró-catalisador A).

[0044] Há duas maneiras possíveis para depositar os componentes catalisadores em um suporte inorgânico catalisador adequado, ou seja, ao colocar em contato sequencialmente o suporte com os compostos mencionados acima, como descrito em EP 0 688 794 ou EP 0 835 887, ou ao primeiro preparar uma solução a partir dos componentes a), b) e c) e então colocar em contato a solução com um suporte, como descrito em WO 01/55230, todos os quais são integralmente incorporados nesta invenção por referência.

[0045] A variante I, de acordo com EP 0 688 794 ou EP 0 835 887, compreende as seguintes etapas:

- o suporte inorgânico é colocado em contato com o cloreto de alquil alumínio a) para fornecer um primeiro produto de reação,

- o primeiro produto de reação é colocado em contato com o complexo de magnésio b) para fornecer um segundo produto de reação,

- o segundo produto de reação é colocado em contato com o composto de titânio c) para fornecer o dito pró-catalisador.

[0046] A variante II, de acordo com WO 01/55230, compreende as seguintes etapas:

- reagir o complexo de magnésio b) com o cloreto de alquil alumínio a) em um solvente hidrocarboneto não-polar no qual o dito complexo de magnésio é solúvel para produzir uma solução (A)

- colocar em contato a solução (A) com o composto de titânio c) para produzir uma solução (B) e

- colocar em contato solução (B) com o suporte inorgânico para fornecer o dito pró-catalisador.

[0047] De preferência, o pró-catalisador utilizado de acordo com a invenção é preparado de acordo com a variante I.

[0048] O pró-catalisador utilizado de acordo com a invenção compreende componentes catalisadores a), b) e c).

[0049] O componente catalisador a) é um composto de alumínio da fórmula $\text{Al}(\text{alquil})_x\text{Cl}_{3-x}$ (I), em que alquila é um grupo

alquila de 1 a 12 átomos C, preferencialmente 1 a 8 átomos-C, mais preferencialmente 1 a 6 átomos-C e $0 \leq x \leq 3$, preferencialmente x é 1 ou 2. O grupo alquila pode ser linear, ramificado ou cíclico, ou uma mistura de tais grupos.

[0050] Os compostos de alumínio adequados são, por exemplo, cloreto dimetil de alumínio, cloreto de dietil alumínio, cloreto diisobutil de alumínio, dicloreto de etil alumínio, dicloreto metil de alumínio e trietilalumínio ou misturas dos mesmos.

[0051] De preferência, utilizados como componente catalisador a) são dicloretos de alquil alumínio, mais preferencialmente dicloreto de etil alumínio (EADC).

[0052] O complexo de magnésio b) de fórmula $Mg(OR^1)_{2-n}(R^2)_n$ (II) utilizado na síntese de pró-catalisador é totalmente solúvel em solventes hidrocarbonetos não-polares.

[0053] Na fórmula (II), cada R^1 e R^2 é independentemente um resíduo de hidrocarboneto C_{1-20} , por exemplo, um grupo C_{2-15} , preferencialmente grupo C_{3-10} , como grupo C_{4-8} , por exemplo, alquil, arila, aralquila ou alcarila linear, cíclica ou ramificada, adequadamente uma alquila linear ou ramificado, preferencialmente uma alquila ramificada, como 2-etil-1-hexil, ou etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, que pode opcionalmente ser substituída com halogênio e $0 \leq n < 2$.

[0054] O dito complexo de magnésio pode ser comercial disponível ou, preferencialmente, pode ser preparado ao reagir um composto dihidrocarbíl magnésio (por exemplo, dialquila) da fórmula $Mg(R^2)_2$ em que cada R^2 é independentemente como

definido acima com um álcool R^1OH , em que R^1 é como definido acima.

[0055] Os compostos iniciadores de dialquil magnésio incluem dibutil magnésio, butil etil magnésio ou butil octil magnésio. Mais preferencialmente butil octil magnésio (BOMAG) é utilizado.

[0056] Os álcoois adequados incluem octanol, hexanol, butanol, 2-etil-1-hexanol, 2-propil-pentanol e 2-metil-1-pentanol. Mais preferencialmente 2-etil-1-hexanol é utilizado.

[0057] A razão molar de dialquil magnésio/álcool é a partir de 1:1 a 1:4, preferencialmente a partir de 1:1,5 a 1:3,5, mais preferencialmente a partir de 1:1,7 to 1:2,0.

[0058] A reação do dialquil magnésio e o álcool pode ocorrer em qualquer temperatura, mas preferencialmente ocorre em uma baixa temperatura, por exemplo, 0 a 40 °C, especialmente em temperatura ambiente.

[0059] O componente c) é composto de titânio contendo cloro da fórmula $Cl_yTi(OR^3)_{4-y}$ (III), em que R^3 é um resíduo de hidrocarboneto C_{1-20} , preferencialmente um C_{2-10} e mais preferencialmente um resíduo de hidrocarboneto C_{2-8} . y é 1, 2, 3 ou 4, preferencialmente 3 ou 4 e mais preferencialmente 4.

[0060] Os compostos de titânio adequados incluem monocloreto de titânio, dicloreto de titânio, dicloreto de titânio, tricloreto de titânio e tetracloreto de titânio. De preferência tetracloreto de titânio é utilizado como componente c).

[0061] Em cada método de preparação, como descrito acima, os componentes a), b) e d) podem ser adicionado em razões molares

conhecidas na técnica. Em geral, no pró-catalisador sólido final, a razão molar de Mg:Ti pode ser, por exemplo, entre 10:1 a 1:10, preferencialmente 5:1 a 1:1. a razão molar de Ti:Al pode ser, por exemplo, entre 10:1 a 1:2, por exemplo 3:1 a 1:1.

[0062] O suporte inorgânico particulado (i) pode ser um suporte inorgânico óxido, como sílica, alumina, titânia, sílica-alumina e sílica-titânia. De preferência, o suporte é sílica.

[0063] A área de superfície, volume de poro e tamanho de partícula da sílica pode ser escolhida de acordo com os requisitos do processo específico de polimerização, no qual os catalisadores serão utilizados. De forma típica, as partículas de sílica que tem uma área de superfície na faixa a partir de cerca de 10 a cerca de 700 m²/g (método BET), volume de poro na faixa a partir de cerca de 0,1 to cerca de 6,0 cm³/g e tamanho médio de partícula na faixa a partir de cerca de 10 a cerca de 100 µm pode ser utilizado. Entretanto, acontece que as vantagens especiais podem ser obtidas se o suporte tiver um tamanho médio de partícula a partir de 15 a 30 µm, preferencialmente a partir de 18 a 25 µm. A sílica pode estar em forma granulada, aglomerada, defumada ou outra forma.

[0064] É preferido também que o material de suporte seja calcinado, ou seja tratado com calor sob ar e então com um gás não-reativo como nitrogênio. Este tratamento é preferencialmente realizado em uma temperatura acima de 100 °C, mais preferencialmente 200 °C ou maior, por exemplo 200 a 800 °C, particularmente cerca de 600 °C. O tratamento de calcinação é preferencialmente efetuado por diversas horas,

por exemplo 2 a 30 horas, mais preferencialmente cerca de 10 horas.

[0065] Exemplos de materiais de suporte adequados, que são comercialmente disponíveis, são, por exemplo, ES747JR, produzido e vendido por Ineos Silicas (antigamente Crossfield), e SP9-491, Sylopol 55SJ, produzido e vendido por Grace, etc.

[0066] Um pró-catalisador ainda mais preferido A) é obtido por um processo de acordo com a Variante I, como descrito em EP 0 688 794 ou EP 0 835 887, ao utilizar EADC como componente catalisador a), um complexo de magnésio b) preparado ao reagir BOMAG e 2-etil-1-hexanol, e tetracloreto de titânio como componente c), que são depositados em um suporte de sílica.

[0067] O segundo componente da composição catalisadora Ziegler-Natta é o cocatalisador halogenado alquil alumínio da fórmula (IV) $(C_1-C_4\text{-alquil})_m\text{-Al-X}_{3-m}$, em que X é cloro, bromo, iodo ou flúor e m é 1 ou 2.

[0068] Os grupos alquila C_1-C_4 podem ser lineares ou ramificados ou cíclicos, ou uma mistura de tais grupos.

[0069] X é preferencialmente cloro ou bromo, mais preferencialmente X é cloro.

[0070] Os cocatalisadores adequados são por exemplo cloreto dimetil de alumínio (DMAC), cloreto de dietil alumínio (DEAC), cloreto diisobutil de alumínio (DIBAC), dicloreto de etil alumínio (EADC), dicloreto metil de alumínio (MADC).

[0071] Os cocatalisadores preferidos de acordo com a invenção são EADC ou DEAC, que podem ser utilizados em combinação com

triethyl alumínio (TEAL) ou mais preferencialmente sozinho como um cocatalisador puro.

[0072] Se EADC ou DEAC são utilizados em combinação com TEAL a razão molar preferida para halogenado alquil alumínio:TEAL é a partir de 5:95 a 95:5, preferencialmente 10:90 a 90:10, mais preferencialmente 20:80 a 80:20, e ainda mais preferencialmente 50:50. Mais preferencialmente utilizados são EADC em combinação com TEAL (mistura 1:1) ou DEAC sozinho. Ainda mais preferencialmente utilizado é DEAC puro.

[0073] O cocatalisador é tipicamente utilizado em excesso ao metal de transição do composto de metal de transição. Por exemplo, a razão molar do alumínio no cocatalisador ao titânio no componente c) é a partir de 1 a 500 mol/mol, preferencialmente a partir de 2 a 100 mol/mol, mais preferencialmente a partir de 5 a 50 mol/mol e em particular a partir de 10 a 40 mol/mol.

[0074] A maneira de combinar o cocatalisador com o precursor não é crucial para a presente invenção. Logo, o cocatalisador pode ser combinado com o precursor seja fora do recipiente de reação antes da reação de polimerização ou este pode ser substancialmente introduzido no recipiente de reação simultaneamente com o precursor. Além disso em multi-, por exemplo, sistemas de reator duplo também é possível que o cocatalisador seja alimentado apenas ao segundo reator onde a copolimerização é realizada.

[0075] A composição catalisadora Ziegler-Natta utilizado de acordo com a presente invenção, que compreende um pró-catalisador especial A) e um halogenado de alquil alumínio

como cocatalisador B), mostra uma estabilidade aprimorada com relação ao tempo de polimerização comparado com composições catalisadoras Ziegler-Natta convencionais.

[0076] Devido a esta estabilidade aprimorada uma mudança dependente de tempo do comportamento da composição catalisadora durante a polimerização é evitada. A composição catalisadora Ziegler-Natta mostra quase nenhuma ou pouca "oscilação de tempo" na incorporação de comonômero e, portanto, fornece LLDPE altamente homogêneo.

[0077] O LLDPE de acordo com a invenção é um copolímero de etileno e um ou mais comonômeros de alfa olefina C₄-C₁₀.

[0078] As unidades de comonômero de alfa-olefina das resinas de LLDPE são selecionadas a partir de alfa-olefinas C₄- a C₁₀, como 1-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno e 1-deceno e quaisquer misturas dos mesmos. De preferência, o comonômero é 1-buteno e/ou 1-hexeno.

