



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

**(11) BR 112015014121-8 B1**



**(22) Data do Depósito:** 04/12/2013

**(45) Data de Concessão:** 06/04/2021

---

**(54) Título:** COPOLÍMERO DE ETILENO, PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA PARA PRODUZIR UM COPOLÍMERO DE ETILENO E CAMADA DE PELÍCULA

**(51) Int.Cl.:** C08F 210/16; C08F 2/34; C08F 4/6592; C08J 5/18.

**(30) Prioridade Unionista:** 14/12/2012 CA 2798855.

**(73) Titular(es):** NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A..

**(72) Inventor(es):** VICTORIA KER; PATRICK LAM; YAN JIANG; PETER PHUNG MINH HOANG; CHARLES ASHTON GARRET CARTER; DARRYL J. MORRISON.

**(86) Pedido PCT:** PCT CA2013001002 de 04/12/2013

**(87) Publicação PCT:** WO 2014/089671 de 19/06/2014

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 15/06/2015

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÕES DE COPOLÍMERO DE ETILENO, PELÍCULA E PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO. Copolímeros de etileno tendo uma relação de fluxo de fusão relativamente alta e um perfil multimodal em um gráfico de fracionamento de eluição de temperatura crescente (TREF) são descritos. Os copolímeros podem ser transformados em película tendo bons valores de impacto com dardo e boas propriedades de rigidez sob pressões de extrusão diminuídas.

“COPOLÍMERO DE ETILENO, PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINA PARA PRODUZIR UM COPOLÍMERO DE ETILENO E CAMADA DE PELÍCULA”

### CAMPO TÉCNICO

[001]A presente invenção é direcionada à preparação de copolímeros de polietileno, às películas feitas a partir deles, bem como um processo de polimerização de polietileno. Um catalisador do tipo fosfinimina é utilizado para fazer os copolímeros de etileno tendo uma relação de fluxo de fusão relativamente alta ( $I_{21}/I_2$ ) e um perfil de TREF multimodal. Os copolímeros de etileno têm um índice de largura da distribuição da composição de CDBI<sub>50</sub> dentre 45% em peso e 75% em peso e podem ser feitos em película com boas propriedades físicas enquanto exibem processabilidade melhorada.

### TÉCNICA ANTERIOR

[002]A procura de produtos de polietileno tendo um equilíbrio aperfeiçoado de propriedades físicas e processabilidade levou ao desenvolvimento de produtos tendo capacidade de produção aperfeiçoada e sempre melhorou as propriedades de uso final, tal como desgaste de película realçado ou propriedades de impacto com dardo. Particularmente útil é o desenvolvimento de arquiteturas de polímero para o qual as estratégias de mistura de polímero podem ser evitadas pelo aumento das propriedades de polímero, uma vez que estas estratégias aumentam o custo.

[003]A Publicação do Pedido de Patente U.S. No. 2011/0003099 descreve o baixo polietileno linear de relação de fluxo de fusão (MFR) e alto polietileno linear de relação de fluxo de fusão (MFR), os quais são distinguidos por um  $I_{21}/I_2$  menor do que 30 e um  $I_{21}/I_2$  maior do que 30, respectivamente.

[004]Resinas tendo tanto uma distribuição de peso molecular estreita e uma baixa relação de fluxo de fusão são bem conhecidas e incluem as resinas produzidas com catalisadores de metalloceno e catalisadores de fosfinimina. Tais



resinas incluem, por exemplo, Exceed 1018CA™ a partir de ExxonMobil e os descritos na Patente U.S. No. 5.420.220 e Pedido de Patente Canadense No. 2.734.167. Estas resinas podem ser transformadas em películas tendo um bom equilíbrio de propriedades físicas e óticas, mas podem ser difíceis de processar, na ausência de auxiliares de processamento, tal como indicado, por exemplo, por uma capacidade de produção relativamente baixa em uma linha de película soprada.

[005]As resinas tendo uma relação de fluxo de fusão maior são mais atraentes para produtores de película porque são geralmente mais fáceis de processar. As Patentes U.S. No 6.255.426 e No 6.476.171 e Publicação do Pedido de Patente U.S. No. 2011/0003099, cada uma, descrevem a produção e utilização de resinas tendo relações de fluxo de material de fusão que estão em excesso de 30, e que têm uma distribuição de peso molecular moderadamente ampla. As resinas são pensadas para conter ramificação de cadeia longa. Os polímeros descritos nas Patentes U.S. No 6.255.426 e No 6.476.171 são feitos com um catalisador bis-indenil zirconoceno com pontes e têm um índice de largura da distribuição da composição (CDBI) maior do que 75%. As resinas têm sido referidas como polímeros Enable™ (ExxonMobil) na literatura de patente (ver, por exemplo, os Polímeros de Exemplo descritos na Publicação do Pedido de Patente U.S. No. 2011/0003099), e embora as resinas sejam relativamente fáceis de processar, as mesmas também têm um bom equilíbrio de resistência e propriedades de rigidez quando sopradas na película. Por exemplo, as películas têm propriedades físicas que eram comparáveis aos materiais Exceed 1018CA apesar de seu melhor comportamento de afinamento de cisalhamento. Os polímeros descritos na Publicação do Pedido de Patente U.S. No. 2011/0003099, incluem uma nova resina do tipo "Enable" tendo um baixo índice de fusão ( $I_2 = 0,3$ ), uma relação de fluxo de fusão relativamente alta ( $I_{21}/I_2$  é de 46-58) e uma distribuição de peso molecular moderadamente ampla (por exemplo,  $M_w/M_n$  é 3,4). Os polímeros também possuem

um único pico em um perfil de TREF, com um  $T(75) - T(25)$  menor do que  $4^{\circ}\text{C}$ .

[006]A manipulação do perfil de distribuição de co-monômero também tem proporcionado novas arquiteturas de copolímero de etileno, em um esforço para melhorar o equilíbrio entre as propriedades físicas e a processabilidade do polímero.

[007]É geralmente o caso em que os catalisadores de metalloceno e outros assim chamados "catalisadores de local único" tipicamente incorporam co-monômero de forma mais uniforme do que os catalisadores tradicionais de Ziegler-Natta, quando utilizados para a copolimerização de etileno catalítico com alfa olefinas. Este fato é, muitas vezes, demonstrado através da medição do índice de largura da distribuição da composição (CDBI) para os correspondentes copolímeros de etileno. A definição do índice de largura da distribuição da composição (CDBI<sub>50</sub>) pode ser encontrada na publicação PCT WO 93/03093 e na Patente U.S No. 5.206.075. O CDBI<sub>50</sub> é convenientemente determinado utilizando técnicas que isolam as frações de polímero com base na sua solubilidade (e, portanto, o seu teor de co-monômero). Por exemplo, fracionamento de eluição de temperatura crescente (TREF), tal como descrito por Wild et al. J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed. Vol. 20, 1982, p441 pode ser empregado. A partir da fração de peso versus a curva da distribuição da composição, o CDBI<sub>50</sub> é determinado através do estabelecimento da percentagem em peso de uma amostra de copolímero que tem um teor de co-monômero dentro de 50% do conteúdo de co-monômero médio em cada lado mediano. Geralmente, os catalisadores de Ziegler-Natta produzem copolímeros de etileno com um CDBI<sub>50</sub> menor do que um catalisador de local único, a uma densidade similar consistente com um copolímero heterogeneamente ramificado. Tipicamente, uma pluralidade de picos proeminentes é observada por tais polímeros em uma análise de TREF (fracionamento de eluição de temperatura crescente). Tais picos são consistentes com a presença de material heterogeneamente ramificado que inclui geralmente uma fração altamente ramificada, uma fração ramificada média

e uma fração de densidade maior tendo pouca ou nenhuma ramificação de cadeia curta. Em contraste, os metallocenos e outros catalisadores de local único, mais frequentemente irão produzir copolímeros de etileno tendo um CDBI<sub>50</sub> maior do que de um catalisador de Ziegler-Natta com uma densidade similar e que, muitas vezes, contêm um único pico proeminente em uma análise de TREF, consistente com um copolímero homogêneo ramificado.

[008] Apesar do exposto acima, os métodos foram desenvolvidos para acessar as composições de copolímero de polietileno tendo uma distribuição de co-monômero ampliada (isto é, mais como Ziegler-Natta), enquanto que de outra forma mantendo as características típicas do produto de metalloceno e resina de catalisador de local único, tal como alta resistência ao impacto com dardo para película soprada. Tais resinas podem ser transformadas, por exemplo, utilizando uma mistura de catalisadores de metalloceno em um único reator, utilizando uma pluralidade de reatores de polimerização sob diferentes condições de polimerização, ou por mistura de metalloceno produzindo copolímeros de etileno.

[009] As Patentes U.S. de Números 5.382.630, 5.382.631 e WO 93/03093 descrevem composições de mistura de copolímero de polietileno tendo distribuições de peso molecular largas ou estreitas, e as distribuições de co-monômero largas ou estreitas. Por exemplo, uma mistura pode ter uma distribuição de peso molecular estreita, enquanto tendo simultaneamente uma distribuição de composição bimodal. Alternativamente, uma mistura pode ter uma distribuição de peso molecular ampla, enquanto tendo simultaneamente uma distribuição de composição unimodal. As misturas são feitas por mistura em fusão de duas resinas de polietileno com pesos moleculares similares ou diferentes e conteúdos de co-monômeros similares ou diferentes, em que cada resina é formada utilizando um catalisador de metalloceno em um reator de fase gasosa.

[010] A Patente U.S. No. 7.018.710 descreve as misturas que compreendem

um componente de peso molecular alto tendo um conteúdo de co-monômero alto e um componente de peso molecular baixo tendo um teor de co-monômero baixo. A mistura de copolímero de etileno, que resulta a partir do uso de um catalisador de metalloceno em um processo de reator duplo em cascata, onde cada reator é operado em condições diferentes (por exemplo, um reator de fase gasosa-fase de pasta fluida em cascata), mostra dois máximos distintos em um fractograma de TREF. Os polímeros foram aplicados como uma camada de vedação em uma película termoadesiva.

[011]Um sistema de catalisador misto contendo um "incorporador de co-monômero pobre" e um "bom incorporador de co-monômero" é descrito na Patente U.S. No. 6.828.394 e No. 7.141.632. O co-monômero pobre incorporando o catalisador pode ser um metalloceno possuindo, pelo menos, um ligando de ciclopentadienil de anel fundido, tal como um ligando de indenil, com a substituição adequada (por exemplo, substituição de alquil em 1-position). O bom catalisador incorporando o co-monômero foi selecionado a partir de uma matriz de metallocenos bem conhecida e que foi geralmente menos estericamente sobrecarregado para a extremidade frontal da molécula do que o pobre incorporador de co-monômero. Estes sistemas catalisadores misturados produziram copolímeros de polietileno tendo uma distribuição de TREF bimodal em que dois picos de eluição são bem separados uns dos outros, consistentes com a presença de componentes de alta e baixa densidade. Os catalisadores mistos também produziram copolímero de etileno tendo uma distribuição de peso molecular ampliada em relação ao copolímero de etileno feito com qualquer um dos únicos catalisadores de componente de metalloceno.

[012]Um sistema de catalisador misto que compreende três catalisadores de metalloceno diferentes é descrito na Patente U.S. No. 6.384.158. Copolímeros de etileno com distribuições de peso molecular ampliadas foram obtidos quando se

utilizam estes sistemas de catalisador para polimerizar etileno com uma alfa-olefina, tal como 1-hexeno.

[013]A Publicação da Patente U.S. No. 2011/0212315 descreve um copolímero de etileno linear tendo um perfil de distribuição de co-monômero bimodal ou multimodal, tal conforme medido utilizando técnicas de DSC, TREF ou CRYSTAF. Os copolímeros mantêm uma alta resistência ao impacto com dardo quando soprados em película e são relativamente fáceis de processar, tal como indicado por um índice de pseudoplasticidade reduzido, em relação a copolímeros de etileno tendo um perfil de distribuição de co-monômero unimodal. As composições de copolímero de etileno exemplificadas, as quais têm uma relação de fluxo de fusão menor do que 30, são feitas em um único reator de fase gasosa, utilizando um sistema de catalisador misturado que compreende um catalisador de metalloceno e um catalisador de metal de transição tardio.