[0079] O teor de comonômero do LLDPE pode variar em amplas faixas dependendo nas propriedades de polímero desejadas. Um benefício da presente invenção é que devido à distribuição aprimorada de comonômero, teores de comonômero razoavelmente altos são possíveis sem afetar algumas outras propriedades, como SF CRYSTAF. Ou seja, a presente invenção realmente fornece possibilidades em produzir as propriedades sob medida. Logo, o teor de comonômero pode variar a partir de níveis baixos, como exemplo a partir de 1%, em peso até altas quantidades, como pelo menos até 16%, em peso ou acima. Em adição, polímero com ampla faixa de MFR pode ser produzido,

por exemplo a partir de MFR₂ a partir de 0,1 a 2000 g/10 min. para MFR₂₁ a partir de 0,01 a 100 g/10 min. (190°C, 2,16 e carga de 21 kg, respectivamente).

[0080] O teor de comonômero é determinado por FTIR.

[0081] A informação de peso molecular como Mw, Mn e PDI do LLDPE de acordo com a invenção é obtida a partir de GPC, dado que o perfil de ramificação de cadeia curta pela MWD é obtido a partir de GPC-FTIR.

[0082] O LLDPE de acordo com a invenção tem uma densidade, de acordo com ISO 1183, a partir de 900 a 925 kg/m³ e um peso molecular médio Mw determinado por GPC de pelo menos 200.000 g/mol, preferencialmente pelo menos 220.000 g/mol.

[0083] Em adição, um LLDPE unimodal de acordo com a invenção tem um PDI determinado por GPC, abaixo de 4, preferencialmente abaixo de 3,7 e mais preferencialmente abaixo de 3,5.

[0084] A densidade aparente de acordo com ASTM D1895-96 do LLDPE de acordo com a invenção é acima de 200 kg/m³, preferencialmente acima de 250 kg/m³, mais preferencialmente acima de 300 kg/m³ e ainda mais preferencialmente acima de 350 kg/m³.

[0085] A invenção se refere a LLDPE que tem, em adição à propriedades acima descritas, por Fracionamento de análise por cristalização (CRYSTAF) uma fração amorfa solúvel a uma temperatura abaixo 30 °C de no máximo 10%, em peso, preferencialmente no máximo 8%, em peso e uma fração cristalizante entre 60 a 75 °C de pelo menos 35%, em peso, preferencialmente pelo menos 40%, em peso.

[0086] Na técnica CRYSTAF, um polímero é inicialmente dissolvido em um solvente apropriado em uma temperatura aumentada, então a temperatura de solução é reduzida bem devagar resultando em cristalização gradual do polímero. A concentração do polímero remanescente em solução é continuamente monitorada. A figura correspondente fornece a taxa de precipitação de polímero, dW/dT , como uma função de temperatura de solução T .

[0087] Uma curva CRYSTAF pode ser dividida em diversas partes para interpretação mais fácil. De acordo com a presente invenção, a curva foi dividida em quatro partes:

a) fração amorfa: ou seja, o polímero que é solúvel em temperatura ambiente (abaixo de 30 °C); quanto menor a fração solúvel, melhor a CCD;

b) a fração de HD entre 75 e 90 °C;

c) uma fração entre 30 a 60 °C e

d) uma fração entre 60 e 75 °C; quanto maior esta parte, melhor a CCD.

[0088] Os LLDPEs de acordo com a invenção compreendem ainda, por análise de fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF), pelo menos 70%, em peso de um componente de polímero cristalizante que tem uma faixa de temperatura de eluição a partir de 60 °C a 94 °C e menos do que 10%, em peso de um componente de polímero cristalizante que tem uma faixa de temperatura de eluição a partir de 30 °C a 60 °C.

[0089] O TREF se vale da cristalização e processo de redissolução para separar polímeros que têm diferentes níveis de ramificação de cadeia curta.

[0090] Os perfis característicos de composição de comonômero para LLDPEs catalisados Ziegler-Natta são compostos de três frações. Primeiro, uma fração solúvel elui em temperaturas até 60 °C, que é altamente concentrada com comonômeros (= fração de densidade muito baixa). Segundo, uma fração linear de homopolímero (fração de alta densidade) com poucos e/ou nenhum comonômero elui acima de 94 °C. Terceiro, uma fração inserida, assim chamada de "ramificada", é produzida de moléculas de polímero de vários teores de comonômero cuja temperatura de eluição cobre a faixa a partir de 60 °C a 94 °C, que é a região característica para uma boa CCD.

[0091] Um perfil, avaliado por TREF, de um LLDPE de acordo com a invenção inicia em torno de 45 °C e termina em torno de 110 °C.

[0092] A invenção se refere a LLDPE que tem, em adição às propriedades acima descritas, por Cromatografia de Permeação em Gel acoplado instrumentos de espectroscopia infravermelha transformada de Fourier (GPC-FTIR), um perfil de ramificação de cadeia curta substancialmente constante pela distribuição de peso molecular (MWD).

[0093] Este perfil de ramificação de cadeia curta pela MWD também pode ser chamado de perfil de distribuição de teor de comonômero pela distribuição de peso molecular (MWD).

[0094] O perfil, avaliado por GPC-FTIR, dos LLDPEs de acordo com a invenção é substancialmente constante, respectivamente plano, significando uma distribuição "mais ou menos" constante de ramificações de cadeia curta por 1000 carbonos totais sobre a distribuição de peso molecular, ou seja cada fração de peso

molecular a partir da extremidade de baixo peso molecular à extremidade de alto peso molecular tem “mais ou menos” a mesma quantidade de ramificações de cadeia curta por 1000 carbonos totais.

[0095] Em outras palavras, o perfil de ramificação de cadeia curta substancialmente constante respectivamente plano pela distribuição de peso molecular (MWD), avaliado por GPC-FTIR, corresponde a uma diminuição de teor de comonômero, respectivamente ramificações de cadeia curta por 1000 carbonos totais como uma função de peso molecular de 1 a no máximo 25%, ou seja a redução de teor de comonômero, respectivamente ramificações de cadeia curta por 1000 carbonos totais ao longo da curva GPC-FTIR é menor do que 25%.

[0096] O método GPC-FTIR separa moléculas de polímero por seu tamanho e utiliza FTIR para medir os grupos metila médios por 1000 carbonos totais, refletindo o teor de comonômero ou teor de ramificação de cadeia curta dentro de uma estreita fatia da MWD da resina. Em geral, este método gera um perfil de ramificação de cadeia curta, respectivamente perfil de distribuição de comonômero pela MWD da resina.

[0097] As vantagens de GPC-FTIR são descritas em detalhe por P. DesLauriers (DesLauriers, P.J., Measuring compositional heterogeneity in polyolefins using size-exclusion chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy, In: Multiple Detection in Size-Exclusion Chromatography, American Chemical Society, págs. 210 a 229, 2005).

[0098] Os perfis de GPC-FTIR de LLDPE produzidos com catalisadores Ziegler-Natta (ZN) convencionais mostram

tipicamente uma clara diminuição de ramificações de cadeia curta por 1000 carbonos totais, respectivamente do teor de comonômero a partir de baixo peso molecular a alto peso molecular tal que um perfil descendente é fornecido.

[0099] Em contraste a isso, os perfis de GPC-FTIR de LLDPE de acordo com a invenção mostram um perfil mais plano respectivamente constante comparado ao estado da técnica de LLDPE catalisado ZN. Isto significa que há claramente uma diminuição menor a quase nenhuma das ramificações de cadeia curta por 1000 carbonos totais, respectivamente teor de comonômero a partir de baixo peso molecular a alto peso molecular.

[0100] Em uma modalidade adicional, o GPC-FTIR resulta em ramificações de cadeia curta ascendentes respectivamente perfil de distribuição de teor de comonômero pela MWD que representa incorporação reversa de comonômero, significando que as ramificações de cadeia curta por 1000 carbonos totais respectivamente o teor de comonômero do copolímero aumentam à medida que o peso molecular das cadeias de polímero aumenta.

[0101] O LLDPE de acordo com a invenção é preparado, como já citado acima, ao copolimerizar etileno e um ou mais comonômeros de alfa olefina C₄-C₁₀ na presença da composição catalisadora ZN especial acima descrita.

[0102] A copolimerização pode ser efetuada em um processo de polimerização de estágio único ou multiestágio, preferencialmente estágio duplo. Em tal processo de polimerização multiestágio, os reatores são preferencialmente

conectados em série tal que os produtos de um reator sejam utilizados como o material inicial no próximo reator.

[0103] As reações de polimerização utilizadas em cada estágio podem envolver homopolimerização convencional de etileno ou reações de copolimerização, por exemplo polimerizações de fase de gás, fase de lama, fase líquida, ao utilizar reatores convencionais, por exemplo reatores cíclicos, reatores de fase de gás, reatores de batelada, etc.

[0104] A polimerização pode ser realizada continuamente ou em batelada, preferencialmente a polimerização é realizada continuamente.

[0105] O copolímero de polietileno pode mostrar ainda distribuição de peso molecular unimodal, bimodal ou multimodal.

[0106] Os polímeros unimodais podem ser produzidos em uma polimerização de um estágio, embora mais de um estágio seja possível, mas então polímeros com aproximadamente o mesmo peso molecular são produzidos em cada estágio. Quaisquer tipos de polimerizações como listado acima é possível.

[0107] Os copolímeros de polietileno bimodais ou multimodais podem ser produzidos em processos duais ou multiestágio e multirreator que são conhecidos na técnica.

[0108] Diferentes combinações para produzir polímeros multimodais podem ser utilizadas, por exemplo processos fase gás-gás, fase lama-lama, fase lama-gás; polimerização de fase lama-gás sendo uma preferida.

[0109] Os polímeros multimodais com relação à distribuição de peso molecular (MWD) são produzidos em um processo

multiestágio, em que polímeros (componentes) de menor peso molecular e maior peso molecular são produzidos em diferentes etapas de polimerização, em qualquer ordem.

[0110] Se o componente de menor peso molecular é produzido no primeiro estágio e o componente de maior peso molecular logo sendo produzido na segunda etapa, isto é chamado de modo normal.

[0111] Do contrário, se o componente de menor peso molecular é produzido no segundo estágio e o componente de maior peso molecular logo sendo produzido na primeira etapa, isto é chamado de modo reverso.

[0112] De preferência, o processo de acordo com a invenção é realizado no modo normal.

[0113] Mais preferencialmente, a produção dos componentes de menor e maior peso molecular é realizada como uma combinação de polimerização de lama para o componente de menor peso molecular e polimerização de fase de gás para o componente de maior peso molecular.

[0114] Logo, o primeiro estágio é realizado na fase de lama e produz preferencialmente o componente de menor peso molecular. O segundo estágio pode ser realizado em uma fase de gás ou em uma fase de lama, mas é preferencialmente realizada na fase de gás. De preferência, o segundo estágio produz o componente de maior peso molecular. Em um preferido processo de polimerização, um estágio de fase de lama é seguido por um estágio de fase de gás.

[0115] Os estágios de lama e estágios de gás podem ser realizados ao utilizar quaisquer reatores convencionais

conhecidos na técnica. A polimerização de fase de lama pode, por exemplo, ser realizado em um reator de tanque continuamente agitado; um reator de tanque agitado operado em batelada ou um reator cíclico. De preferência, a polimerização de fase de lama é realizada em um reator cíclico. Em tais reatores, a lama é circulada com uma alta velocidade ao longo um tubo fechado ao utilizar uma bomba de circulação. Os reatores cíclicos são geralmente conhecidos na técnica e exemplos são fornecidos, por exemplo, em US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 e US-A-5391654.

[0116] O termo reator de fase de gás abrange qualquer reator de leito fluidizado mecanicamente misturado, reator de leito fluidizado rápido ou reator de leito sedimentado ou reatores de fase de gás que tem duas zonas separadas, por exemplo, um leito fluidizado combinado com uma zona de leito sedimentado. De preferência, o reator de fase de gás para a segunda etapa de polimerização é um reator de leito fluidizado.

[0117] De forma opcional, o processo de acordo com a invenção pode compreender uma ou duas etapas de polimerização adicionais.

[0118] Esta uma ou duas etapas de polimerização adicionais compreende preferencialmente etapas de polimerização de fase de gás.

[0119] O sistema de reator pode adicionalmente compreender outros reatores, por exemplo para pré-polimerização. A pré-polimerização pode ser utilizada, por exemplo, para fornecer o catalisador em uma forma particulada sólida ou para ativar o catalisador. Em uma pré-polimerização típica, o monômero (por

exemplo, etileno) é polimerizado com o sistema catalisador, como descrito anteriormente, para produzir, por exemplo, 0,1 a 1000 g de polímero por grama de catalisador. O polímero formado durante a pré-polimerização forma menos do que 10%, em peso, preferencialmente menos do que 7%, em peso, tipicamente menos do que 5%, em peso do peso total do polímero final. Ainda mais preferencialmente, apenas 2 a 3% do peso total do polímero são formados durante qualquer etapa de pré-polimerização. A pré-polimerização, portanto, não pretende representar um dos estágios dos processos de polimerização descritos acima.

[0120] Um processo multiestágio preferido para produzir (co)polímeros de etileno é um processo "cíclico-fase de gás", como desenvolvido por Borealis (conhecido como tecnologia BORSTAR®) descrito por exemplo em literatura de patente, como em EP 0 517 868, EP 0 887 379.

[0121] Para reatores de lama, o meio de polimerização tipicamente compreende etileno, opcionalmente um comonômero, um diluente e um sistema catalisador como descrita acima. O diluente utilizado geralmente será um hidrocarboneto alifático que tem um ponto de ebulição na faixa de - 70 a + 100 °C. Os diluentes preferidos incluem hidrocarbonetos como propano, n-butano ou isobutano, com propano como particularmente preferido. O hidrogênio também é preferencialmente alimentado no reator para funcionar como um regulador de peso molecular. Em uma polimerização típica de fase de lama, a temperatura está preferencialmente na faixa 40 a 110 °C, preferencialmente 60 a 100 °C e em particular 85 a 100 °C.

[0122] A pressão de reação é tipicamente de 1 a 15 MPa (10 a 150 bar), preferencialmente 1,5 a 10 MPa (15 a 100 bar).

[0123] Em alguns casos, pode ser preferido conduzir a polimerização em uma temperatura que é maior do que a temperatura crítica da mistura de fluido, constituindo a fase de reação e em uma pressão que é maior do que a pressão crítica da dita mistura de fluido. Tais condições de reação são amiúde referidas como "condições supercríticas". A frase "fluido supercrítico" é utilizado para denotar um fluido ou mistura de fluido em uma temperatura e pressão que excede a temperatura e pressão críticas do dito fluido ou mistura de fluido. Quando propano é utilizado como um diluente, um exemplo de uma temperatura de operação adequada é de 95 °C e pressão de 6 MPa (60 bar) ao empregar condições supercríticas.

[0124] A polimerização no primeiro reator (por exemplo, um reator cíclico) é tipicamente realizada por 10 a 300 minutos, preferencialmente 20 a 120 minutos e ainda mais preferencialmente 30 a 90 minutos.

[0125] Pelo menos parte dos componentes voláteis do meio de reação (por exemplo, hidrogênio) pode então ser removida. A corrente de produto é então exposta a um segundo estágio de polimerização.

[0126] A lama pode ser retirada do reator tanto contínua quanto intermitentemente. Uma maneira preferida de retirada intermitente é o uso de pernas de deposição em que a concentração de sólidos da lama é permitido a aumentar antes de retirar um lote da lama concentrada do reator. O uso de pernas de deposição é descrito, dentre outros, em US-A-

3374211, US-A-3242150 e EP-A-1310295. A retirada contínua é descrita, dentre outros, em EP-A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591460 e EP-A-1860125. A retirada contínua pode ser combinada com um método adequado de concentração, como descrito em EP-A-1860125 e EP-A-1591460.

[0127] A segunda polimerização é preferencialmente realizada ao utilizar o mesmo sistema catalisador como descrita acima no primeiro estágio (ou seja, nenhum catalisador puro é adicionado ao segundo estágio).

[0128] No segundo estágio de polimerização para produzir copolímero de polietileno bimodal preferencialmente o componente de alto peso molecular do copolímero de polietileno é produzido. O segundo estágio é preferencialmente realizado na fase de gás. O polímero produzido no segundo estágio é preferencialmente um copolímero.

[0129] Como reatores de fase de gás, preferencialmente reatores de fase de gás de leito fluidizado, reatores de fase de gás de leito fluidizado rápido ou reatores de fase de gás de leito sedimentado podem ser utilizados.

[0130] No processo de acordo com a invenção, preferencialmente reatores de fase de gás de leito fluidizado são utilizados para a segunda etapa de polimerização.

[0131] Para reatores de fase de gás utilizados de acordo com a invenção, a temperatura de reação utilizada geralmente será na faixa de 60 a 115 °C (por exemplo, 70 a 110 °C), a pressão de reator geralmente será na faixa de 1 a 3 MPa (10 a 30 bar), e o tempo de residência geralmente será de 0,5 a 8 horas. De

preferência, o tempo de residência no reator de fase de gás é de 1 a 4 horas, mais preferencialmente 1,5 a 3 horas.

[0132] O meio de polimerização no segundo estágio tipicamente compreende etileno, comonômeros (por exemplo 1-butenos, 1-hexenos, ou octenos), nitrogênio, propano e opcionalmente hidrogênio.

[0133] Se o processo de polimerização compreende uma ou duas etapas de polimerização adicionais, estas etapas são preferencialmente realizadas em reatores de fase de gás, como descrito acima. Qualquer combinação de reatores de fase de gás podem ser utilizados.

[0134] Por exemplo, o produto de polimerização da segunda etapa de polimerização, que ou é uma etapa de polimerização de leito fluidizado ou uma etapa de polimerização de leito fluidizado rápido, preferencialmente uma etapa de polimerização de leito fluidizado é transferida para um terceiro reator de polimerização, que é por exemplo um reator de polimerização de leito sedimentado. O produto da terceira etapa de polimerização é opcionalmente transferido para uma quarta etapa de reação, que utiliza por exemplo novamente um reator de polimerização de leito fluidizado. Do quarto reator de reação, o polímero é recuperado e enviado para processamento adicional.

[0135] O uso de dois ou três subsequentes reatores de polimerização de leito fluidizado é uma possibilidade adicional.

[0136] Em qualquer modalidade, é possível alimentar pró-catalisador adicional em qualquer uma das zonas de reação

respectivamente etapa de polimerização. Entretanto, é preferido que o pró-catalisador sólido seja introduzido apenas à etapa de pré-polimerização e que nenhum pró-catalisador sólido puro seja adicionado em qualquer zona de reação respectivamente etapa de polimerização. Logo, o pró-catalisador sólido que entra em uma etapa de polimerização vem apenas da(s) etapa(s) de polimerização anterior(es). Entretanto, cocatalisador adicional pode ser introduzido aos estágios de reação se necessário. Isto pode ser efetuado, por exemplo, para aumentar a atividade do catalisador ou para influenciar a isotacticidade do polímero.

[0137] Em geral, o montante de composição catalisadora utilizada depende da natureza da composição catalisadora, os tipos e condições de reator e as propriedades desejadas para o produto de polímero.

[0138] A taxa de fluidez e a densidade assim como o peso molecular dos copolímeros de etileno resultantes podem ser controlados independentemente por amplas faixas.

[0139] De acordo com a invenção, LLDPE altamente homogêneo com propriedades aprimoradas são fornecidos, que podem prontamente ser utilizados para uma grande variedade de aplicações como por exemplo filmes, tubos, revestimento por extrusão, cabos flexíveis e similares.

1. Definições e Métodos de Medição

Taxa de Fluidez

[0140] A taxa de fluidez (MFR) é determinada de acordo com ISO 1133 e é indicada em g/10 min. A MFR é uma indicação da fluidez, e logo a processabilidade, do polímero. Quanto maior

a taxa de fluidez, menor a viscosidade do polímero e o peso molecular. A MFR é determinada a 190 °C para polietileno. Pode ser determinado em diferentes cargas como 2,16 kg (MFR₂), 5 kg (MFR₅) ou 21,6 kg (MFR₂₁).

GPC: médias de peso molecular, distribuição de peso molecular, e índice de polidispersão (Mn, Mw, MWD, PDI)

[0141] As médias de peso molecular (Mw, Mn), distribuição de peso molecular (MWD) e sua amplitude, descrita pelo índice de polidispersão, $PDI = Mw/Mn$ (em que Mn é o número de peso molecular médio e Mw é o peso molecular médio) foram determinados por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) de acordo com ISO 16014-4:2003 e ASTM D 6474-99. Um instrumento Waters GPCV2000, equipado com detector de índice de refração diferencial e viscosímetro online foi utilizado com colunas de gel 2 x GMHXL-HT e 1x G7000HXL-HT TSK de Tosoh Bioscience e 1,2,4-triclorobenzeno (TCB, estabilizado com 250 mg/L 2,6-Di-terc butil-4-metil-fenol) como solvente a 140 °C e em uma taxa de fluidez constante de 1 mL/min. 209.5 µL de solução de amostra foram injetadas por análise. O conjunto de coluna foi calibrado ao utilizar calibração universal (de acordo com ISO 16014-2:2003) com pelo menos 15 padrões de poliestireno (PS) de MWD estreita na faixa de 1 kg/mol a 12.000 kg/mol. Constantes Mark Houwink para PS, PE e PP são utilizados segundo ASTM D 6474-99. Todas as amostras foram preparadas ao dissolver 0,5 a 4,0 mg de polímero em 4 mL (a 140 °C) de TCB estabilizado (mesmo como fase móvel) e mantendo por no máximo 3 horas em 160 °C máximos com leve agitação contínua antes de amostragem no instrumento de GPC.

GPC-FTIR: distribuição de peso molecular (MWD) e ramificação de cadeia curta (SCB)

[0142] A distribuição de peso molecular (MWD) foi determinada por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) de acordo com ISO 16014-4:2003 e ASTM D 6474-99. Um instrumento Waters GPC2000, equipado com célula fluida aquecida (a 140 °C) conectado por uma linha de transferência aquecida (a 140 °C) foi utilizada com 2 x Olexis e 1x Olexis Guard de Polymer Laboratories e 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) como solvente a 140 °C e em uma taxa de fluidez constante de 1 mL/min. A célula fluida aquecida é montada em uma placa de amostra localizada em um Perkin Elmer Spectrum 100 equipado com um detector de telureto de cádmio e mercúrio (MCT). O detector MCT é resfriado com nitrogênio líquido. Durante o exame cromatográfico uma série de espectros FTIR é coletado ao utilizar o software Perkin Elmer TimeBase V3.0. As configurações de espectrômetro foram 16 acumulações, faixa de varredura a partir de 3000 cm⁻¹ a 2700 cm⁻¹, resolução de 8 cm⁻¹. Um espectro de fundo tomado sob condições de exame GPC é subtraído a partir de cada espectro coletado durante o exame cromatográfico. 423,5 µL de solução de amostra foram injetados por análise. A configuração de coluna foi calibrada ao utilizar calibração universal (de acordo com ISO 16014-2:2003) com pelo menos 15 padrões de poliestireno (PS) de MWD estreita na faixa de 0,6 kg/mol a 6.000 kg/mol. Constantes Mark Houwink para PS, PE e PP são utilizadas segundo ASTM D 6474-99. Todas as amostras foram preparadas ao dissolver 4,0 a 8,0 mg de polímero em 4 mL (a 140 °C) de TCB estabilizado (estabilizado com 250 mg/L 2,6-Di terc butil-4-metil-fenol) e mantendo por

um máximo de 3 horas em 160 °C máximos com agitação continuamente leve antes de amostragem no instrumento de GPC. Os dados espectrais como gravado por software Perkin Elmer TimeBase 3.0 são importados para o software Polymer Laboratories Cirrus V3.1 e a avaliação de pesos moleculares e distribuição de peso molecular foi realizada com este software.