[014]A Patente U.S. No. 7.534.847 demonstra que o uso de um catalisador de metal de transição com base em cromo fornece um copolímero de etileno tendo uma distribuição de co-monômero bimodal (tal como, indicado por CRYSTAF) com um CDBI menor do que 50% em peso (ver Tabela 1 da Patente U.S. No. 7.534.847). A patente ensina que os copolímeros podem ter uma distribuição de peso molecular de cerca de 1 a 8, quantidades significativas de insaturação do grupo vinil, ramificação de cadeia longa e quantidades específicas de grupos metil conforme medido por fracionamento de CRYSTAF.

[015]A Patente U.S. No. 6.932.592 descreve a densidade muito baixa (isto é, <0,916 g/cc), copolímeros de etileno produzidos com um catalisador de metalloceno bis-Cp não em ponte volumoso. Um metalloceno preferido é o dicloreto de bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)zircônio. Os exemplos mostram que, na fase gasosa, versões suportadas deste catalisador produzem copolímero a partir de etileno e 1-hexeno, que tem um CDBI dentre 60 e 70% e uma distribuição de co-monômero

bimodal conforme medida pelo fracionamento de eluição de temperatura crescente (TREF).

[016]A Patente U.S. No. 6.420.507 descreve um copolímero de etileno de baixa densidade tendo uma estreita distribuição de peso molecular (isto é, 1,5 a 3,0) e um perfil de TREF bimodal. A polimerização é realizada em fase gasosa usando um assim chamado catalisador de "geometria forçada" tendo um ligando de indenil.

[017]As Patentes U.S. de Números 6.248.845, 6.528.597, 7.381.783 e Publicação do Pedido de Patente U.S. No. 2008/0108768 descrevem que um metalloceno de ligando volumoso com base em háfnio e uma pequena quantidade de zircônio podem ser usados para proporcionar um copolímero de etileno/1-hexeno, que tem um perfil de TREF bimodal. Ensina-se que os compostos precursores de cloreto de háfnio utilizados para sintetizar os catalisadores de metalloceno volumosos são ou contaminados com uma pequena quantidade de cloreto de zircônio ou cloreto de zircônio que pode ser adicionado deliberadamente. As quantidades de cloreto de zircônio presentes na faixa de 0,1% em mol a 5% em mol. Assim, os catalisadores de hafnoceno finais contêm pequenas quantidades (isto é 0,1 a 5% em mol) de seus análogos de zirconoceno. Uma vez que os catalisadores com base de zircônio podem ter uma atividade superior em relação aos seus análogos de háfnio é possível que os produtos fabricados têm uma contribuição significativa a partir das espécies de zirconoceno. Se este for o caso, em seguida, talvez não seja surpreendente o resultado do perfil de TREF bimodal. A patente fornece dados para molde e aplicações de película soprada que mostram que em comparação com as resinas do tipo Excedidas, os polímeros são mais facilmente extrudados, com a carga do motor inferior, maior rendimento e pressão da cabeça reduzida. As resinas fornecem película de molde com valores de desgaste altos e película soprada com valores de impacto de alto dardo.

[018]As Patentes U.S. de Números 6.956.088, 6.936.675, 7.179.876 e

7.172.816 descrevem que o uso de um catalisador de háfnio de ligando volumoso "substancialmente único" proporciona uma composição de copolímero de etileno tendo um CDBI menor do que 55%, especialmente abaixo de 45%, conforme determinado por CRYSTAF. Chamar, que os catalisadores de hafnoceno derivados a partir de cloreto de háfnio são esperados ter contaminantes de zirconoceno presentes em pequenas quantidades. As Patentes U.S. No. 6.936.675 e No. 7.179.876 ainda ensinam que o CDBI poderia ser alterado, sob diferentes condições de temperatura quando utilizam os catalisadores de hafnoceno. A polimerização em temperaturas mais baixas fornece copolímero de etileno tendo um índice de largura de distribuição de composição mais amplo (CDBI) em relação aos polímeros obtidos a temperaturas mais altas. Por exemplo, o uso dos catalisadores de cloreto de bis(n-propilciclopentadienil) de háfnio ou difluoreto de bis(n-propilciclopentadienil) de háfnio em um reator de fase gasosa para a copolimerização de etileno e 1-hexeno a  $\leq 80^{\circ}\text{C}$ , forneceu copolímeros tendo um CDBI dentre 20 e 35%, em comparação com os valores de CDBI dentre 40 e 50% para os copolímeros obtidos a  $85^{\circ}\text{C}$ . Os polímeros descritos podem, sob certas sacar razões, proporcionar películas tendo um valor de desgaste na direção da máquina maior do que 500 g/mil, uma resistência de impacto com dardo maior do que 500 g/mil, bem como uma boa rigidez. Os polímeros também têm boa capacidade de processamento.

[019]A Patente U.S. No. 5.281.679 descreve os catalisadores de bis-ciclopentadienil metaloceno que têm substituintes de carbono secundário ou terciário em um anel cilcopentadienil. Os catalisadores fornecem materiais de polietileno com um peso molecular ampliado durante a polimerização em fase gasosa.

[020]Os catalisadores de metaloceno de ligando volumoso em ponte cíclico são descritos nas Patentes U.S. No. 6.339.134 e No. 6.388.115, as quais fornecem os polímeros de etileno de um processamento mais fácil.

[021]Um catalisador de hafnoceno é usado na Patente U.S. No. 7.875.690

para fornecer um copolímero de etileno em um reator de leito fluidizado de fase gasosa. O copolímero tem uma assim chamada "ampla distribuição da composição ortogonal", o que confere propriedades físicas melhoradas e baixos extratáveis. Uma ampla distribuição de composição ortogonal é uma, em que o co-monômero é incorporado predominantemente nas cadeias de alto peso molecular. Os copolímeros têm uma densidade de, pelo menos, 0,927 g/cc. Copolímeros de polietileno tendo uma composição ortogonal similarmente ampla mas uma densidade mais baixa são descritos na Patente U.S. No. 8.084.560 e Publicação do Pedido de Patente U.S. No. 2011/0040041A1. Novamente, um catalisador de hafnoceno é empregado em um reator de fase gasosa para fornecer o copolímero de etileno.

[022]A Patente U.S. No. 5.525.689 também descreve o uso de um catalisador de metalloceno com base em háfnio para uso na polimerização de olefina. Os polímeros têm uma relação de cerca de  $I_{10}/I_2$  de 8 a 50, uma densidade de cerca de 0,85 a 0,92 g/cc, um  $M_w/M_n$  de até 4,0, e foram feitos na fase gasosa.

[023]A Patente U.S. No. 8.114.946 descreve os copolímeros de etileno que possuem uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) que varia de cerca de 3,36 a 4,29, uma incorporação de co-monômero reversa e que contém baixos níveis de ramificação de cadeia longa. As relações de fluxo de fusão dos polímeros descritos são geralmente abaixo de cerca de 30. Um catalisador de metalloceno em ponte de ciclopentadienil/fluorenil tendo um grupo pendente insaturado é utilizado para fazer os copolímeros de etileno. O pedido de patente não menciona as películas ou propriedades do película.

[024]A Patente U.S. No. 6.469.103 descreve as composições de copolímero de etileno que compreendem um primeiro e um segundo componente de copolímero de etileno. Os componentes individuais são definidos utilizando os métodos analíticos ATREF-DV que mostram uma estrutura bimodal ou multimodal em relação à colocação de co-monômero. As composições têm um valor de  $I_{10}/I_2$  maior do que



6,6 e uma distribuição de peso molecular relativamente estreita (isto é,  $M_w/M_n$  é menor ou igual a 3,3) consistente com a presença de ramificação de cadeia longa. Os polímeros são feitos utilizando um sistema reator de solução dupla com catalisadores mistos.

[025]Um processo para a fabricação de composições de polímero de etileno que envolve o uso de, pelo menos, dois reatores de polimerização é descrito na Patente U.S. No. 6.319.989. Os copolímeros de etileno têm uma distribuição de peso molecular maior do que 4,0 e mostram dois picos quando submetidos a um fracionamento de análises de cristalização (CRYSTAF).

[026]A Patente U.S. No. 6.462.161 descreve o uso de qualquer catalisador do tipo de geometria constrangido ou um catalisador de metalloceno de bis-CP em ponte para produzir, em um único reator, uma composição de poliolefina tendo ramificação de cadeia longa e um máximo peso molecular ocorrendo na parte da composição tendo o maior teor de co-monômero (isto é, uma distribuição de co-monômero reversa). As composições feitas com um catalisador de geometria constrangido têm perfis de TREF multimodais, e distribuições de peso molecular relativamente estreitas (por exemplo, as resinas exemplificadas têm um  $M_w/M_n$  de cerca de 2,19 a 3,4, ver Tabela 1 na seção de exemplos da Patente U.S. No. 6.462.161). As composições feitas com um catalisador de metalloceno de bis-Cp em ponte têm perfis de TREF complexos e alguma distribuição do peso molecular mais ampla (por exemplo, as rédeas exemplificadas têm um  $M_w/M_n$  de 3,43 ou 6,0, ver Tabela 1 na seção de Exemplos da Patente U.S. No. 6.462.161).

[027]Os copolímeros de etileno são ensinados na Patente U.S. No. 7.968.659, os quais têm um índice de fusão de cerca de 1,0 a 2,5, um  $M_w/M_n$  de cerca de 3,5 a 4,5, um módulo elástico de fusão  $G'$  ( $G'' = 500$  Pa) de cerca de 40 a 150 Pa e uma energia de ativação de fluxo ( $E_a$ ) na faixa de 28 a 45 kJ/mol. Os catalisadores de geometria constrangidos são usados para fazer as composições de

polímero na fase gasosa.

[028]A Patente U.S. No. 7.521.518 descreve o uso de um catalisador de geometria constrangido para fornecer uma composição de copolímero de etileno tendo uma distribuição de co-monômero reversa, tal conforme determinado por vários parâmetros de cromatografia de fracionamento transversal (CFC) e uma distribuição de peso molecular de cerca de 2 a 10.

[029]A Patente U.S. No. 5.874.513 descreve que o uso de uma mistura de componentes que dá origem a um catalisador de metalloceno suportado pode, em um reator de fase gasosa, fornecer um copolímero de etileno com homogeneidade da distribuição de co-monômero reduzida. A patente define um parâmetro da distribuição de composição  $C_b$  o qual é representativo da distribuição de co-monômeros dentro da composição polimérica. As análises de TREF da composição de copolímero mostraram uma distribuição bimodal.

[030]A Patente U.S. No. 6.441.116 descreve uma película que compreende um copolímero de etileno com uma curva de distribuição da composição obtida por TREF que tem quatro áreas distintas, incluindo uma área que define o pico que é atribuído a um componente altamente ramificado.

[031]Um copolímero de alfa olefina/etileno produzido com um catalisador de Ziegler-Natta e tendo mais do que cerca de 17 por cento em peso de uma fração de alta densidade, tal conforme determinado por métodos de TREF analíticos, e uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) menor do que cerca de 3,6 é descrito na Patente U.S. No. 5.487.938. A fração de alta densidade tem pouca ramificação de cadeia curta, enquanto que o equilíbrio da composição do copolímero é referido como a fração contendo ramificação de cadeia curta. Assim, os dados são consistentes com uma distribuição bimodal de incorporação de co-monômero no copolímero de etileno.

[032]A Patente U.S. No. 6.642.340 descreve um copolímero de etileno tendo

uma relação específica entre uma taxa de fluxo de fusão e tensão de fusão. Os polímeros compreendem ainda entre 0,5 e 8% em peso de um componente eluindo a não menor do que 100°C em uma análise de TREF.

[033]O uso de catalisadores de fosfinimina para polimerização de olefina de fase gasosa é o objeto da Patente U.S. No. 5.965.677. O catalisador de fosfinimina é um composto organometálico tendo um ligando de fosfinimina, um ligando do tipo ciclopentadienil e dois ligandos ativáveis, e o qual é suportado sobre um suporte de partícula adequado, tal como sílica. Os catalisadores exemplificados têm a fórmula  $\text{CpTi}(\text{N}=\text{P}(\text{tBu})_3)\text{X}_2$ , onde X era Cl, Me, Cl ou  $-\text{O}-(2,6\text{-iPr-C}_6\text{H}_3)$ , e Cp é ciclopentadienil.