[0143] A avaliação de ramificação de cadeia curta foi realizada ao aplicar uma adição de modelo quimiométrico ao utilizar o FTIR de Polymer Laboratories no software para Cirrus. O modelo foi gerado como descrito em US 6.632.680 e P.J. DesLauriers, D.C. Rohlfing, E.T. Hsieh; Polymer 2002, 43, 159 a 170. A ramificação de cadeia curta foi determinada como ramificação metila por 1000 carbonos totais e foi corrigida por 2 metilas nos grupos de extremidade da cadeia por cadeia de polímero como descrito na referência mencionada acima.

Densidade foi determinada de acordo com ISO 1183 em espécies moldadas por compressão.

Densidade aparente foi determinada de acordo com ASTM D1895-96, método A, ao preencher um receptáculo com volume conhecido (100ml) com pó de polímero e medir o peso do polímero. A densidade aparente é calculada como kgPE/m³.

Método de determinação CRYSTAF:

[0144] A distribuição de composição química foi determinada por Fracionamento de análise por cristalização (CRYSTAF) analítica como descrito em B. Monrabal; *Crystallization analysis fractionation: A new technique for the analysis of branching distribution in polyolefins*; Journal of Applied

Polymer Science **1994**, 52 (4), 491 a 499 e Soares, J.B.P., *Fractionation*, In: Encyclopedia Of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, New York, págs. 75 a 131, Vol. 10, **2001**. A separação do polímero em CRYSTAF é de acordo com cristalinidade. Os perfis de CRYSTAF foram gerados ao utilizar um instrumento CRYSTAF-TREF 200+ fabricado por PolymerChar S.A. (Valencia, Espanha). O procedimento experimental foi como a seguir:

Na etapa de dissolução, a amostra de polímero foi dissolvida em 1,2,4-triclorobenzeno (TCB, estabilizado com 300 mg/L 2,6-Di terc butil-4-metil-fenol) em um dos recipientes em uma concentração de 0,1% p/v (peso por volume) a 160 °C por 90 minutos. A solução de amostra foi então rapidamente resfriada até 95 °C e mantida em 95 °C por 45 minutos para estabilização. A amostra de polímero foi cristalizada e precipitada no recipiente por uma redução vagarosa da temperatura até 30°C sob uma taxa de resfriamento constante (0,1°C/min). A concentração de polímeros remanescentes na solução foi determinada ao retirar 36 amostras durante todo o processo de cristalização em intervalos constantes de tempo ao utilizar sobrepressão de nitrogênio. A concentração do polímero sendo eluído foi medido com um detector infravermelho (medindo a absorção de C-H em comprimento de onda de 3,5 micrômetros) e gravada junto com a temperatura no forno recipiente como uma função de tempo. A concentração como obtida a partir das respostas de detector IR foi plotada como uma função da temperatura. A concentração inicial de polímero é designado como o valor 100% e um solvente puro (TCB) é definido como 0% (perfil CRYSTAF cumulativo). A curva

resultante foi interpolada e derivada para obter o perfil CRYSTAF (dw/dT). A fração solúvel foi calculada por extrapolação do perfil CRYSTAF cumulativo até 30 °C.

Método de determinação TREF:

[0145] O fracionamento das amostras de polímero foi alcançado ao utilizar Fracionamento por Eluição com Gradiente de Temperatura (TREF) analítico. Os perfis de TREF foram gerados ao utilizar um instrumento caseiro, que é similar a um desenho publicado (L. Wild, T. R. Ryle, D. C. Knobloch, I. R. Peat; J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1982, 20, 441).

[0146] A amostra foi dissolvida em 1,2,4-triclorobenzeno (TCB, 2 a 4 mg/mL, estabilizado com 250 mg/L 2,6-Di terc butil-4-metil-fenol) a 145 °C por 4 horas e 2,5 mL de solução de amostra foram injetadas na coluna (8 mm diâmetro interno, 15 cm de comprimento, preenchido com Chromosorb P 60/80) a 135 °C, e o último foi então resfriado até 20 °C a uma taxa de resfriamento constante de 4,08 °C/h. O polímero foi subsequentemente eluído a partir da coluna com 1,2,4-triclorobenzeno (estabilizado com 250 mg/L 2,6-Di terc butil-4-metil-fenol) em uma taxa de fluidez de 1 mL/min a 20 °C por um período de 10 min seguido por um aumento de temperatura a partir de 20 °C a 135 °C a uma taxa de aquecimento de 0,8 °C/min. O resultado durante a fase de aquecimento foi detectado com um detector infravermelho (Foxboro Miran 1A CVF) operando em um comprimento de onda de 3,46 μm e apresentado como um fractografia normalizado em área constante.

[0147] **Teor de comonômero** dos produtos obtidos foi medido de uma maneira conhecida baseada em espectroscopia infravermelha

de transformada de Fourier (FTIR) calibrado com ^{13}C -NMR, ao utilizar espectrômetro Nicolet Magna 550 IR junto com software Nicolet Omnic FTIR.

[0148] Os filmes que tem uma espessura de cerca de 220 a 250 μm foram moldados por compressão a partir das amostras. Filmes similares foram produzidos a partir de amostras de calibragem que têm um conhecido teor do comonômero. As espessuras foram medidas a partir de pelo menos cinco pontos do filme. Os filmes foram então esfregados com lixa para eliminar reflexões. Os filmes não foram tocados por mão nua para evitar contaminação. Para cada amostra e calibragem, amostra que pelo menos dois filmes foi preparado. Os filmes foram pressionados a partir de pelotas ao utilizar uma prensa de filme Graceby Specac a 150 $^{\circ}\text{C}$ ao utilizar 3 + 2 minutos de tempo de pré-aquecimento, 1 minuto de tempo de compressão e 4 a 5 minutos de tempo resfriamento. Para amostras de peso molecular muito alto o tempo de pré-aquecimento pode ser prolongado ou a temperatura aumentada.

[0149] O teor de comonômero foi determinado a partir da absorvância no número de onda de aproximadamente 1378 cm^{-1} . O comonômero utilizado nas amostras de calibragem foi o mesmo que o comonômero presente nas amostras. A análise foi realizada ao utilizar a resolução de 2 cm^{-1} , intervalo de número de onda a partir de 4000 a 400 cm^{-1} e o número de varreduras de 128. Pelo menos dois espectros foram processados a partir de cada filme.

[0150] O teor de comonômero foi determinado a partir do espectro a partir do faixa de número de onda a partir de 1430 a 1100 cm^{-1} . A absorvância é medida à medida que a altura do

pico ao selecionar a assim chamada linha base curta ou longa ou ambas. A linha base curta é desenhada em cerca de 1410 a 1320 cm^{-1} através dos pontos mínimos e a linha base longa cerca de entre 1410 e 1220 cm^{-1} . As calibrações precisam ser feitas especificamente para cada tipo de linha base. E também, o teor de comonômero da amostra desconhecida precisa estar dentro da faixa dos teores de comonômero das amostras de calibração.

Análise elemental dos catalisadores

[0151] A análise elemental dos catalisadores foi realizada ao tomar uma amostra sólida de massa, M, resfriando sobre gelo seco. As amostras foram diluídas até um volume conhecido, Vol, ao dissolver em ácido nítrico (HNO_3 , 65%, 5% de Vol) e água recém-deionizada (DI) (95% de Vol), as amostras foram deixadas para estabilizar por duas horas. A análise foi realizada em temperatura ambiente ao utilizar uma Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES) em Thermo Elemental IRIS Advantage XUV que foi calibrado imediatamente antes de análise ao utilizar uma solução vazia (uma solução de 5% de HNO_3 em água DI), um padrão baixo (10 ppm de Al em uma solução de 5% HNO_3 de em água DI, um padrão alto (100 ppm de Mg, 50 ppm de Al, 50 ppm de Ti em uma solução de 5% de HNO_3 em água DI) e um amostra de controle de qualidade (50 ppm de Mg, 20 ppm de Al, 20 ppm de Ti e em uma solução de 5% de HNO_3 em água DI).

[0152] O teor de alumínio foi monitorado pela linha 167.081 nm, quando a concentração Al na amostra de ICP foi entre 0 a 10 ppm e pela linha 396.152 nm para concentrações de Al entre 10 a 100 ppm. A concentração de magnésio foi monitorada pela linha 285.213 nm e o teor de titânio pela linha 323.452 nm.

[0153] Os valores relatados, exigidos para estar entre 0 e 100, ou diluição adicional é exigida, são uma média de três alíquotas sucessivas tomadas a partir da mesma amostra e são relatadas de volta ao catalisador original ao utilizar a equação 1.

$$C = (R \times Vol)/M \quad \text{Equação 1}$$

Em que: C é a concentração em ppm, relatada para % de teor por um fator de 10.000, R é o valor relatado a partir da ICP-AES, Vol é o volume total de diluição em ml, M é a massa original da amostra em g.

[0154] Se a diluição foi exigida, então isto também precisa ser levado em conta pela multiplicação de C pelo fator de diluição.

2. Preparação do Catalisador

a) Preparação de complexo Mg

[0155] 87 kg de tolueno foi adicionado em um reator de propósito múltiplo. Então 45,5 kg de Bomag A (20% de solução em heptano) foram adicionados ao reator. 161 kg 99,8% 2-etil-1-hexanol (2-EHA) foram então introduzidos no reator a uma taxa de fluidez de 24 a 40 kg/h. 2-EHA havia sido seco com peneiras moleculares. A temperatura de reação foi mantida abaixo de 38 °C. A solução foi misturada por 30 minutos e resfriada até temperatura ambiente.

[0156] A razão molar entre BOMAG-A e 2-etil-1-hexanol foi de 1:1.83.

b) Preparação de componente catalisador sólido:

[0157] 275 kg de sílica (ES747JR de Crossfield, que tem tamanho médio de partícula de 20 μm) ativado a 600 °C em nitrogênio foram carregados em um reator de preparação de catalisador. Então 411 kg 20% EADC (2,0 mmol/g sílica) diluídos em 555 litros de pentano foram adicionados ao reator em temperatura ambiente durante uma hora. A temperatura foi então aumentada até 35 °C enquanto se mexia a sílica tratada por uma hora. A sílica foi seca a 50 °C por 8,5 horas. Então 655 kg do complexo preparado como descrito acima (2 mmol Mg/g sílica) foram adicionados a 23 °C durante dez minutos. 86 kg de pentano foram adicionados ao reator a 22 °C durante dez minutos. A lama foi agitada por 8 horas a 50 °C. E finalmente, 52 kg de TiCl_4 foram adicionados durante 0,5 hora a 45 °C. A lama foi agitada a 40 °C por cinco horas. O catalisador foi então seco ao purgar com nitrogênio.

[0158] A composição catalisadora foi: 3,1%, em peso de Al, 2,3%, em peso de Mg, 2,3%, em peso de Ti e 14,1%, em peso de Cl.

3. Copolimerização de etileno e 1-buteno

[0159] As polimerizações foram realizadas em reator de autoclave de ao inoxidável de 3 l equipado com um agitador e alimentação contínua de etileno.

[0160] 1800 ml de i-butano foram adicionados ao reator em temperatura ambiente como meio de reação. A temperatura foi então aumentada para 85 °C. O pró-catalisador e o cocatalisador foram alimentados no reator por meio de dois recipientes de alimentação que foram conectados em linha à tampa do reator. Cerca de 75 a 100 mg do pró-catalisador foi

adicionado ao recipiente de alimentação superior junto com 10 ml (6,3 g, 87 mmol) de pentano. Uma quantidade apropriada do cocatalisador, ou seja TEAL, 1:1 de mistura de TEAL/EADC ou DEAC foi adicionada ao recipiente de alimentação inferior. Uma razão molar de Al/Ti de 15 foi utilizada na copolimerização com TEA e com o cocatalisador misturada e cerca de 30 com o cocatalisador DEAC. O cocatalisador foi primeiro inserido no reator e o pró-catalisador foi introduzido em seguida ao pressurizar o recipiente de alimentação superior até 30 MPa (30 bar) com N₂ e em seguida deixando a sobrepressão empurrar o catalisador para ao reator. Esta manobra foi realizada três vezes. Dois recipientes de alimentação adicionais foram conectados em série entre a tampa do reator e a linha de alimentação de monômero de etileno. 150 ml (89,3 g, 1,59 mol) de comonômero de buteno (C₄'') foram introduzidos no recipiente de alimentação inferior. 0,2 MPa (2 bar) de H₂ pressão foi adicionado ao recipiente de alimentação superior de 500 ml (44,6 mmol). A polimerização foi iniciada ao abrir a linha de alimentação de monômero e com isso introduzindo ambos o comonômero e o H₂ junto com o monômero de etileno. A pressão parcial de etileno adicionado foi variada em razão da quantidade de hidrogênio adicionada. Uma pressão de cerca de 1,25 MPa (22,5 bar) foi mantida pela alimentação de etileno por todo o polimerização de teste. A copolimerização foi realizada a 85 °C. A copolimerização foi continuada por 15, 30 respectivamente 37, 60 ou 90 ou mesmo 165 minutos. A polimerização foi interrompida ao ventilar o monômero e o iso-butano.

4. Resultados de Polimerização e Análise de Polímero

[0161] MFR e densidade aparente foram medidas a partir dos copolímeros. Mw, Mn e PDI foram medidos pelo GPC e % de C₄'' no copolímero foi medida por FTIR como descrito acima. A fração solúvel foi medida com CRYSTAF. Em adição, a densidade foi medida a partir de todos os copolímeros ao utilizar métodos conhecidos. A distribuição de comonômero foi descrita por fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF). O GPC-FTIR foi utilizado para avaliar o perfil de distribuição de ramificação de cadeia curta.

[0162] A Tabela 1 mostra os resultados de copolimerização de buteno com o pró-catalisador preparado como descrito nos pontos 2a) e 2b) em uma série de teste de tempo com TEAL ou um mistura 1:1 de TEAL/EADC como cocatalisador.

Tabela 1:

Tempo	15 mins	37 mins	60 mins	15 mins	30 mins	60 mins	90 mins
Cocatalisador	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL/ EADC	TEAL/ EADC	TEAL/ EADC	TEAL/ EADC
MFR (21)	101,7	46,1	28,8	2,6	2	4,6	2,4
BD, kg/m ³	Gru- dento	Gru- dento	Gru- dento	260	345	390	390
Teor de C ₄ '', % em peso	9	6,7	6,5	6,6	5,6	5,2	4,8
GPC Mw	93000	111000	127000	229000	246000	191000	223000
GPC Mn	20900	29200	32800	67500	75400	56600	69300
PDI	4,5	3,8	3,9	3,4	3,3	3,4	3,2
Densidade	916,8	921,5	922,4	915,7	916,1	918,7	918

kg/m ³							
CRYSTAF	ver Figura 5a	--	ver Figura 5b	--	--	--	--

[0163] Os resultados da Tabela 1 mostram que um Mw e Mn substancialmente maior poderia ser alcançado ao utilizar o cocatalisador TEA/EADC misturado comparado a utilizar o cocatalisador TEA sozinho. O Mw dobrou, a partir de 110 000 g/mol a cerca de 220 000 g/mol. Os resultados de MFR confirmaram a mudança em Mw à medida que os valores de MFR foram cerca de dez vezes maiores ao utilizar o cocatalisador TEA comparado a utilizar o cocatalisador TEA/EADC misturado. Em adição, quase não houve mudança nos valores de Mw e Mn em relação ao tempo ao utilizar o cocatalisador TEA/EADC misturado.

[0164] Todos os copolímeros produzidos com o cocatalisador TEA eram grudentos, tão grudentos que as medições de densidade aparente se tornaram incertas. Ao contrário, nenhum dos copolímeros produzidos seja com o cocatalisador TEA/EADC misturado ou com o cocatalisador DEAC eram grudentos. Estes polímeros mostraram uma densidade aparente muito boa de 390 kg/m³.

Caracterização por curvas TREF

[0165] As curvas TREF dos copolímeros de buteno produzidos com o pró-catalisador e o cocatalisador TEA/EADC misturado foram comparados às curvas TREF do copolímero alcançado com TEAL

como cocatalisador ao integrar as áreas de eluição de acordo com temperatura de eluição (Tabela 2).

Tabela 2:

Tempo de polimerização (minutos)	Cocatalisador	Fração 30 a 60 °C [% em peso]	Fração 60 a 94 °C [% em peso]	Fração >94 °C [% em peso]	%, em peso de buteno
15	TEAL	17	68,6	14,4	9,0
37	TEAL	18,1	63,5	18,4	6,7
60	TEAL	10	66	24	6,5
15	TEAL/EADC	9,9	76,3	13,8	6,6
30	TEAL/EADC	1,9	77,5	20,6	5,6
60	TEAL/EADC	7,4	72,7	19,8	5,2
90	TEAL/EADC	4,5	76,8	18,7	4,8

[0166] Os resultados medidos mostram claramente que houve uma diminuição na fração de comonômero de cadeia curta (fração de densidade muito baixa) eluída entre 30 e 60 °C e um aumento correspondente na fração de comonômero eluída entre 60 e 94 °C que é a região característica for uma boa CCD quando o cocatalisador misturado foi utilizado.

[0167] A Figura 1 mostra as curvas TREF do copolímero produzido após 37 minutos com TEAL como cocatalisador comparado com o copolímero produzido após 30 minutos com TEAL/EADC como cocatalisador. A curva TREF dos copolímeros

produzidos com o cocatalisador misturado mostra menos material da fração rica em comonômero de cadeia curta à esquerda nas curves, e uma fração maior de copolímero no centro das curvas TREF comparado ao material produzido com TEAL.

Incorporação de comonômero e densidade

[0168] Os resultados na Tabela 1 mostram que houve apenas uma leve diminuição na incorporação de comonômero por tempo ao utilizar o cocatalisador misturado, ou seja, a partir de 6,6% reduzindo até 4,8% em 90 minutos, e um aumento correspondente em densidade a partir de 915,7 kg/m³ a 918 kg/m³. Isto é, um aumento em densidade de 2,3 kg/m³. As mudanças correspondentes ao utilizar o cocatalisador TEA foram a partir de 9% reduzindo até 6,5% em 60 minutos, e um aumento correspondente em densidade a partir de 916,8 kg/m³ a 922,4 kg/m³. Isto é, um aumento em densidade de 5,6 kg/m³. Os resultados mostram com isso, que houve uma oscilação de densidade por tempo ao utilizar o cocatalisador TEA que é mais de duas vezes mais rápido do que utilizar um cocatalisador misturado.

[0169] Na Tabela 3, os resultados a partir das copolimerizações com DEAC como cocatalisador são mostrados.

Tabela 3:

Cocatalisador DEAC				
Tempo de polimerização	15 minutos	60 minutos	90 minutos	180 minutos
MFR (21)	2,3	2,3	2,8	2,4
BD, kg/m ³	310	435	445	475

1-butenos, teor, %, em peso	6,4	5,1	5	4,7
GPC Mw	235 000	226 000	222 000	224 000
GPC Mn	70 500	72 200	68 100	72 200
PDI	3,3	3,1	3,1	3,1
Densidade, kg/m ³	916,1	917,6	917,4	919,3
CRYSTAF	ver Figura 5c	ver Figura 5d		ver Figura 5e

[0170] Os resultados de Mw e Mn a partir dos copolímeros produzidos com o cocatalisador DEAC mostrados na Tabela 3 estão em total acordo com os resultados alcançados com o cocatalisador misturado TEA/EADC. Mw e Mn foram aproximadamente duas vezes maiores comparado com os valores alcançados a partir de co-polímeros criados com o cocatalisador TEA. Nenhuma "oscilação de tempo" em Mw nem em Mn pode ser vista. O PDI foi estreita, sendo entre 3,3 e 3,2 com uma leve tendência de diminuição por tempo.

Incorporação de comonômero e densidade

[0171] Os resultados de incorporação de comonômero a partir dos copolímeros produzidos com o cocatalisador DEAC mostrado na Tabela 3 estão em total acordo com os resultados alcançados com o cocatalisador misturado TEA/EADC. Ambas as séries de resultados iniciaram em cerca de 6,5% em uma rodada de 15

minutos e mostraram uma leve diminuição por tempo tal que em uma rodada de 90 minutos cerca de 5% de comonômero é ainda incorporado.

Tabela 4: Resultados TREF com cocatalisador DEAC

Tempo de polimerização (minutos)	Fração 20 a 60 °C [% em peso]	Fração 60 a 94 °C [% em peso]	Fração >94 °C [% em peso]	%, em peso de Buteno
15	9,6	72	18,4	6,4
60	4,5	75,1	20,4	5,1
90	4,7	74,9	20,4	5,0

[0172] A Figura 2 mostra a distribuição de comonômero medida por TREF para a copolimerização de buteno e etileno com DEAC como cocatalisador após 90 minutos.

[0173] Com CRYSTAF, a fase de polímero amorfo também foi medida. Pode-se ver que incorporação de comonômero DEAC aprimorado à fração a 60 a 75 °C pela qual a quantidade foi um tanto constante durante a polimerização. Quando a fase amorfa (<30°C) é estudada, pode-se ver que sua quantidade foi claramente menor comparado a TEA em todos os momentos de polimerização.

Tabela 5: Resultados CRYSTAF com TEA e DEAC como cocatalisadores

	Fração (amorfa)	Fração 30 a 60 °C	Fração 60 a 75 °C	Fração 75 a 90 °C
--	-----------------	-------------------	-------------------	-------------------

	<30 °C [% , em peso]	[% , em peso]	[% , em peso]	[% , em peso]
DEAC 180 minutos	2,5	15	40,5	42
DEAC 60 minutos	5	15	45	35
DEAC 15 minutos	7,5	17,5	42,5	32,5
TEA 60 minutos	12	18	27,5	42,5
TEA 15 minutos	17,5	27,5	30	25

[0174] Na Figura 3a e 3b, os resultados de GPC-FTIR para a copolimerização de buteno e etileno com TEA ou DEAC como cocatalisador após 15 minutos são mostrados.

[0175] A partir destes resultados de GPC-FTIR pode ser claramente visto que quando TEA foi utilizado como um cocatalisador (3a) as ramificações de cadeia curta/1000 carbonos totais variam a partir de 30 até 15 ramificações de cadeia curta/1000 carbonos (diminuição de 50%) indicando distribuição de composição de comonômero bastante não homogênea como uma função de peso molecular. A maior parte do comonômero tendeu para a parte de baixo peso molecular, que não é favorável em muitas aplicações de polímero. A situação mudou drasticamente quando DEAC (3b) foi utilizado como um

cocatalisador. As ramificações de cadeia curta/1000 carbonos totais variam APENAS a partir de 18 até 14 ramificações de cadeia curta/1000 carbonos totais (diminuição de 22%) indicando distribuição de composição de comonômero muito homogênea como uma função de peso molecular.