[034]Em Pedido de Patente CA co-pendente No. 2.734.167, mostrou que os catalisadores de fosfinimina adequadamente substituídos forneceram copolímeros de distribuição de peso molecular estreitos que, quando transformados em película mostraram um bom equilíbrio de propriedades óticas e físicas.

[035]Polímeros e películas produzidos na fase gasosa utilizando vários catalisadores de local único, incluindo os chamados catalisadores de "fosfinimina", foram descritos nos Avanços em Poliolefinas II, Napa, Califórnia - 24-27 de Outubro de 1999 ("Development of NOVA's Single Site Catalyst Technology for Use in the Gas Phase Process" - I. Coulter; D. Jeremic; A. Kazakov; I. McKay).

[036]Em uma descrição feita na Sociedade Canadense 2002 para Conferência Química ("Cyclopentadienyl Phosphinimine Titanium Catalysts – Structure, Activity and Product Relationships in Heterogeneous Olefin Polymerization." R.P. Spence; I. McKay; C. Carter; L. Koch; D. Jeremic; J. Muir; A. Kazakov. NOVA Research and Technology Center, CIC, 2002), demonstrou-se que os ligandos de indenil e ciclopentadienil variadamente substituídos com rolamento de catalisadores de fosfinimina foram ativos para a polimerização em fase gasosa de etileno quando em forma suportada.

[037]A Publicação do Pedido de Patente U.S. No. 2008/0045406 descreve um catalisador de fosfinimina suportado que compreende um ligando de indenil substituído por  $C_6F_5$ . O catalisador foi ativado com um ativador iônico tendo um próton ativo para uso na polimerização de etileno com 1-hexeno.

[038]A Publicação do Pedido de Patente U.S. No. 2006/0122054 descreve o uso de uma formulação de catalisador duplo, um componente do qual é um catalisador de fosfinimina tendo um ligando de indenil substituído por n-butil. A patente é direcionada à formação de resinas bimodais adequadas para aplicação em tubo.

#### DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[039]Foi descrito que um sistema catalisador de polimerização que compreende um único catalisador de fosfinimina pode proporcionar um copolímero de etileno tendo um perfil de distribuição de co-monômero multimodal e distribuição de peso molecular médio, quando utilizado em um único reator. A invenção reduz a necessidade para misturas de polímero, catalisadores mistos, ou tecnologias de reator mistas na formação da resina de polietileno, que é fácil de processar e tem um bom equilíbrio de propriedades físicas.

[040]Proporciona-se um copolímero de etileno que compreende etileno e uma alfa-olefina tendo 3-8 átomos de carbono, o copolímero tendo uma densidade de cerca de 0,916 g/cc a 0,936 g/cc, um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) de cerca de 32 a 50, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de cerca de 3,6 a 6,5, um perfil de distribuição de co-monômero reverso conforme determinado por GPC-FTIR, um perfil de TREF multimodal, um índice de largura da distribuição da composição de  $CDBI_{50}$  de cerca de 45% em peso a 75% em peso, conforme determinado por TREF, e que satisfaz a seguinte relação:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ .

[041]Proporciona-se um copolímero de etileno que compreende etileno e

uma alfa-olefina tendo 3-8 átomos de carbono, o copolímero tendo uma densidade de cerca de 0,916 g/cc a 0,936 g/cc, um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) de cerca de 32 a 50, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de cerca de 3,6 a 6,5, um perfil de distribuição de co-monômero reverso conforme determinado por GPC-FTIR, um perfil de TREF multimodal, um índice de largura da distribuição da composição de CDBI<sub>50</sub> de cerca de 45% em peso a 75% em peso, conforme determinado por TREF, e que satisfaz as seguintes relações:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ ; e  $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ .

[042]Proporciona-se um copolímero de etileno que compreende etileno e uma alfa-olefina tendo 3-8 átomos de carbono, o copolímero tendo uma densidade de cerca de 0,916 g/cc a 0,936 g/cc, um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) de cerca de 32 a 50, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de cerca de 3,6 a 6,5, um perfil de distribuição de co-monômero reverso conforme determinado por GPC-FTIR, um perfil de TREF multimodal, um índice de largura da distribuição da composição de CDBI<sub>50</sub> de cerca de 45% em peso a 75% em peso, conforme determinado por TREF, e que satisfaz as seguintes relações:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ ; e  $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  a um  $\delta^{XO}$  de cerca de 55<sup>0</sup> a 70<sup>0</sup>.

[043]Proporciona-se um copolímero de etileno que compreende etileno e uma alfa-olefina tendo 3-8 átomos de carbono, o copolímero tendo uma densidade de cerca de 0,916 g/cc a 0,936 g/cc, um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) de cerca de 32 a 50, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de cerca de 3,6 a 6,5, um perfil de distribuição de co-monômero reverso conforme determinado por GPC-FTIR, um perfil de TREF multimodal, um índice de largura da distribuição da composição de CDBI<sub>50</sub> de cerca de 45% em peso a 75% em peso, conforme determinado por TREF,

e que satisfaz as seguintes relações:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ ; e  $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  a um  $\delta^{XO}$  de cerca de  $55^0$  a  $70^0$ ; e  $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ .

[044]Proporciona-se um processo de polimerização de olefina para produzir um copolímero de etileno, o processo que compreende colocar em contato etileno e, pelo menos, uma alfa-olefina tendo de cerca de 3-8 átomos de carbono com um sistema catalisador de polimerização em um único reator de fase gasosa; o copolímero de etileno tendo uma densidade de cerca de 0,916 g/cc a 0,936 g/cc, um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) de cerca de 32 a 50, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de cerca de 3,6 a 6,5, um perfil de distribuição de co-monômero reverso conforme determinado por GPC-FTIR, um perfil de TREF multimodal, um índice de largura da distribuição da composição de  $CDBI_{50}$  de cerca de 45% em peso a 75% em peso, conforme determinado por TREF e que satisfaz a seguinte relação:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ ; em que o sistema catalisador de polimerização compreende um único catalisador de metal de transição, um suporte, um ativador de catalisador, e um modificador do catalisador; e em que o único catalisador de metal de transição é um catalisador de metal de organotransição do Grupo 4.

[045]Proporciona-se um processo de polimerização de olefina para produzir um copolímero de etileno, o processo que compreende colocar em contato etileno e, pelo menos, uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono com um sistema catalisador de polimerização em um único reator de fase gasosa; o copolímero de etileno tendo uma densidade de cerca de 0,916 g/cc a 0,936 g/cc, um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) de cerca de 32 a 50, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de cerca de 3,6 a 6,5, um perfil de distribuição de co-monômero reverso conforme determinado por GPC-FTIR, um perfil de TREF multimodal, um índice de largura da distribuição

da composição de CDBI<sub>50</sub> de cerca de 45% em peso a 75% em peso, conforme determinado por TREF e que satisfaz as seguintes relações:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ ; e  $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ ; em que o sistema catalisador de polimerização compreende um único catalisador de metal de transição, um suporte, um ativador de catalisador, e um modificador do catalisador; e em que o único catalisador de metal de transição é um catalisador de metal de organotransição do Grupo 4.

[046]Proporciona-se um processo de polimerização de olefina para produzir um copolímero de etileno, o processo que compreende colocar em contato etileno e, pelo menos, uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono com um sistema catalisador de polimerização em um único reator de fase gasosa; o copolímero de etileno tendo uma densidade de cerca de 0,916 g/cc a 0,936 g/cc, um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) de cerca de 32 a 50, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de cerca de 3,6 a 6,5, um perfil de distribuição de co-monômero reverso conforme determinado por GPC-FTIR, um perfil de TREF multimodal, um índice de largura da distribuição da composição de CDBI<sub>50</sub> de cerca de 45% em peso a 75% em peso, conforme determinado por TREF e que satisfaz as seguintes relações:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ ; e  $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  a um  $\delta^{XO}$  de cerca de 55° a 70°; em que o sistema catalisador de polimerização compreende um único catalisador de metal de transição, um suporte, um ativador de catalisador, e um modificador do catalisador; e em que o único catalisador de metal de transição é um catalisador de metal de organotransição do Grupo 4.

[047]Proporciona-se um processo de polimerização de olefina para produzir um copolímero de etileno, o processo que compreende colocar em contato etileno e, pelo menos, uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono com um sistema catalisador de polimerização em um único reator de fase gasosa; o copolímero de

etileno tendo uma densidade de cerca de 0,916 g/cc a 0,936 g/cc, um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) de cerca de 32 a 50, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de cerca de 3,6 a 6,5, um perfil de distribuição de co-monômero reverso conforme determinado por GPC-FTIR, um perfil de TREF multimodal, um índice de largura da distribuição da composição de CDBI<sub>50</sub> de cerca de 45% em peso a 75% em peso, conforme determinado por TREF e que satisfaz as seguintes relações:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ ; e  $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  a um  $\delta^{XO}$  de cerca de 55<sup>0</sup> a 70<sup>0</sup>; e  $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ ; em que o sistema catalisador de polimerização compreende um único catalisador de metal de transição, um suporte, um ativador de catalisador, e um modificador do catalisador; e em que o único catalisador de metal de transição é um catalisador de metal de organotransição do Grupo 4.

[048]Proporciona-se uma camada de película que tem um impacto com dardo maior do que 200 g/mil, um módulo secante MD a 1% maior do que 140 MPa, um módulo secante TD a 1% maior do que 175 MPa e uma relação de desgaste MD para desgaste TD de 0,75 ou menos, em que a camada de película compreende um copolímero de etileno tendo uma densidade de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) de cerca de 32 a 50, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de cerca de 3,6 a 6,5, um perfil de distribuição de co-monômero reverso conforme determinado por GPC-FTIR, um perfil de TREF multimodal, um índice de largura da distribuição da composição de CDBI<sub>50</sub> de 50% em peso a 75% em peso, conforme determinado por TREF, e que satisfaz a seguinte relação:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ .

[049]Proporciona-se uma camada de película que tem um impacto com dardo maior do que 200 g/mil, um módulo secante MD a 1% maior do que 140 MPa, um módulo secante TD a 1% maior do que 175 MPa e uma relação de desgaste MD para desgaste TD de 0,75 ou menos, em que a camada de película compreende um



copolímero de etileno tendo uma densidade de cerca de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) de cerca de 32 a 50, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de cerca de 3,6 a 6,5, um perfil de distribuição de co-monômero reverso conforme determinado por GPC-FTIR, um perfil de TREF multimodal, um índice de largura da distribuição da composição de CDBI<sub>50</sub> de cerca de 50% em peso a 75% em peso, conforme determinado por TREF, e que satisfaz as seguintes relações:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ ; e  $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ .

[050]Proporciona-se uma camada de película que tem um impacto com dardo maior do que 200 g/mil, um módulo secante MD a 1% maior do que 140 MPa, um módulo secante TD a 1% maior do que 175 MPa e uma relação de desgaste MD para desgaste TD de 0,75 ou menos, em que a camada de película compreende um copolímero de etileno tendo uma densidade de cerca de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) de cerca de 32 a 50, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de cerca de 3,6 a 6,5, um perfil de distribuição de co-monômero reverso conforme determinado por GPC-FTIR, um perfil de TREF multimodal, um índice de largura da distribuição da composição de CDBI<sub>50</sub> de cerca de 50% em peso a 75% em peso conforme determinado por TREF, e que satisfaz as seguintes relações:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ ; e  $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  a um  $\delta^{XO}$  de cerca de 55° a 70°.

[051]Proporciona-se uma camada de película que tem um impacto com dardo maior do que 200 g/mil, um módulo secante MD a 1% maior do que 140 MPa, um módulo secante TD a 1% maior do que 175 MPa e uma relação de desgaste MD para desgaste TD de 0,75 ou menos, em que a camada de película compreende um copolímero de etileno tendo uma densidade de cerca de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) de cerca de 32 a 50, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de

cerca de 3,6 a 6,5, um perfil de distribuição de co-monômero reverso conforme determinado por GPC-FTIR, um perfil de TREF multimodal, um índice de largura da distribuição da composição de CDBI<sub>50</sub> de cerca de 50% em peso a 75% em peso, conforme determinado por TREF, e que satisfaz as seguintes relações:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ ; e  $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  a um  $\delta^{XO}$  de cerca de 55° a 70°; e  $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ .

### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[052]A Figura 1A mostra uma análise de fracionamento de eluição de temperatura crescente (TREF) e o perfil de um copolímero de etileno produzido de acordo com a presente invenção.