[0176] Na Figura 4a e 4b, os resultados de GPC-FTIR para a copolimerização de buteno e etileno com TEA ou DEAC como cocatalisador após 60 minutos são mostrados.

[0177] Após polimerização de 60 minutos, ainda havia clara diminuição em incorporação de comonômero como uma função de peso molecular com TEA. Quando DEAC foi utilizado, a incorporação de comonômero pareceu muito estável indicando teor muito similar de comonômero nas frações de todos os pesos moleculares.

[0178] Nas Figuras 5a, 5b, 5c e 5d, os resultados CRYSTAF para polímeros conseguidos a partir da copolimerização de butano e etileno com TEA e DEAC como cocatalisadores são mostrados. Ao utilizar CRYSTAF, a fase amorfa e a fase cristalina do polímero pode ser estudada. A quantidade de fase amorfa pode ser vista no início da curva como uma barra indicando a quantidade de polímero amorfo (= não-cristalino) que é muito solúvel e muito amíúde contém quantidades muito altas de comonômero. Comparando a Figura 5a (= cocatalisador TEA) e 5c (= cocatalisador DEAC) na polimerização de 15 minutos, pode ser claramente visto, que a quantidade de fração de polímero amorfo foi consideravelmente menor quando DEAC foi utilizado. Em adição, pode ser visto que a quantidade de fração de polímero saindo a 60 a 75 °C foi claramente maior em caso de DEAC indicando também distribuição aprimorada de composição de

comonômero. Tendências similares podem ser vistas também em 60 minutos polimerização quando as curvas das Figuras 5b (TEA) e 5d (DEAC) são comparadas. Pode ser visto de novo que a quantidade de fração de polímero amorfo foi reduzido ainda mais com DEAC comparado ao teste correspondente com TEA. Em adição, distribuição aprimorada de composição de comonômero similar (= mais estreita) e fração relativamente menor de fração de polímero de maior cristalinidade com DEAC pode ser vista.

REIVINDICAÇÕES

1. Polietileno linear de baixa densidade catalisado por Ziegler-Natta, **caracterizado** pelo fato de que satisfaz as seguintes condições:

(a) densidade, de acordo com a norma ISO 1183, de 900 a 925 kg/m³,

(b) conteúdo de co-monômero C₄-C₁₀, determinado por espectroscopia infravermelha de transformada de Fourier, de 1 a 16% em peso,

(c) um peso molecular médio Mw, determinado por cromatografia de permeação em gel, de pelo menos 200.000 g/mol,

(d) em que o polietileno linear de baixa densidade compreende, por Análise de Cristalização Fracionada (CRYSTAF), uma fração amorfa solúvel em uma temperatura abaixo de 30°C de no máximo 10% em peso e uma fração cristalizante entre 60 a 75°C de pelo menos 35% em peso e

(e) por análise de fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF), pelo menos 70% em peso de um componente de polímero cristalizante tendo uma faixa de temperatura de eluição de 60°C a 94°C e menos que 10% em peso de um componente de polímero cristalizante tendo uma faixa de temperatura de eluição de 30°C a 60°C e,

(f) por cromatografia de permeação em gel junto com instrumentos de espectroscopia infravermelha de transformada de Fourier (GPC-FTIR), uma distribuição constante de ramificações curtas por 1000 átomos de carbono do total ao longo da distribuição do peso molecular (MWD).

2. Polietileno de baixa densidade catalisado por Ziegler-Natta, **caracterizado** pelo fato de que satisfaz as seguintes condições:

(a) densidade, de acordo com a norma ISO 1183, de 900 a 925 kg/m³,

(b) conteúdo de co-monômero C₄-C₁₀, determinado por espectroscopia infravermelha de transformada de Fourier, de 1 a 16% em peso,

(c) um peso molecular médio Mw, determinado por cromatografia de permeação em gel, de pelo menos 200.000 g/mol,

(d) em que o polietileno linear de baixa densidade compreende, por Análise de Cristalização Fracionada (CRYSTAF), uma fração amorfa solúvel em uma temperatura abaixo de 30°C de no máximo 10% em peso e uma fração cristalizante entre 60 a 75°C de pelo menos 35% em peso e

(e) por análise de fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF), pelo menos 70% em peso de um

componente de polímero cristalizante tendo uma faixa de temperatura de eluição de 60°C a 94°C e menos que 10% em peso de um componente de polímero cristalizante tendo uma faixa de temperatura de eluição de 30°C a 60°C e,

(f) por cromatografia de permeação em gel junto com instrumentos de espectroscopia infravermelha de transformada de Fourier (GPC-FTIR), um perfil de ramificação curto reverso através da distribuição do peso molecular (MWD), em que a quantidade de ramificações de cadeia curta por 1000 átomos de carbono totais do copolímero aumenta conforme o peso molecular das cadeias poliméricas aumenta.

3. Polietileno linear de baixa densidade de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que o polietileno linear de baixa densidade tem uma densidade aparente de acordo com a norma ASTM D1895-96, método A, acima 200 kg/m³.

4. Polietileno linear de baixa densidade de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o polietileno linear de baixa densidade tem um índice de polidispersão PDI, determinado por GPC, abaixo de 4.

5. Polietileno linear de baixa densidade de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 3 e 4, **caracterizado** pelo fato de que o perfil de ramificação de cadeia curta constante ao longo da distribuição de peso molecular (MWD),

avaliada por GPC-FTIR, corresponde a uma diminuição de ramificações de cadeia curta por 1000 átomos de carbono da cadeia principal como uma função do peso molecular de 1 para no máximo 25%.

6. Polietileno linear de baixa densidade de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que é preparado ao co-polimerizar etileno e um ou mais co-monômeros C_4-C_{10} na presença de uma composição catalítica de Ziegler-Natta compreendendo:

(A) um procatalisador, o qual compreende:

(a) um composto AI tendo a fórmula $Al(alquila)_xCl_{3-x}$ (I), onde alquila é um grupo alquila com 1 a 12 átomos de carbono e $0 \leq x \leq 3$,

(b) um composto de magnésio hidrocarbilóxi de fórmula $Mg(OR^1)_{2-n}(R^2)_n$ (II), em que cada R^1 e R^2 é independentemente um resíduo de hidrocarboneto C_{1-20} que pode ser substituído com halogênio e $0 \leq n < 2$ e

(c) um composto de titânio contendo cloro de fórmula $Cl_yTi(OR^3)_{4-y}$ (III), em que R^3 é um resíduo de hidrocarboneto C_{2-20} e y é 1, 2, 3 ou 4,

compostos (a), (b) e (c) sendo suportados em um carreador inorgânico particulado e

B) um co-catalisador alquil alumínio halogenado de fórmula (IV) $(C_1-C_4\text{-alquila})_m\text{-Al-X}_{3-m}$, em que X é cloro, bromo, iodo ou flúor e m é 1 ou 2,

o LLDPE mostrando, por GPC-FTIR uma distribuição constante ou reversa de ramificações de cadeia curta por 1000 átomos de carbono totais ao longo da distribuição do peso molecular (MWD) comparado com LLDPE produzido sem o uso de um co-catalisador halogenado.

7. Polietileno linear de baixa densidade, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de que o co-catalisador alquil alumínio halogenado da fórmula (IV) é selecionado do grupo consistindo de cloreto de dimetil alumínio, cloreto de dietil alumínio, cloreto de diisobutil alumínio, dicloreto de etil alumínio e dicloreto de metil alumínio.

8. Polietileno linear de baixa densidade, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que dicloreto de etil alumínio ou cloreto de dietil alumínio são usados sozinhos como co-catalisadores ou em combinação com trietil alumínio em uma razão molar para alquil alumínio halogenado TEAL variando de 10:90 a 90:10.

9. Polietileno linear de baixa densidade de acordo com qualquer uma das reivindicações de 6 a 8, **caracterizado** pelo fato de que o procatalisador é obtenível por

- contato do dito suporte inorgânico com cloreto de alquil alumínio a) para render um primeiro produto de reação,

- contato do dito primeiro produto de reação com o complexo de magnésio b) para render um segundo produto de reação e

- contato do dito segundo produto de reação com o composto de titânio c) para render o dito procatalisador.

10. Polietileno linear de baixa densidade de acordo com qualquer uma das reivindicações de 6 a 8, **caracterizado** pelo fato de que o procatalisador é obtenível por

- reação do complexo de magnésio b) com o cloreto de alquil alumínio a) em um solvente de hidrocarboneto não-polar em que o dito complexo de magnésio é solúvel para produzir uma solução (A)

- contato da dita solução (A) com o composto de titânio c) para produzir uma solução (B) e

- contato da dita solução (B) com o dito suporte inorgânico para render o dito procatalisador.

11. Polietileno linear de baixa densidade, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 6 a 10, **caracterizado** pelo fato de que o pro-catalisador é composto de dicloreto de etil alumínio como componente catalisador a), um complexo de

magnésio b) preparado ao reagir butil-octil-magnésio e 2-etil-1-hexanol, e tetracloreto de titânio como componente c), que são depositados em um suporte de sílica.