[053]A Figura 1B mostra uma análise de fracionamento de eluição de temperatura crescente (TREF) e o perfil de um copolímero de etileno produzido de acordo com a presente invenção.

[054]A Figura 2 mostra um cromatógrafo de permeação em gel (GPC) com detecção do índice de refração, de um copolímero de etileno produzido de acordo com a presente invenção.

[055]A Figura 3 mostra um cromatógrafo de permeação em gel com detecção de infravermelho transformada de Fourier (GPC-FTIR) obtida para um copolímero de etileno produzido de acordo com a presente invenção. O conteúdo de co-monômero, mostrado como o número de ramificações de cadeia curta por 1000 átomos de carbonos (eixo y), é fornecido em relação ao peso molecular de copolímero (eixo x). A linha inclinada para cima (a partir da esquerda para a direita) é a ramificação de cadeia curta (em ramificações de cadeia curta por 1000 átomos de carbonos) determinada por FTIR. Como pode ser visto na Figura, o número de ramificações de cadeia curta aumenta a pesos moleculares mais altos, e, por conseguinte, a incorporação de co-monômero é dita ser "reversa".

[056]A Figura 4A mostra gráficos do ângulo de fase versus o módulo

complexo e o ângulo de fase versus viscosidade complexa para resinas de copolímero de etileno comparativas de números 1 e 2, tal conforme determinado por análises mecânicas dinâmicas (DMA).

[057]A Figura 4B mostra gráficos do ângulo de fase versus o módulo complexo e o ângulo de fase versus viscosidade complexa para copolímero de etileno da invenção de número 1 e para copolímeros de etileno comparativos de números 3 e 7, conforme determinado por DMA.

[058]A Figura 5 mostra um gráfico da equação:  $M_w/M_n = 72 [(l_{21}/l_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ . Os valores a partir da equação  $72 [(l_{21}/l_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$  (o eixo y) são representados graficamente contra os correspondentes valores de  $M_w/M_n$  (o eixo x) para as resinas da invenção como 1-6, bem como para várias resinas comercialmente disponíveis que possuem um índice de fusão  $l_2$  de 1,5 g/10 min ou menos, e uma densidade dentre 0,916 e 0,930 g/cm<sup>3</sup>.

[059]A Figura 6 mostra um gráfico da equação:  $\delta^{XO} = 83 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ . Os valores da equação  $80 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  (o eixo x) são representados graficamente contra os valores de ângulo de fase de passagem correspondentes ( $\delta^{XO}$ ) (o eixo y) para resinas da invenção 1-6, bem como para várias resinas comercialmente disponíveis, que têm um índice de fusão de  $l_2$  de 1,5 g/10 min ou menos e uma densidade dentre 0,916 e 0,930 g/cm<sup>3</sup>.

[060]A Figura 7 mostra um gráfico da equação:  $\delta^{XO} = 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ . Os valores da equação  $80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  (o eixo x) são representados graficamente contra os valores de ângulo de fase de passagem correspondentes ( $\delta^{XO}$ ) (o eixo y) para resinas da invenção 1-6, bem como para várias resinas comercialmente disponíveis, que têm um índice de fusão de  $l_2$  de 1,5 g/10 min ou menos e uma densidade dentre 0,916 e 0,930 g/cm<sup>3</sup>. As linhas pontilhadas mostram que as resinas têm um valor  $\delta^{XO}$  dentre 55° a 70°.

#### MELHOR MODO PARA REALIZAR A INVENÇÃO

[061]A presente invenção proporciona os copolímeros de etileno tendo uma relação de fluxo de fusão relativamente alta e um perfil multimodal em um gráfico de fracionamento de eluição de temperatura crescente (TREF). Os copolímeros podem ser transformados em película tendo alto valores de impacto com dardo e boas propriedades de rigidez sob pressões de extrusão diminuídas e em boas taxas de saída.

#### Sistema Catalisador de Polimerização

[062]O sistema catalisador de polimerização utilizado na presente invenção compreenderá um único catalisador de metal de transição, mas pode compreender outros componentes, tais como, mas não limitados a um suporte, ativador de catalisador, e modificadores de catalisador. O termo "único catalisador de metal de transição" e termos similares, significam que, durante a preparação do sistema catalisador de polimerização, apenas um tipo de catalisador de metal de transição ativo está incluído, e exclui os sistemas de catalisador de polimerização que compreendem dois ou mais diferentes catalisadores de metais de transição ativos, tais como catalisadores misturados e catalisadores duplos.

[063]De preferência, o catalisador de metal de transição é um catalisador organometálico com base em um metal de transição do Grupo 4. Por catalisador organometálico entende-se que o catalisador terá, pelo menos, um ligando dentro da esfera de coordenação de metal de transição, a qual é ligada ao metal por meio de, pelo menos, uma ligação de metal-carbono. Tais catalisadores podem coletivamente ser chamados de "catalisadores de metal de organotransição" ou "catalisadores de metal de organotransição do Grupo 4" quando com base em um metal do Grupo 4.

[064]De preferência, o catalisador de metal de organotransição é um único catalisador de local com base em um metal do Grupo 4 (onde o número se refere a colunas da Tabela Periódica dos Elementos utilizando a nomenclatura IUPAC). Isto inclui titânio, háfnio e zircônio. Os catalisadores de metal de organotransição mais

preferidos são complexos metálicos do Grupo 4 em seu estado de oxidação mais alto.

[065]Um catalisador de metal de organotransição particular, que é especialmente útil na presente invenção é um catalisador de metal de organotransição do Grupo 4, que compreende ainda um ligando de fosfinimina. Qualquer catalisador/composto/complexo organometálico tendo um ligando de fosfinimina e que pode ser usado para fazer as composições de copolímero mais definidas e descritas abaixo (na seção intitulada "The Ethylene Copolymer Composition") estão contemplados para uso na presente invenção. Na presente invenção, os catalisadores de metal de organotransição tendo, pelo menos, um ligando de fosfinimina e que são ativos na polimerização de olefinas para polímeros são designados por "catalisadores de fosfinimina".

[066]Os catalisadores de metal de transição geralmente requerem ativação por uma ou mais espécies ativadoras de catalisador ou cocatalíticas, a fim de fornecer polímero. Assim, os catalisadores de polimerização de metal de transição são, algumas vezes, chamados de "pré-catalisadores".

[067]Em uma modalidade preferida da invenção, o catalisador de fosfinimina é definido pela fórmula:  $L(PI)MX_2$ , onde M é um metal de transição do grupo 4 selecionado a partir de Ti, Hf, Zr; PI é um ligando de fosfinimina; L é um ligando do tipo ciclopentadienil substituído ou não-substituído; e X é um ligando ativável.

[068]Em uma modalidade preferida da invenção, o catalisador de fosfinimina terá um ligando de fosfinimina que não está em ponte, ou não faz uma ponte com outro ligando dentro da esfera de coordenação do metal do catalisador de fosfinimina, tal como, por exemplo, um ligando do tipo ciclopentadienil.

[069]Em uma modalidade preferida da invenção, o catalisador de fosfinimina terá um ligando do tipo ciclopentadienil, que não está em ponte, ou não faz uma ponte com outro ligando dentro da esfera de coordenação do metal do catalisador de

fosfinimina, tal como, por exemplo, um ligando de fosfinimina.

[070]O ligando de fosfinimina é definido pela fórmula:  $R^1_3P = N-$ , em que cada  $R^1$  é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em um átomo de hidrogênio; um átomo de halogênio; um radical hidrocarbíl  $C_{1-20}$  que é não-substituído ou adicionalmente substituído por um ou mais átomo de halogêneo; um radical alquil  $C_{1-20}$ ; um radical alcóxi  $C_{1-8}$ ; um aril  $C_{6-10}$  ou radical arilóxi; um radical amido; um radical silil; e um radical germanil; P é fósforo e N é nitrogênio (que se liga com o metal M).

[071]Em uma modalidade da invenção, o ligando de fosfinimina é escolhido, de modo que cada  $R^1$  é um radical hidrocarbíl. Em uma modalidade particular da invenção, o ligando de fosfinimina é tri-(butil terciário)fosfinimina (isto é, onde cada  $R^1$  é um grupo butil terciário ou um grupo t-Bu, para abreviar).

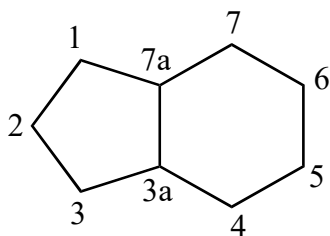
[072]Tal como é aqui usado, o termo ligando "do tipo ciclopentadienil" pretende incluir ligandos que contêm, pelo menos, um anel de cinco átomos de carbono, que está ligado ao metal através de ligação  $\eta$ -5 (ou, em alguns casos,  $\eta$ -3). Assim, o termo "do tipo ciclopentadienil" inclui, por exemplo, ciclopentadienil não-substituído, ciclopentadienil único ou multiplamente substituído, indenil não-substituído, indenil único ou multiplamente substituído, fluorenil não-substituído e fluorenil único ou multiplamente substituído. Versões hidrogenadas de ligandos de indenil e fluorenil também são contempladas para uso na presente invenção, desde que o anel de cinco átomos de carbono que se liga ao metal através da ligação  $\eta$ -5 (ou, em alguns casos,  $\eta$ -3) permanece intacto. Os substituintes para um ligando de ciclopentadienil, um ligando de indenil (ou versão hidrogenada dos mesmos) e um ligando de fluorenil (ou uma versão hidrogenada dos mesmos) podem ser selecionados a partir do grupo consistindo em um radical  $C_{1-30}$  hidrocarbíl (radical hidrocarbíl que pode ser não-substituído ou adicionalmente substituído, por exemplo, por um grupo halogeneto e/ou um hidrocarbíl; por exemplo um radical hidrocarbíl  $C_{1-}$

30 substituído adequado é um grupo pentafluorobenzil, tal como  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$ ); um átomo de halogênio; um radical  $\text{C}_{1-8}$  alcóxi; um radical  $\text{C}_{6-10}$  aril ou arilóxi (cada um dos quais pode ser ainda substituído, por exemplo, por um grupo halogeneto e/ou um hidrocarbíl); um radical amido, que é não-substituído ou substituído por até dois radicais  $\text{C}_{1-8}$  alquil; um radical fosfido que é não-substituído ou substituído por até dois radicais  $\text{C}_{1-8}$  alquil; um radical silil de fórmula  $-\text{Si}(\text{R}')_3$ , em que cada  $\text{R}'$  é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, um radical  $\text{C}_{1-8}$  alquil ou alcóxi, radicais  $\text{C}_{6-10}$  aril ou arilóxi; e um radical germanil de fórmula  $-\text{Ge}(\text{R}')_3$ , em que  $\text{R}'$  é como definido imediatamente acima.

[073]O termo "grupo aril perfluorado" significa que cada átomo de hidrogênio ligado a um átomo de carbono em um grupo aril foi substituído por um átomo de flúor tal como é bem compreendido na técnica (por exemplo, um grupo fenil perfluorado ou substituinte tem a fórmula  $-\text{C}_6\text{F}_5$ ).

[074]Em uma modalidade da invenção, o catalisador de fosfinimina terá um ligando de indenil único ou multiplamente substituído e um ligando de fosfinimina que é substituído por três substituintes butil terciários.

[075]Um ligando de indenil (ou "Ind" para abreviar), tal como definido na presente invenção irá ter átomos de carbono de estrutura principal com o esquema de numeração fornecido abaixo, de modo que a localização de um substituinte pode ser prontamente identificada.



[076]Em uma modalidade da invenção, o catalisador de fosfinimina terá um único ligando de indenil substituído e um ligando de fosfinimina que é substituído por três substituintes butil terciários.

[077]Em uma modalidade da invenção, o catalisador de fosfinimina terá um

ligando de indenil único ou multiplamente substituído, onde o substituinte é selecionado a partir do grupo consistindo em um grupo alquil substituído ou não-substituído, um grupo aril substituído ou um não-substituído, e um grupo benzil substituído ou não-substituído (por exemplo,  $C_6H_5CH_2-$ ). Os substituintes adequados para o grupo alquil, aril ou benzil podem ser selecionados a partir do grupo que consiste em grupos alquil, grupos aril, grupos alcóxi, grupos arilóxi, grupos alquilaril (por exemplo, um grupo benzil), grupos arilalquil e grupos halogeneto.

[078]Em uma modalidade da invenção, o catalisador de fosfinimina terá um único ligando de indenil substituído,  $R^2$ -indenil, em que o substituinte  $R^2$  é um grupo alquil substituído ou não-substituído, um grupo aril substituído ou não-substituído, ou um grupo benzil substituído ou não-substituído. Os substituintes adequados para um grupo  $R^2$  alquil,  $R^2$  aril ou um  $R^2$  benzil podem ser selecionados a partir do grupo que consiste em grupos alquil, grupos aril, grupos alcóxi, grupos arilóxi, grupos alquilaril (por exemplo, um grupo benzil), grupos arilalquil e grupos halogeneto.

[079]Em uma modalidade da invenção, o catalisador de fosfinimina terá um ligando de indenil que tem, pelo menos, um substituinte na posição 1 ( $1-R^2$ ), em que o substituinte  $R^2$  é um grupo alquil substituído ou não-substituído, um grupo aril substituído ou não-substituído, ou um grupo benzil substituído ou não-substituído. Os substituintes adequados para um grupo  $R^2$  alquil,  $R^2$  aril ou um  $R^2$  benzil podem ser selecionados a partir do grupo que consiste em grupos alquil, grupos aril, grupos alcóxi, grupos arilóxi, grupos alquilaril (por exemplo, um grupo benzil), grupos arilalquil e grupos halogeneto.

[080]Em uma modalidade da invenção, o catalisador de fosfinimina terá um único ligando de indenil substituído,  $1-R^2$ -Indenil, onde o substituinte  $R^2$  está na posição 1 do ligando de indenil, e é um grupo alquil substituído ou não-substituído, um grupo aril substituído ou não-substituído, ou um grupo benzil substituído ou não-substituído. Os substituintes adequados para um grupo  $R^2$  alquil,  $R^2$  aril ou  $R^2$  benzil



podem ser selecionados a partir do grupo que consiste em grupos alquil, grupos aril, grupos alcóxi, grupos arilóxi, grupos alquilaril (por exemplo, um grupo benzil), grupos arilalquil e grupos halogeneto.

[081]Em uma modalidade da invenção, o catalisador de fosfinimina terá um único ligando de indenil substituído, 1-R<sup>2</sup>-Indenil, onde o substituinte R<sup>2</sup> é um grupo alquil substituído com halogeneto (parcialmente/totalmente), um grupo benzil substituído com halogeneto (parcialmente/totalmente), ou um grupo aril substituído com halogeneto (parcialmente/totalmente).

[082]Em uma modalidade da invenção, o catalisador de fosfinimina terá um único ligando de indenil substituído, 1-R<sup>2</sup>-Indenil, onde o substituinte R<sup>2</sup> é um grupo benzil substituído com halogeneto (parcialmente/totalmente).

[083]Quando presente em um ligando de indenil, um grupo benzil pode ser parcialmente ou totalmente substituído por átomos de halogeneto, de preferência, átomos de flúor. O grupo aril do grupo benzil pode ser um grupo aril perfluorado, um grupo fenil substituído com flúor 2, 6 (isto é, orto) ou um grupo fenil substituído com flúor 2,4,6 (isto é, orto/para) ou um grupo fenil substituído com flúor 2, 3, 5, 6 (isto é, orto/meta), respectivamente. O grupo benzil está, em uma modalidade da invenção, localizado na posição 1 do ligando de indenil.

[084]Em uma modalidade da invenção, o catalisador de fosfinimina terá um único ligando de indenil substituído, 1-R<sup>2</sup>-indenil, em que o substituinte R<sup>2</sup> é um grupo pentafluorobenzil (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-).

[085]Em uma modalidade da invenção, o catalisador de fosfinimina tem a fórmula: (1-R<sup>2</sup>-(Ind))M(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>, em que R<sup>2</sup> é um grupo alquil substituído ou não-substituído, um grupo aril substituído ou não-substituído, ou um grupo benzil substituído ou não-substituído, em que os substituintes para o grupo alquil, aril ou benzil são selecionados a partir do grupo que consiste em alquil, aril, alcóxi, arilóxi, alquilaril, arilalquil e substituintes de halogeneto; M é Ti, Zr ou Hf; e X é um ligando

ativável.

[086]Em uma modalidade da invenção, o catalisador de fosfinimina tem a fórmula:  $(1-R^2-(Ind))M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ , em que  $R^2$  é um grupo alquil, um grupo aril ou um grupo benzil, e em que cada um do grupo alquil, o grupo aril, e o grupo benzil pode ser não-substituído ou substituído por, pelo menos, um átomo de flúor; M é Ti, Zr ou Hf; e X é um ligando ativável.

[087]Em uma modalidade da invenção, o catalisador de fosfinimina tem a fórmula:  $(1-R^2-(Ind))M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ , em que  $R^2$  é um grupo alquil, um grupo aril ou um grupo benzil, e em que cada um do grupo alquil, o grupo aril, e o grupo benzil pode ser não-substituído ou substituído por, pelo menos, um átomo de halogeneto; M é Ti, Zr ou Hf; e X é um ligando ativável.

[088]Em uma modalidade da invenção, o catalisador de fosfinimina tem a fórmula:  $(1-R^2-(Ind))M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ , em que  $R^2$  é um grupo alquil, um grupo aril ou um grupo benzil, e em que cada um do grupo alquil, o grupo aril, e o grupo benzil pode ser não-substituído ou substituído por, pelo menos, um átomo de flúor; e X é um ligando ativável.

[089]Em uma modalidade da invenção, o catalisador de fosfinimina tem a fórmula:  $(1-C_6F_5CH_2-Ind))M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ , em que M é Ti, Zr ou Hf; e X é um ligando ativável.

[090]Em uma modalidade da invenção, o catalisador de fosfinimina tem a fórmula:  $(1-C_6F_5CH_2-Ind)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$ , em que X é um ligando ativável.

[091]Outros catalisadores de metal de organotransição que também podem ser contemplados para uso na presente invenção incluem os catalisadores de metalloceno (que têm dois ligandos do tipo ciclopentadienil), e os catalisadores de geometria constrangidos (que têm um ligando do tipo amido e um ligando do tipo ciclopentadienil). Alguns exemplos não-limitativos de catalisadores de metalloceno, que podem ou não podem ser úteis, podem ser encontrados nas Patentes U.S. de

Números 4.808.561; 4.701.432; 4.937.301; 5.324.800; 5.633.394; 4.935.397; 6.002.033 e 6.489.413, que são aqui incorporados por referência. Alguns exemplos não-limitativos de catalisadores de geometria constrangidos, os quais podem ou não podem ser úteis, podem ser encontrados nas Patentes U.S. de Números 5.057.475; 5.096.867; 5.064.802; 5.132.380; 5.703.187 e 6.034.021, todas as quais são aqui incorporadas por referência na sua totalidade.

[092]Na presente invenção, o termo "ativável", significa que o ligando X pode ser clivado a partir do centro de metal M por meio de uma reação de protonólise ou captado a partir do centro de metal M por compostos ativadores de catalisador ácido ou eletrofílico adequados (também conhecidos como compostos "co-catalisadores"), respectivamente, exemplos dos quais são descritos abaixo. O ligante ativável X pode também ser transformado em um outro ligando, o qual é clivado ou captado a partir do centro de metal M (por exemplo, um halogeneto pode ser convertido a um grupo alquil). Sem pretender ficar limitado pela teoria, reações de protonólise ou abstração geraram um centro de metal "catiônico" ativo que pode polimerizar as olefinas.

[093]Em modalidades da presente invenção, o ligante ativável, X é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste em um átomo de hidrogênio; um átomo de halogênio, um radical C<sub>1-10</sub> hidrocarbíl; um radical C<sub>1-10</sub> alcóxi; e C<sub>6-10</sub> aril ou um radical arilóxi, em que cada um de hidrocarbíl, alcóxi, aril, ou radicais aril óxidos podem ser não-substituídos ou adicionalmente substituídos por um ou mais halogêneos ou outro grupo; um C<sub>1-8</sub> alquil; um C<sub>1-8</sub> alcóxi, um C<sub>6-10</sub> aril ou arilóxi; um amido ou um radical fosfido, mas em que X não é um ciclopentadienil. Dois ligandos X podem também ser unidos uns aos outros e formar, por exemplo, um ligando dieno substituído ou não-substituído (isto é, 1,3-butadieno); ou um grupo contendo heteroátomo deslocalizado, tal como um grupo acetato ou acetamidinato. Em uma modalidade conveniente da invenção, cada X é independentemente

selecionado a partir do grupo consistindo em um átomo de halogeneto, um radical C<sub>1-4</sub> alquil e um radical benzil.

[094]Ligandos ativáveis particularmente adequados são monoaniônicos, tal como um halogeneto (por exemplo, cloreto) ou um grupo hidrocarbíl (por exemplo, metil, benzil).

[095]O ativador de catalisador (ou simplesmente o "ativador" para abreviar) utilizado para ativar o catalisador de polimerização de metal de transição pode ser qualquer ativador adequado, incluindo um ou mais ativadores selecionados a partir do grupo que consiste em alquilaluminóxanos e ativadores iônicos, opcionalmente juntos com um agente de alquilação.

[096]Sem pretender ficar limitado pela teoria, pensa-se que alquilaluminóxanos sejam compostos complexos de alumínio de fórmula:  $R^3_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3_2$ , em que cada  $R^3$  é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em radicais C<sub>1-20</sub> hidrocarbíl e m é de 3 a 50. Opcionalmente, um fenol impedido pode ser adicionado ao alquilaluminóxano para proporcionar uma relação molar de Al<sup>1</sup>: fenol impedido de 2: 1 a 5: 1 quando o fenol impedido está presente.

[097]Em uma modalidade da invenção,  $R^3$  de alquilaluminóxano, é um radical metil e m é de 10 a 40.

[098]Os alquilaluminóxanos são normalmente utilizados em excesso molar substancial comparado à quantidade de metal de transição do Grupo 4 no composto/complexo organometálico. As relações molares do metal de transição de Al<sup>1</sup>: Grupo 4 podem ser de cerca de 10:1 a cerca de 10.000:1, de preferência, de cerca de 30:1 a cerca de 500:1.

[099]Em uma modalidade da invenção, o ativador de catalisador é metilaluminóxano (MAO).

[0100]Em uma modalidade da invenção, o ativador de catalisador é

metilaluminoxano modificado (MMAO).

[0101]É bem conhecido na técnica, que o alquilaluminoxano pode ter papéis duplos tanto como um alquilador e um ativador. Assim, um ativador de alquilaluminoxano é, muitas vezes, utilizado em combinação com ligandos ativáveis, tais como halogêneos.

[0102]Em alternativa, o ativador de catalisador da presente invenção pode ser uma combinação de um agente alquilante (que pode também servir como um sequestrante) com um ativador capaz de ionizar o grupo 4 do catalisador de metal de transição (isto é, um ativador iônico). Neste contexto, o ativador pode ser escolhido a partir de um ou mais alquilaluminoxano e/ou um ativador iônico, uma vez que um alquilaluminoxano pode servir tanto como um ativador e um agente de alquilação.

[0103]Quando presente, o agente de alquilação pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em  $(R^4)_p \text{MgX}^{2-p}$ , em que  $X^2$  é um halogeneto e cada  $R^4$  é selecionado independentemente a partir do grupo consistindo em radicais  $C_{1-10}$  alquil e  $p$  é 1 ou 2;  $R^4\text{Li}$ , em que  $R^4$  é como definido acima,  $(R^4)_q \text{ZnX}^{2-q}$ , em que  $R^4$  é como definido acima,  $X^2$  é halogênio e  $q$  é 1 ou 2;  $(R^4)_s \text{Al}^2\text{X}^{2-3-s}$ , em que  $R^4$  é como definido acima,  $X^2$  é halogênio e  $s$  é um número inteiro de 1 a 3. De preferência, nos compostos acima,  $R^4$  é um radical  $C_{1-4}$  alquil, e  $X^2$  é cloro. Os compostos comercialmente disponíveis incluem trietil alumínio (TEAL), cloreto de dietil alumínio (DEAC), dibutil magnésio  $((\text{Bu})_2\text{Mg})$ , e butil etil magnésio (BuEtMg ou BuMgEt). Alquilaluminoxanos também podem ser utilizados como agentes de alquilação.