FIGURA 1

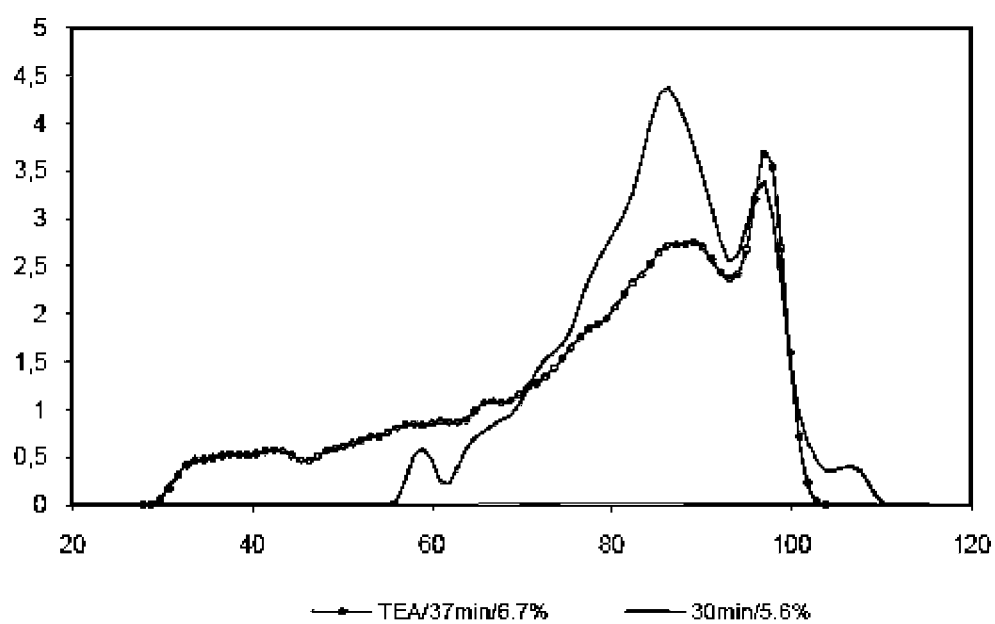


FIGURA 2

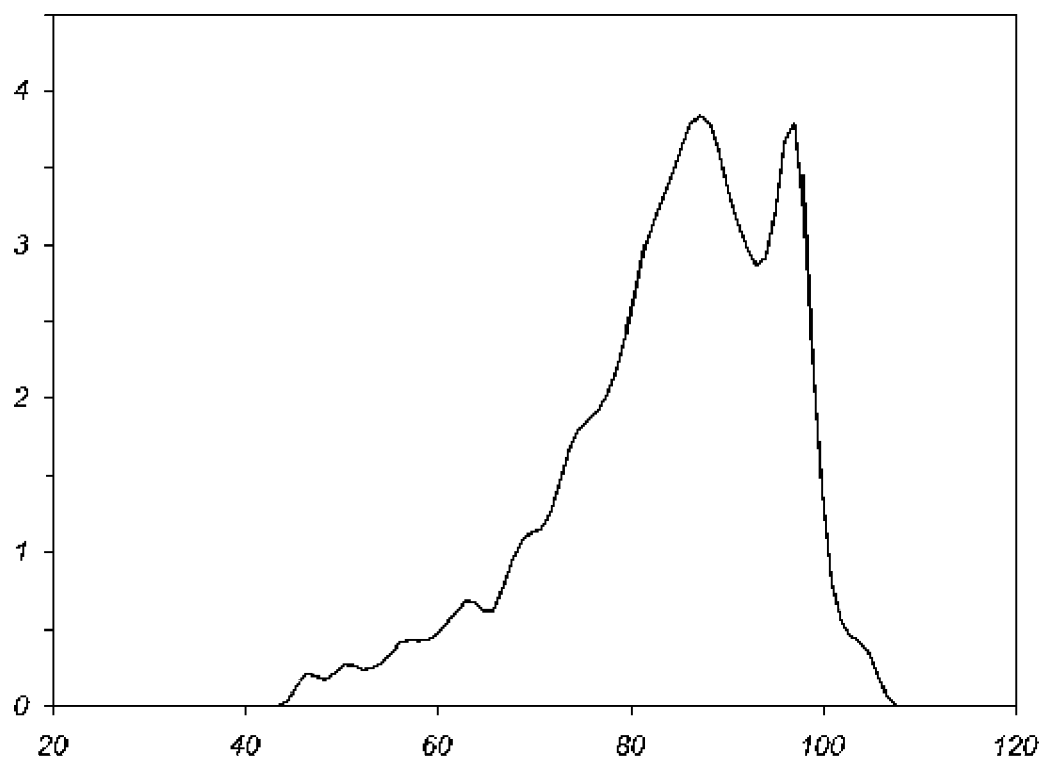


FIGURA 3A

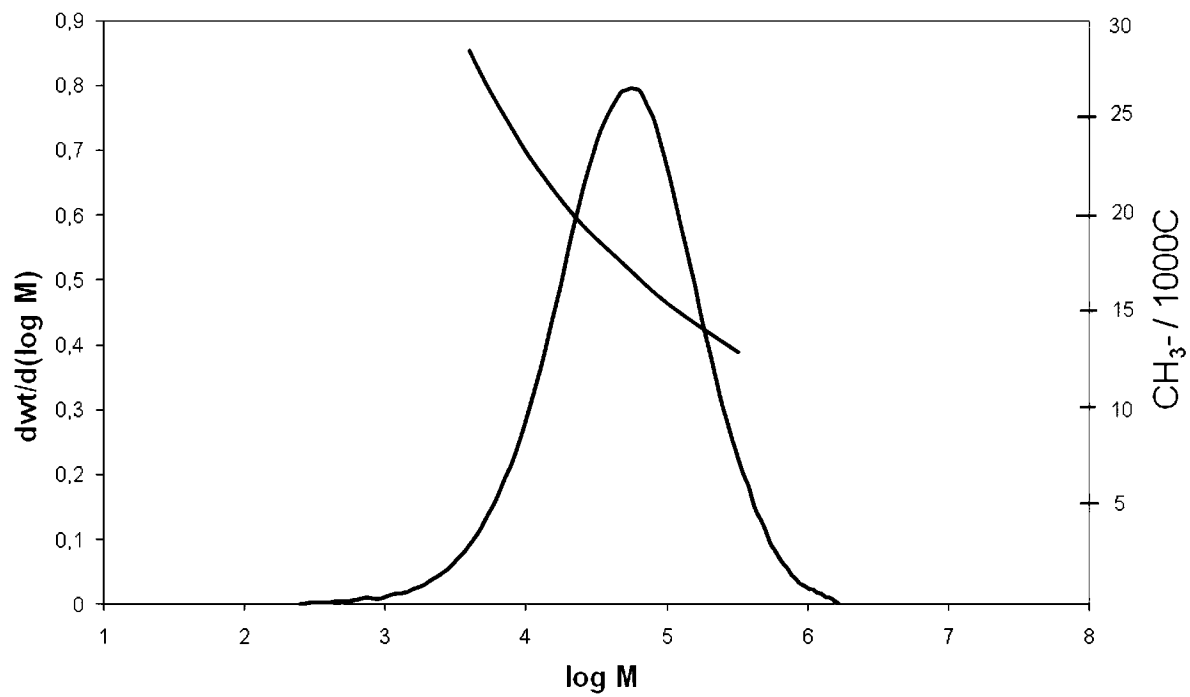


FIGURA 3B

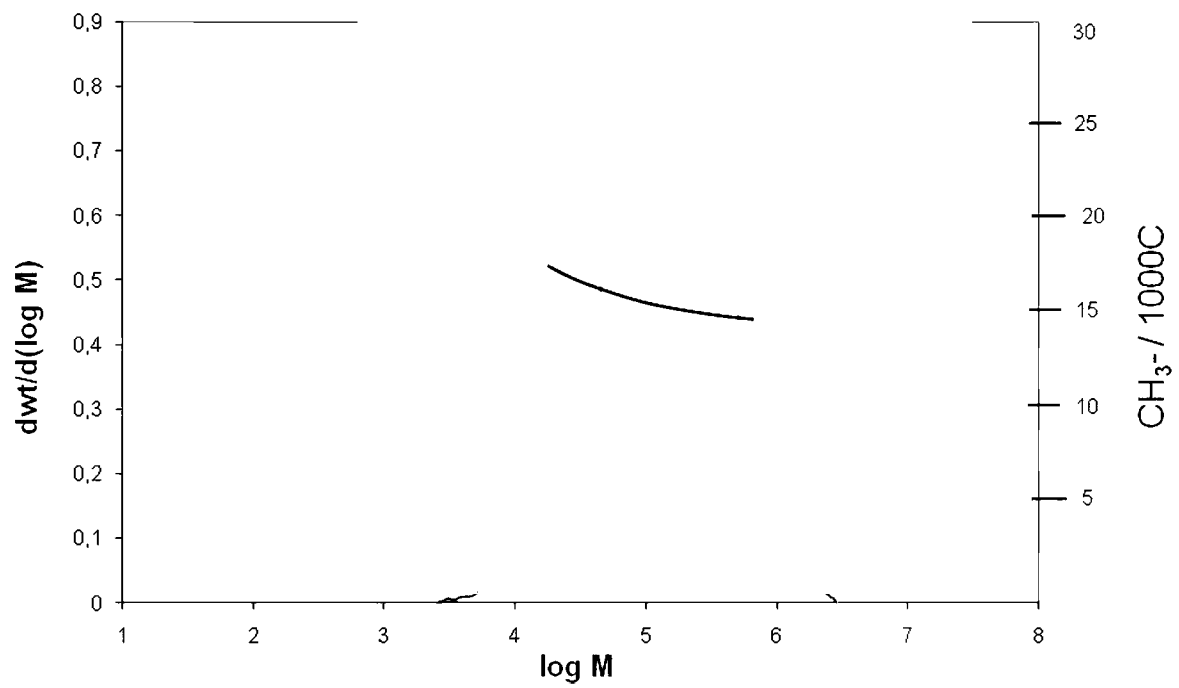


FIGURA 4A

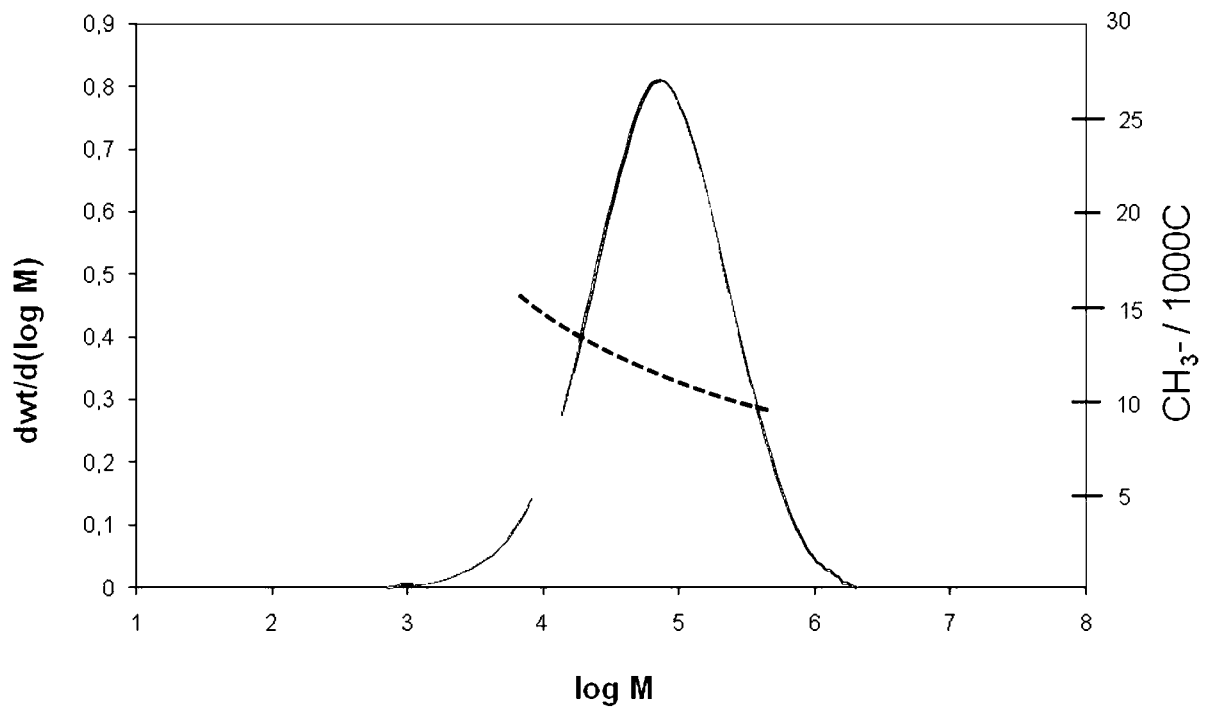


FIGURA 4B