[0104]O ativador iônico pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em: (i) compostos da fórmula  $[\text{R}^5]^+ [\text{B}(\text{R}^6)_4]^-$ , em que B é um átomo de boro,  $\text{R}^5$  é um cátion aromático  $C_{5-7}$  cíclico ou um cátion de trifenil metil e cada  $\text{R}^6$  é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste em radicais fenil, os quais são

substituídos ou não-substituídos com 3 a 5 substituintes selecionados a partir do grupo que consiste em um átomo de flúor, um C<sub>1-4</sub> alquil ou um radical alcóxi que é substituído ou não-substituído por um átomo de flúor; e um radical silil de fórmula geral --Si--(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>; em que cada R<sup>7</sup> é selecionado independentemente a partir do grupo que consiste em um átomo de hidrogênio e um radical C<sub>1-4</sub> alquil; e (ii) compostos da fórmula [(R<sup>8</sup>)<sub>t</sub> ZH]<sup>+</sup> [B(R<sup>6</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, em que B é um átomo de boro, H é um átomo de hidrogênio, Z é um átomo de nitrogênio ou átomo de fósforo, t é 2 ou 3 e R<sup>8</sup> é selecionado a partir do grupo que consiste em radicais C<sub>1-8</sub> alquil, um radical fenil o qual é não-substituído ou substituído por até três radicais C<sub>1-4</sub> alquil, ou um R<sup>8</sup> tomado junto com o átomo de nitrogênio pode formar um radical de anilínio e R<sup>6</sup> é como definido acima; e (iii) compostos de fórmula B(R<sup>6</sup>)<sub>3</sub>, em que R<sup>6</sup> é como definido acima.

[0105]Nos compostos acima, de preferência, R<sup>6</sup> é um radical de pentafluorofenil, e R<sup>5</sup> é um cátion de trifenilmetil, Z é um átomo de nitrogênio e R<sup>8</sup> é um grupo C<sub>1-4</sub> alquil ou R<sup>8</sup> tomado junto com o átomo de nitrogênio forma um radical de anilínio o qual está substituído por dois radicais C<sub>1-4</sub> alquil.

[0106]Exemplos de compostos capazes de ionizar o catalisador de metal de transição incluem os seguintes compostos: trietilamônio de tetra (fenil) boro, tripropilamônio de tetra (fenil) boro, tri (n-butil) amônio de tetra (fenil) boro, trimetilamônio de tetra (p-tolil) boro, trimetilamônio de tetra (o-tolil) boro, tributilamônio de tetra (pentafluorofenil) boro, tripropilamônio de tetra (o, p-dimetilfenil) boro, tributilamônio de tetra (m, m-dimetilfenil) boro, tributilamônio de tetra (p-trifluorometilfenil) boro, tributilamônio de tetra (pentafluorofenil) boro, tri (n-butil) amônio de tetra (o-tolil) boro, N, N-dimetilanilínio de tetra (fenil) boro, N, N-dietilanilínio de tetra (fenil) boro, N, N-dietilanilínio de tetra (fenil)n-butilboro, N, N-2,4,6-pentametilanilínio de tetra (fenil) boro, di-(isopropil) amônio de tetra (pentafluorofenil) boro, diciclohexilamônio de tetra (fenil) boro, trifenilfosfônio tetra

fenil) boro, tri ( metilfenil) fosfônio de tetra (fenil) boro, tri (dimetilfenil) fosfônio de tetra (fenil) boro, tropílio tetraquispentafluorofenil borato, trifenilmetílio tetraquispentafluorofenil borato, benzeno (diazônio) tetraquispentafluorofenil borato, tropílio feniltris-pentafluorofenil borato, trifenilmetílio fenil-trispentafluorofenil borato, benzeno (diazônio) feniltrispentafluorofenil borato, tropílio tetraquis (2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato, trifenilmetílio tetraquis (2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato, benzeno (diazônio) tetraquis (3,4,5-trifluorofenil) borato, tropílio tetraquis (3,4,5-trifluorofenil) borato, benzeno (diazônio) tetraquis (3,4,5-trifluorofenil) borato, tropílio tetraquis (1,2,2-trifluoroetenil) borato, trofenilmetílio tetraquis (1,2,2-trifluoroetenil) borato, benzeno (diazônio) tetraquis (1,2,2-trifluoroetenil) borato, tropílio tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorofenil) borato, trifenilmetílio tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorofenil) borato, e benzeno (diazônio) tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorofenil) borato.

[0107]Ativadores comercialmente disponíveis que são capazes de ionizar o catalisador de metal de transição incluem: N, N-dimetilanilíniotetraquispentafluorofenil borato ( $[\text{Me}_2\text{NHPH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ); e trifenilmetílio tetraquispentafluorofenil borato ( $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ); e trispentafluorofenil boro.

[0108]Em uma modalidade da invenção, os compostos ativadores iônicos podem ser utilizados em quantidades que proporcionam uma relação molar de metal de transição do Grupo 4 para boro que será de 1:1 a 1:6.

[0109]Opcionalmente, as misturas de alquilaluminóxanos e ativadores iônicos podem ser usados como ativadores para o complexo organometálico.

[0110]Na presente invenção, o sistema catalisador de polimerização irá, de preferência, compreender um suporte inerte (nota: os termos "suporte" e "suporte inerte" são utilizados indiferentemente na presente invenção). Em uma modalidade particular da invenção, o sistema catalisador de polimerização compreende um catalisador de fosfinimina que é suportado sobre um suporte inerte.

[0111]O suporte inerte utilizado na presente invenção pode ser qualquer suporte conhecido na técnica para ser adequado para uso com catalisadores de polimerização. Por exemplo, o suporte pode ser qualquer material de suporte poroso ou não-poroso, tal como talco, óxidos inorgânicos, cloretos inorgânicos, aluminofosfatos (isto é,  $\text{AlPO}_4$ ) e suportes de polímero (por exemplo, poliestireno, etc.). Por isso, os suportes incluem os Grupos 2, 3, 4, 5, 13 e 14, geralmente óxidos metálicos, tais como sílica, alumina, sílica-alumina, óxido de magnésio, cloreto de magnésio, zircônia, titânia, argila (por exemplo, montmorilonita) e misturas dos mesmos.

[0112]Suportes de aglomerados, tais como aglomerados de sílica e argila, também podem ser utilizados como um suporte na presente invenção.

[0113]Suportes são geralmente utilizados na forma calcinada. Um suporte de óxido inorgânico, por exemplo, irá conter grupos hidroxil de superfície acídica que irão reagir com um catalisador de polimerização. Antes do uso, o óxido inorgânico pode ser desidratado para remover a água e reduzir a concentração dos grupos hidroxil de superfície. A calcinação ou desidratação de um suporte é bem conhecida na técnica. Em uma modalidade da invenção, o suporte é calcinado a temperaturas acima de  $200^\circ\text{C}$ , ou acima de  $300^\circ\text{C}$ , ou acima de  $400^\circ\text{C}$ , ou acima de  $500^\circ\text{C}$ . Em outras modalidades, o suporte é calcinado a cerca de  $500^\circ\text{C}$  a cerca de  $1000^\circ\text{C}$ , ou de cerca de  $600^\circ\text{C}$  a cerca de  $900^\circ\text{C}$ . O suporte resultante pode ser livre de água adsorvida e pode ter um teor hidroxil de superfície de cerca de 0,1 a 5 mmoles/g de suporte, ou de 0,5 a 3 mmoles/g. A quantidade de grupos hidroxil, em um suporte de sílica, pode ser determinada de acordo com o método descrito por J.B. Peri e A.L. Hensley Jr., em *J. Phys. Chem.*, 72 (8), 1968, pg 2926.

[0114]O material de suporte, em especial, um óxido inorgânico, normalmente tem uma área de superfície de cerca de 10 a cerca de  $700\text{ m}^2/\text{g}$ , um volume de poro na faixa de cerca de 0,1 a cerca de  $4,0\text{ cc/g}$  e um tamanho de partícula médio de



cerca de 5 a cerca de 500  $\mu\text{m}$ . Em uma modalidade mais específica, o material de suporte tem uma área superficial de cerca de 50 a cerca de 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , um volume de poro na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 3,5  $\text{cc/g}$  e um tamanho de partícula médio dentre cerca de 10 a cerca de 200  $\mu\text{m}$ . Em outra modalidade mais específica do material de suporte tem uma área de superfície de cerca de 100 a cerca de 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , um volume de poro na faixa de cerca de 0,8 a cerca de 3,0  $\text{cc/g}$  e um tamanho de partícula médio de cerca de 5 a cerca de 100  $\mu\text{m}$ .

[0115]O material de suporte, em especial, um óxido inorgânico, tem tipicamente um tamanho médio de poro (isto é, diâmetro de poro) de cerca de 10 a cerca de 1000 Angstroms ( $\text{\AA}$ ). Em uma modalidade mais específica, o material de suporte tem um tamanho de poro médio de cerca de 50 a cerca de 500  $\text{\AA}$ . Em outra modalidade mais específica, o material de suporte tem um tamanho de poro médio de cerca de 75 a cerca de 350  $\text{\AA}$ .

[0116]A área superficial e volume de poro de um suporte podem ser determinados por adsorção de nitrogênio de acordo com técnicas B.E.T., que são bem conhecidas na técnica e são descritas no *Journal of the American Chemical Society*, 1938, v 60, pg 309-319.

[0117]Um suporte de sílica que é adequado para uso na presente invenção tem uma área de superfície alta e é amorfo. A título de exemplo apenas, sílicas úteis são comercialmente disponíveis sob a marca registrada de Sylopol® 958, 955 e 2408 por Catalisadores de Davison, uma Divisão de W.R. Grace e Company e ES-70W por Ineos Silica.

[0118]Suportes de aglomerado que compreendem um mineral de argila e um óxido inorgânico, podem ser preparados utilizando um número de técnicas bem conhecidas na técnica, incluindo peletização, extrusão, secagem ou precipitação, secagem por pulverização, moldagem em grânulos em um tambor de revestimento rotativo, e similares. Uma técnica de nodulização também pode ser usada. Métodos

para fazer os suportes de aglomerado que compreendem um mineral de argila e um óxido inorgânico incluem uma secagem por pulverização, uma pasta fluida de um mineral de argila e um óxido inorgânico. Métodos para fazer os suportes de aglomerado que compreendem um mineral de argila e um óxido inorgânico são descritos nas Patentes U.S. de Números 6.686.306; 6.399.535; 6.734.131; 6.559.090 e 6.958.375.

[0119]Um aglomerado de argila e óxido inorgânico, os quais são úteis na presente invenção podem ter as seguintes propriedades: uma área de superfície de cerca de 20 a cerca de 800 m<sup>2</sup>/g, de preferência, de 50 a cerca de 600 m<sup>2</sup>/g; partículas com uma densidade de volume de cerca de 0,15 a cerca de 1 g/ml, de preferência, de cerca de 0,20 a cerca de 0,75 g/ml; um diâmetro de poro médio de cerca de 30 a cerca de 300 Angstroms (Å), de preferência, de cerca de 60 a cerca de 150 Å; um volume de poro total de cerca de 0,10 a cerca de 2,0 cc/g, de preferência, de cerca de 0,5 a cerca de 1,8 cc/g; e um tamanho de partícula médio de cerca de 4 a 250 microns (μm), de preferência, de cerca de 8 a 100 microns.

[0120]Alternativamente, um suporte, por exemplo, um suporte de sílica, pode ser tratado com um ou mais sais do tipo: Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, como ensinado no Pedido de Patente Canadense Co-pendente No. 2.716.772. Suportes que foram tratados quimicamente de outra forma, também são contemplados para uso com os catalisadores e os processos da presente invenção.