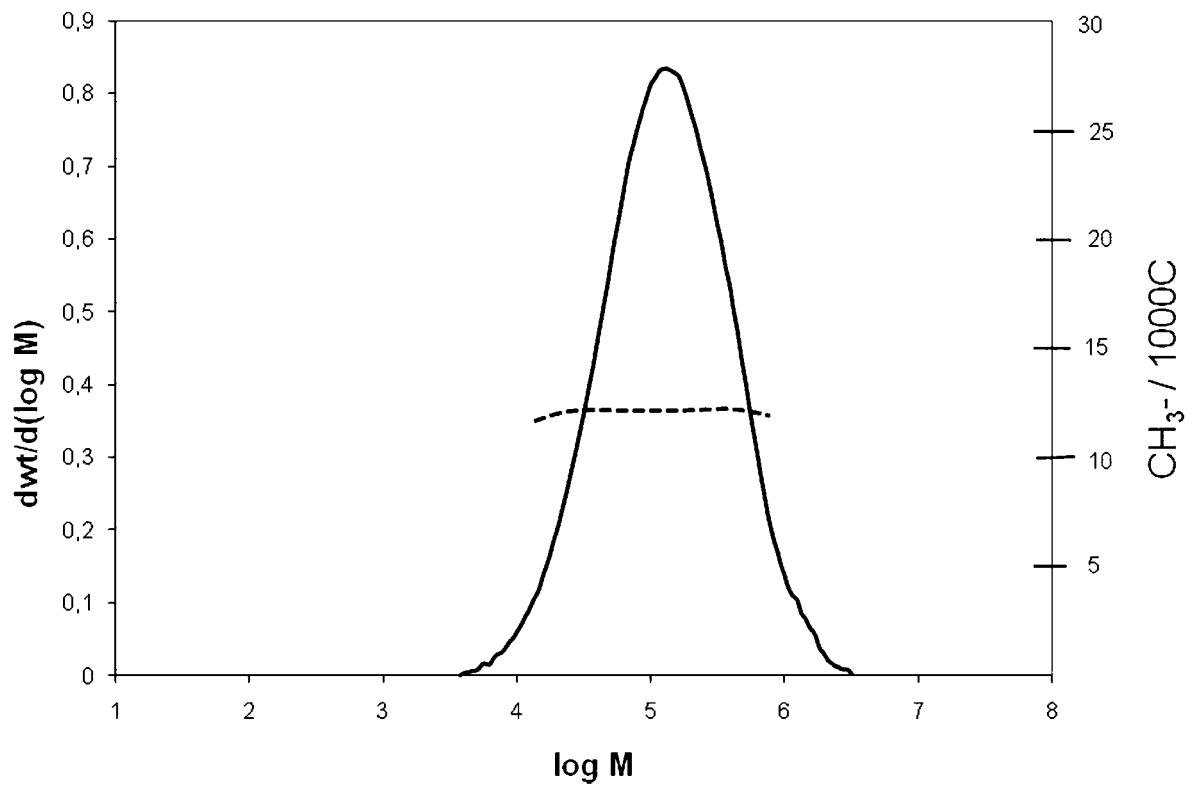


FIGURA 5A

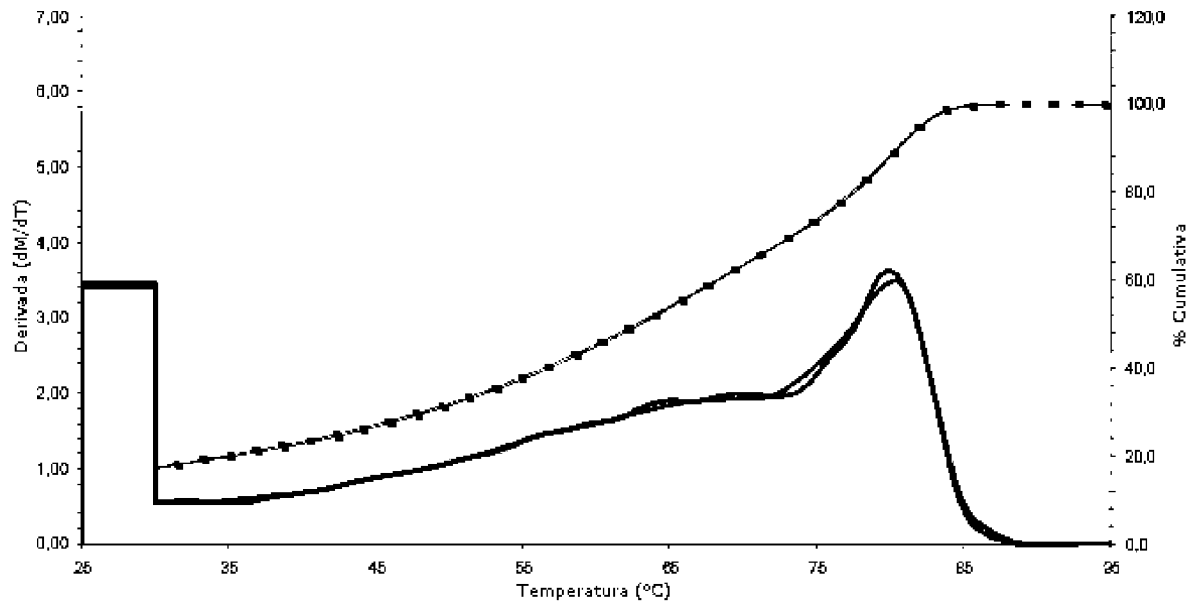


FIGURA 5B

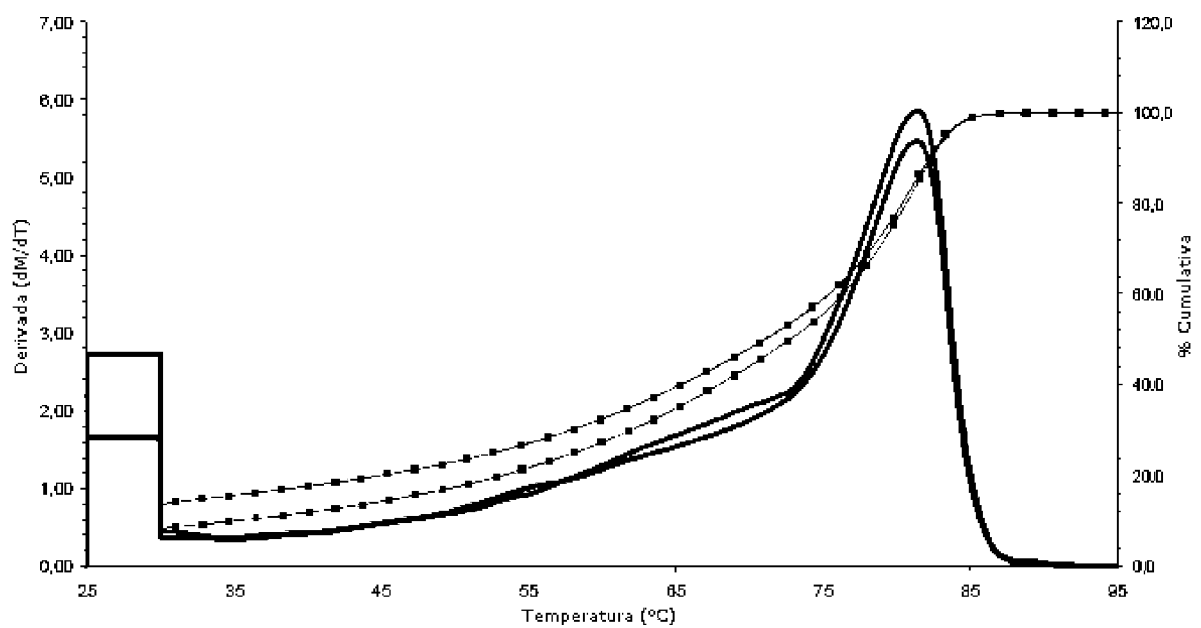


FIGURA 5C

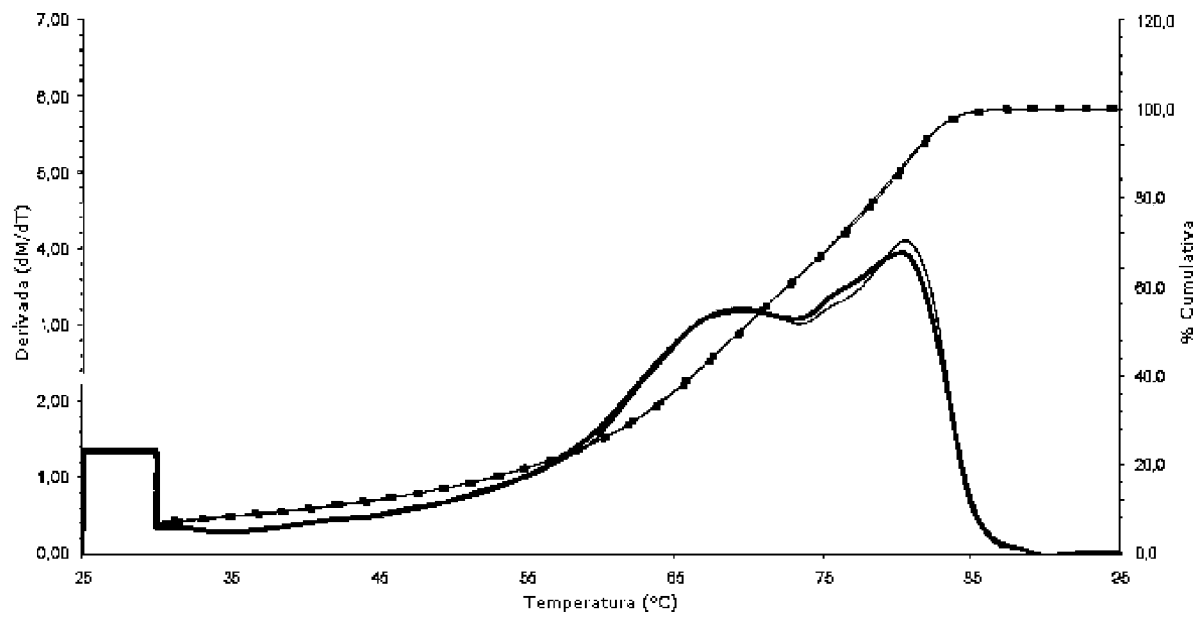


FIGURA 5D

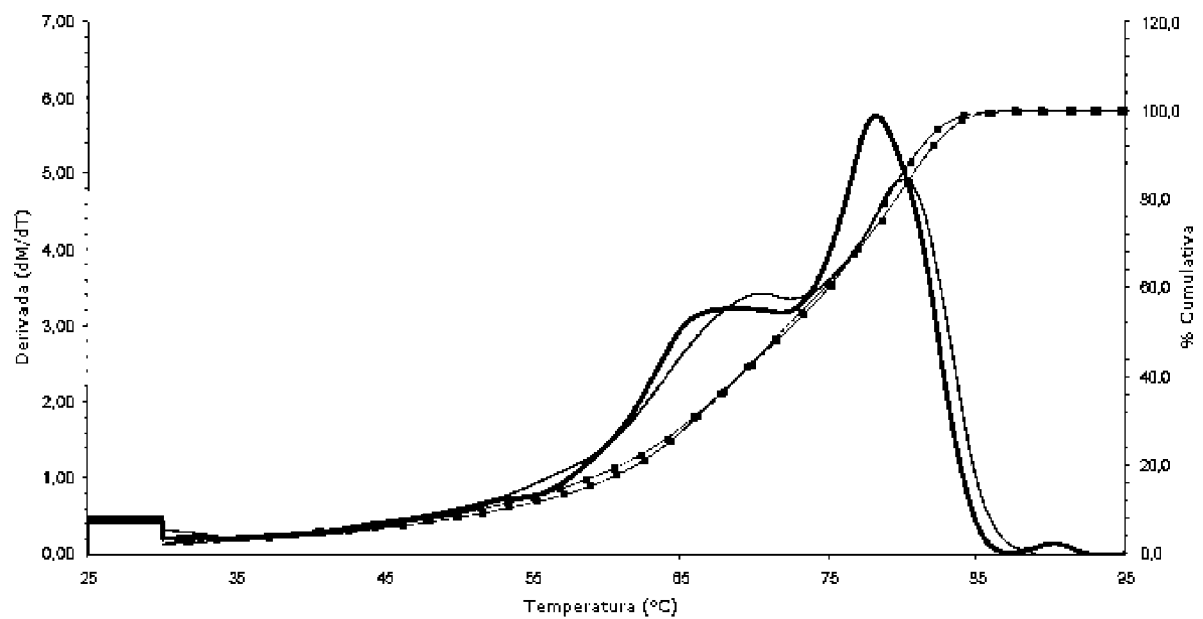


FIGURA 5E