[0121]A presente invenção não está limitada a qualquer processo particular para suportar um catalisador de metal de transição ou componentes do sistema de catalisador. Processos para a deposição de tais catalisadores (por exemplo, um catalisador de fosfinimina), bem como um ativador de catalisador sobre um suporte são bem conhecidos na técnica (para alguns exemplos não-limitativos de métodos de de suporte de catalisadores, ver "Supported Catalysts" por James H. Clark and Duncan J. Macquarrie, publicado online em 15 de novembro de 2002 na

Enciclopédia Kirk-Othmer de Chemical Technology Copyright© 2001 por John Wiley & Sons, Inc.; para alguns métodos não-limitativos para apoiar um catalisador de metal de organotransição, ver Patente U.S. No. 5.965.677). Por exemplo, um catalisador de metal de transição (por exemplo, um catalisador de fosfinimina) pode ser adicionado a um suporte através de co-precipitação com o material de suporte. O ativador pode ser adicionado ao suporte antes e/ou depois do catalisador de metal de transição ou junto com o catalisador de metal de transição. Opcionalmente, o ativador pode ser adicionado a um catalisador de metal de transição suportado in situ ou um catalisador de metal de transição pode ser adicionado ao suporte in situ ou um catalisador de metal de transição pode ser adicionado a um ativador suportado in situ. Um catalisador de metal de transição pode ser suspenso ou dissolvido em um diluente ou solvente adequado e, em seguida, adicionado ao suporte. Solventes ou diluentes adequados incluem, mas não são limitados a hidrocarbonetos e óleo mineral. Um catalisador de metal de transição, por exemplo, pode ser adicionado ao suporte sólido, sob a forma de um sólido, solução ou pasta fluida, seguido pela adição do ativador em forma sólida ou como uma solução ou pasta fluida. Catalisador de metal de transição (por exemplo, catalisador de fosfinimina), ativador de catalisador, e o suporte podem ser misturados juntos na presença ou ausência de um solvente.

#### Processo de Polimerização

[0122]As composições de copolímero da presente invenção são, de preferência, feitas usando um único reator, de preferência, de uma única fase gasosa ou reator de fase de pasta fluida. O uso de um sistema catalisador de polimerização que compreende um único catalisador de metal de transição em um único reator de fase gasosa é especialmente preferido.

[0123]As descrições detalhadas dos processos de polimerização de pasta fluida são amplamente relatadas na literatura de patente. Por exemplo, a

polimerização em forma de partícula, ou um processo de pasta fluida em que a temperatura é mantida abaixo da temperatura à qual o polímero entra em solução está descrito na Patente U.S. No. 3.248.179. Outros processos de pasta fluida incluem aqueles que empregam um reator de ciclo e os que utilizam uma pluralidade de reatores com agitação em séries, em paralelo, ou combinações dos mesmos. Exemplos não-limitativos de processos de pasta fluida incluem ciclo contínuo ou processos de tanque agitados. Outros exemplos de processos de pasta fluida são descritos na Patente U.S. No. 4.613.484.

[0124] Processos de pasta fluida são conduzidos na presença de um diluente de hidrocarboneto, tal como um alcano (incluindo isoalcanos), um aromático ou um cicloalcano. O diluente pode também ser o co-monômero de alfa olefina usado em copolimerizações. Os diluentes de alcano incluem propano, butanos, (isto é, butano normal e/ou isobutano), pentanos, hexanos, heptanos e octanos. Os monômeros podem ser solúveis em (ou miscíveis com) o diluente, mas não é o polímero (sob condições de polimerização). A temperatura de polimerização é, de preferência, de cerca de 5°C a cerca de 200°C, mais de preferência, menos do que cerca de 120°C tipicamente de cerca de 10°C a 100°C. A temperatura da reação é selecionada de modo que o copolímero de etileno é produzido sob a forma de partículas sólidas. A pressão da reação é influenciada pela escolha do diluente e temperatura de reação. Por exemplo, as pressões podem variar de 15 e 45 atmosferas (de cerca de 220 a 660 psi ou cerca de 1500 a cerca de 4600 kPa), quando isobutano é utilizado como diluente (ver, por exemplo, Patente U.S. No. 4.325.849) a aproximadamente o dobro (isto é, a partir de 30 a 90 atmosferas - cerca de 440 a 1300 psi ou cerca de 3000–9100 kPa) quando propano é utilizado (ver patente U.S. No. 5.684.097). A pressão em um processo de pasta fluida deve ser mantida suficientemente alta para manter, pelo menos, parte do monômero de etileno na fase líquida. A reação tipicamente tem lugar em um reator de ciclo fechado encamisado tendo um agitador

interno (por exemplo, uma roda de pás) e, pelo menos, uma perna de sedimentação. O catalisador, monômeros e diluentes são alimentados ao reator na forma de líquidos ou de suspensões. A pasta fluida circula através do reator e o revestimento é utilizado para controlar a temperatura do reator. Através de uma série de válvulas de alongamento, a pasta fluida entra em uma perna de sedimentação e, em seguida, é alongada na pressão para expandir o diluente e os monômeros não-reagidos e recuperar o polímero geralmente em um ciclone. O diluente e os monômeros não-reagidos são recuperados e reciclados de volta ao reator.

[0125]Um processo de polimerização em fase gasosa é geralmente realizado em um reator de leito fluidizado. Tais processos em fase gasosa são amplamente descritos na literatura (ver, por exemplo, as Patentes U.S. de Números 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 e 5.668.228). Em geral, um reator de polimerização em fase gasosa de leito fluidizado emprega um "leito" de polímero e o catalisador, que é fluidificado por um fluxo de monômero, co-monômero e outros componentes opcionais que são, pelo menos, parcialmente gasosos. O calor é gerado pela entalpia de polimerização do monômero (e co-monômeros) que flui através do leito. Monômero não-reagido, co-monômero e outras componentes gasosos opcionais saem do leito fluidizado e são colocados em contato com um sistema de resfriamento para remover o calor. A corrente de gás resfriada, incluindo o monômero, co-monômero e outros componentes opcionais (tais como, líquidos condensáveis), é em seguida, recirculada através da zona de polimerização, junto com o monômero "make-up" (e co-monômero) para substituir o que foi polimerizado no passe anterior. Simultaneamente, o produto de polímero é retirado do reator. Como será apreciado por aqueles versados na técnica, a natureza "fluidizada" do leito de polimerização ajuda a distribuir /misturar uniformemente o calor de reação e, assim, minimizar a formação de gradientes de temperatura localizados.

[0126]A pressão do reator em um processo em fase gasosa pode variar em torno da atmosférica a cerca de 600 psig. Em uma modalidade mais específica, a pressão pode variar entre cerca de 100 psig (690 kPa) a cerca de 500 psig (3448 kPa). Em outra modalidade mais específica, a pressão pode variar entre cerca de 200 psig (1379 kPa) a cerca de 400 psig (2759 kPa). Em ainda outra modalidade mais específica, a pressão pode variar de cerca de 250 psig (1724 kPa) a cerca de 350 psig (2414 kPa).

[0127]A temperatura do reator em um processo em fase gasosa pode variar de acordo com o calor de polimerização, como descrito acima. Em uma modalidade específica, a temperatura do reator pode estar entre cerca 30°C a cerca 130°C. Em outra modalidade específica, a temperatura do reator pode estar entre cerca 60°C a cerca 120°C. Ainda em outra modalidade específica, a temperatura do reator pode estar entre cerca 70°C a cerca 110°C. Ainda em outra modalidade específica, a temperatura de um processo em fase gasosa pode ser de cerca de 70°C a cerca de 100°C.

[0128]O processo de leito fluidizado anteriormente descrito é bem adaptado para a preparação de polietileno, mas outros monômeros (isto é, co-monômeros) podem também ser empregados. Os monômeros e co-monômeros incluem etileno e C<sub>3-12</sub> alfa olefinas, respectivamente, em que C<sub>3-12</sub> alfa olefinas são não-substituídas ou substituídas por até dois radicais C<sub>1-6</sub> alquil, C<sub>8-12</sub> monômeros vinil aromáticos, os quais são não-substituídos ou substituídos por até dois substituintes selecionados a partir do grupo que consiste em radicais C<sub>1-4</sub> alquil, C<sub>4-12</sub> diolefinas cíclicas ou de cadeia linear que são não-substituídas ou substituídas por um radical C<sub>1-4</sub> alquil. Exemplos não-limitativos ilustrativos dessas alfa-olefinas são um ou mais de propileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno e 1-deceno, estireno, alfa metil estireno, p-tert-butil estireno, e as olefinas cíclicas de anél constrangido, tais como ciclobuteno, ciclopenteno, diciticlopentadieno norborneno, norbornenos substituídos

por alquil, norbornenos substituídos com alquenil e similares (por exemplo, 5-metileno-2-norborneno e 5-etilideno-2-norborneno, biciclo(2,2,1)-hepta-2,5-dieno).

[0129]Em uma modalidade, a invenção é direcionada a um processo de polimerização envolvendo a polimerização de etileno com um ou mais de co-monômeros, incluindo co-monômeros lineares ou ramificados tendo de 3 a 30 átomos de carbono, de preferência, 3-12 átomos de carbono, mais de preferência, 3 a 8 átomos de carbono.

[0130]O processo é particularmente bem adequado para as reações de copolimerização envolvendo a polimerização de etileno em combinação com um ou mais dos co-monômeros, como por exemplo co-monômeros de alfa-olefinas, tais como propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1, estireno e olefinas cíclicas e policíclicas, tais como ciclopenteno, norborneno e ciclohexeno ou uma combinação dos mesmos. Outros co-monômeros para uso com etileno podem incluir monômeros vinil polares, diolefinas, tais como 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno, e outros monômeros insaturados, incluindo monômeros de acetileno e aldeído. Alfa-olefinas superiores e polienos ou macrômeros podem também ser usados.

[0131]De preferência, o co-monômero é uma alfa-olefina tendo de 3 a 15 átomos de carbono, de preferência, 4 a 12 átomos de carbono e mais de preferência, 4 a 10 átomos de carbono.

[0132]Em uma modalidade da invenção, etileno compreende pelo menos 75% em peso do peso total de monômero (isto é, etileno) e co-monômero (isto é, alfa olefina) que é alimentado a um reator de polimerização.

[0133]Em uma modalidade da invenção, etileno compreende pelo menos 85% em peso do peso total de monômero (isto é, etileno) e co-monômero (isto é, alfa olefina) que é alimentado a um reator de polimerização.

[0134]Em uma modalidade da invenção, o etileno é polimerizado com, pelo

menos, dois co-monômeros diferentes para formar um terpolímero e similares, os co-monômeros preferidos são uma combinação de monômeros, monômeros de alfa-olefina tendo 3 a 10 átomos de carbono, mais de preferência, 3 a 8 de carbono átomos, opcionalmente com, pelo menos, um monômero dieno. Os terpolímeros preferidos incluem as combinações, tais como etileno/buteno-1/hexeno-1, etileno/propileno/buteno-1, etileno/propileno/hexeno-1, etileno/propileno/norbornadieno, etileno/propileno/1,4-hexadieno e similares.

[0135]Em uma modalidade da invenção, um copolímero de etileno e uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono são feitos em um único reator na presença de um sistema catalisador de polimerização que compreende um único catalisador de metal de organotransição do Grupo 4.

[0136]Em uma modalidade da invenção, um copolímero de etileno e uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono são feitos em um único reator de fase gasosa na presença de um sistema catalisador de polimerização que compreende um único catalisador de metal de organotransição do Grupo 4.

[0137]Em uma modalidade da invenção, um copolímero de etileno e uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono são feitos em um único reator na presença de um sistema catalisador de polimerização que compreende um único catalisador de metal de organotransição do Grupo 4; um ativador de catalisador; e um suporte.

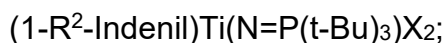
[0138]Em uma modalidade da invenção, um copolímero de etileno e uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono são feitos em um único reator de fase gasosa na presença de um sistema catalisador de polimerização que compreende um único catalisador de metal de organotransição do Grupo 4; um ativador de catalisador; e um suporte.

[0139]Em uma modalidade da invenção, um copolímero de etileno e uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono são feitos em um único reator de fase



gasosa na presença de um sistema catalisador de polimerização que compreende um único catalisador de metal de transição, em que o único catalisador de metal de transição é um catalisador de fosfinimina do Grupo 4.

[0140]Em uma modalidade da invenção, um copolímero de etileno e uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono são feitos em um único reator de fase gasosa na presença de um sistema catalisador de polimerização que compreende um único catalisador de metal de transição, em que o único catalisador de metal de transição é um catalisador de fosfinimina do Grupo 4, tendo a fórmula:



[0141]em que  $R^2$  é um grupo alquil substituído ou não-substituído, um grupo aril substituído ou não-substituído, ou um grupo benzil substituído ou não-substituído, em que os substituintes para o grupo alquil, aril ou benzil são selecionados a partir do grupo que consiste em alquil, aril, alcóxi, arilóxi, alquilaril, arilalquil e substituintes de halogeneto; e em que X é um ligando ativável.

[0142]Em uma modalidade da invenção, um copolímero de etileno e uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono são feitos em um único reator de fase gasosa com um sistema catalisador de polimerização que compreende: um catalisador de fosfinimina; um co-catalisador de alquilaluminóxano; e um suporte.

[0143]Em uma modalidade da invenção, um copolímero de etileno e uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono são feitos em um único reator de fase gasosa com um sistema catalisador de polimerização que compreende: um catalisador de fosfinimina; um co-catalisador de alquilaluminóxano; um suporte; e um modificador de catalisador (que está descrito abaixo).

[0144]Em uma modalidade da invenção, um copolímero de etileno e uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono são feitos em um único reator com um sistema catalisador de polimerização que compreende: um catalisador de fosfinimina tendo a fórmula  $(1-R^2\text{-Ind}) Ti (N = P (t\text{-Bu})_3)X_2$  em que  $R^2$  é um grupo alquil, um

grupo aril ou um grupo benzil, em que cada um do grupo alquil, o grupo aril, ou o grupo benzil pode ser não-substituído ou substituído por, pelo menos, um átomo de halogeneto, e onde X é um ligando ativável; e um ativador.

[0145]Em uma modalidade da invenção, um copolímero de etileno e uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono são feitos em um único reator de fase gasosa com um sistema catalisador de polimerização que compreende: um catalisador de fosfinimina tendo a fórmula  $(1-R^2-Ind) Ti (N = P (t-Bu)_3)X_2$  em que  $R^2$  é um grupo alquil, um grupo aril ou um grupo benzil, em que cada um do grupo alquil, o grupo aril, ou o grupo benzil pode ser não-substituído ou substituído por, pelo menos, um átomo de halogeneto, onde X é um ligando ativável; um ativador; e um suporte inerte.

[0146]Em uma modalidade da invenção, um copolímero de etileno e uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono são feitos em um único reator de fase gasosa com um sistema catalisador de polimerização que compreende: um catalisador de fosfinimina tendo a fórmula  $(1-R^2-Ind) Ti (N = P (t-Bu)_3)X_2$  em que  $R^2$  é um grupo alquil, um grupo aril ou um grupo benzil, em que cada um do grupo alquil, o grupo aril, ou o grupo benzil pode ser não-substituído ou substituído por, pelo menos, um átomo de halogeneto, onde X é um ligando ativável; um ativador; um suporte inerte; e um modificador do catalisador.

[0147]Em uma modalidade da invenção, o copolímero é um copolímero de etileno e uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono, e é feito em um único reator de fase gasosa com um sistema catalisador de polimerização que compreende: um catalisador de fosfinimina tendo a fórmula  $(1-C_6F_5CH_2-Ind) Ti (N = P (t-Bu)_3)X_2$  em que X é um ligando ativável; um ativador; e um suporte inerte.

[0148]Em uma modalidade da invenção, o copolímero é um copolímero de etileno e uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono, e é feito em um único reator de fase gasosa com um sistema catalisador de polimerização que

compreende: um catalisador de fosfinimina tendo a fórmula  $(1-C_6F_5CH_2-Ind) Ti (N = P (t-Bu)_3)X_2$  em que X é um ligante ativável; um ativador; um suporte inerte; e um modificador do catalisador.

[0149]Em uma modalidade da invenção, um processo de polimerização de olefina fornece um copolímero de etileno, o processo que compreende colocar em contato etileno e, pelo menos, uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono, com um sistema catalisador de polimerização em um único reator de fase gasosa; em que o sistema catalisador de polimerização compreende um único catalisador de metal de transição, um suporte, e um ativador de catalisador; e em que o único catalisador de metal de transição é um catalisador de metal de organotransição do Grupo 4.

[0150]Em uma modalidade da invenção, um processo de polimerização de olefina fornece um copolímero de etileno, o processo que compreende colocar em contato etileno e, pelo menos, uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono, com um sistema catalisador de polimerização em um único reator de fase gasosa; em que o sistema catalisador de polimerização compreende um único catalisador de metal de transição, um suporte, um ativador de catalisador, e um modificador do catalisador; e em que o único catalisador de metal de transição é um catalisador de metal de organotransição do Grupo 4.

[0151]Em uma modalidade da invenção, um processo de polimerização de olefina fornece um copolímero de etileno, o processo que compreende colocar em contato etileno e, pelo menos, uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono, com um sistema catalisador de polimerização em um único reator de fase gasosa; em que o sistema catalisador de polimerização compreende um único catalisador de metal de transição, um suporte, e um ativador de catalisador; e em que o catalisador de metal de transição é um único catalisador de fosfinimina do Grupo 4.

[0152]Em uma modalidade da invenção, um processo de polimerização de

olefina fornece um copolímero de etileno, o processo que compreende colocar em contato etileno e, pelo menos, uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono, com um sistema catalisador de polimerização em um único reator de fase gasosa; em que o sistema catalisador de polimerização compreende um único catalisador de metal de transição, um suporte, um ativador de catalisador, e um modificador do catalisador; e em que o único catalisador de metal de transição é um catalisador de fosfinimina do Grupo 4.

[0153]Em uma modalidade da invenção, um processo de polimerização de olefina fornece um copolímero de etileno, o processo que compreende colocar em contato etileno e, pelo menos, uma alfa-olefina tendo de 3-8 átomos de carbono, com um sistema catalisador de polimerização em um único reator de fase gasosa; em que o sistema catalisador de polimerização compreende um único catalisador de metal de transição, um suporte, um ativador de catalisador, e um modificador do catalisador; e em que o único catalisador de metal de transição é um catalisador de fosfinimina do Grupo 4 tendo a fórmula:  $(1-R^2\text{-Indenil}) Ti (N = P (t\text{-Bu})_3)X_2$  é um grupo alquil substituído ou não-substituído, um grupo aril substituído ou não-substituído, ou um grupo benzil substituído ou não-substituído, em que os substituintes para o grupo alquil, aril ou benzil são selecionados a partir do grupo que consiste em alquil, aril, alcóxi, arilóxi, alquilaril, arilalquil e substituintes de halogeneto; e em que X é um ligando ativável.

[0154]O sistema catalisador de polimerização pode ser alimentado a um sistema reator em um número de maneiras. Se o catalisador de metal de transição é suportado sobre um suporte adequado, o catalisador de metal de transição pode ser alimentado a um reator em um modo seco utilizando um alimentador de catalisador seco, exemplos dos quais são bem conhecidos na técnica. Alternativamente, um catalisador de metal de transição suportado pode ser alimentado para um reator como uma pasta fluida em um diluente adequado. Se o catalisador de metal de

transição não for suportado, o catalisador pode ser alimentado a um reator como uma solução ou como uma pasta fluida em um solvente ou diluentes adequados. Os componentes do sistema catalisador de polimerização, os quais podem incluir um catalisador de metal de transição, um ativador, um sequestrante, um suporte inerte, e um modificador do catalisador, podem ser combinados antes da sua adição a uma zona de polimerização, ou podem ser combinados na rota para uma zona de polimerização. Para combinar os componentes do sistema catalisador de polimerização na rota para uma zona de polimerização, os quais podem ser alimentados como soluções ou pastas fluidas (em solventes ou diluentes adequados) usando várias configurações de linhas de alimentação que podem tornar-se coincidentes antes de atingir o reator. Tais configurações podem ser concebidas para proporcionar áreas em que os componentes do sistema de catalisador que fluem para um reator podem misturar e reagir uns com os outros ao longo vários tempos "seguros" que podem ser moderados pela alteração das taxas de fluxo da solução ou pasta fluida dos componentes do sistema catalisador.

#### Modificador de Catalisador

[0155]Um "modificador de catalisador" é um composto que, quando adicionado a um sistema catalisador de polimerização ou utilizado na presença do mesmo em quantidades adequadas, pode reduzir, prevenir ou mitigar, pelo menos, um: de incrustação, folhas, variações de temperatura, e nível estático de um material no reator de polimerização; pode alterar as cinéticas do catalisador; e/ou pode alterar as propriedades do produto de copolímero obtido em um processo de polimerização.

[0156]Um modificador do catalisador do tipo amina de cadeia longa pode ser adicionado a uma zona do reator (ou equipamento de processamento associado) separadamente a partir do sistema catalisador de polimerização, como parte do sistema catalisador de polimerização, ou ambos, como descrito no Pedido de

Patente CA co-pendente No. 2.742.461. A amina de cadeia longa pode ser uma monoalcanolamina substituída de cadeia longa, ou uma dialcanolamina substituída de cadeia longa, como descrita no Pedido de Patente CA co-pendente No. 2.742.461, o qual é aqui incorporado na totalidade.

[0157]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador empregado compreende, pelo menos, um composto de amina de cadeia longa representado pela fórmula:  $R^9R^{10}_xN((CH_2)_nOH)_y$  em que  $R^9$  é um grupo hidrocarbíl tendo de 5 a 30 átomos de carbono,  $R^{10}$  é hidrogênio ou um grupo hidrocarbíl tendo de 1 a 30 átomos de carbono,  $x$  é 1 ou 0,  $y$  é 1, quando  $x$  é 1,  $y$  é 2 quando  $x$  é 0, cada  $n$  é independentemente um número inteiro de 1 a 30, quando  $y$  é 2, e  $n$  é um número inteiro de 1 a 30, quando  $y$  é 1.

[0158]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador compreende, pelo menos, uma monoalcanolamina substituída de cadeia longa representada pela fórmula  $R^9R^{10}N((CH_2)_nOH)$  em que  $R^9$  é um grupo hidrocarbíl tendo de 5 a 30 átomos de carbono,  $R^{10}$  é um hidrogênio ou um grupo hidrocarbíl tendo de 1 a 30 átomos de carbono, e  $n$  é um número inteiro de 1-20.

[0159]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador compreende, pelo menos, uma dialcanolamina substituída de cadeia longa representada pela fórmula:  $R^9N((CH_2)_nOH)((CH_2)_mOH)$  em que  $R^9$  é um grupo hidrocarbíl tendo de 5 a 30 átomos de carbono e  $n$  e  $m$  são números inteiros de 1-20.

[0160]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador compreende, pelo menos, uma dialcanolamina substituída de cadeia longa representada pela fórmula:  $R^9N((CH_2)_xOH)_2$  em que  $R^9$  é um grupo hidrocarbíl tendo de 6 a 30 átomos de carbono, e  $x$  é um número inteiro de 1-20.

[0161]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador compreende, pelo menos, uma dialcanolamina substituída de cadeia longa

representada pela fórmula:  $R^9N((CH_2)_xOH)_2$  em que  $R^9$  é um grupo hidrocarbíl tendo de 6 a 30 átomos de carbono, e  $x$  é 2 ou 3.

[0162]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador compreende, pelo menos, uma dialcanolamina substituída de cadeia longa representada pela fórmula:  $R^9N((CH_2)_xOH)_2$  em que  $R^9$  é um grupo hidrocarbíl linear tendo de 6 a 30 átomos de carbono, e  $x$  é 2 ou 3.

[0163]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador compreende, pelo menos, uma dialcanolamina substituída de cadeia longa representada pela fórmula:  $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$  em que  $R^9$  é um grupo hidrocarbíl linear tendo de 6 a 30 átomos de carbono.

[0164]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador compreende, pelo menos, uma dialcanolamina substituída de cadeia longa representada pela fórmula:  $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$  em que  $R^9$  é um grupo alquil saturado, linear tendo de 6 a 30 átomos de carbono.

[0165]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador compreende, pelo menos, uma dialcanolamina substituída de cadeia longa representada pela fórmula:  $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$  em que  $R^9$  é um grupo hidrocarbíl tendo de 8 a 22 átomos de carbono.

[0166]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador compreende uma dialcanolamina substituída de cadeia longa representada pela fórmula:  $C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2OH)_2$ .

[0167]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador compreende dialcanolamina substituída de cadeia longa representada pelas fórmulas:  $C_{13}H_{27}N(CH_2CH_2OH)_2$  e  $C_{15}H_{31}N(CH_2CH_2OH)_2$ .

[0168]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador compreende uma mistura de dialcanolamina substituída de cadeia longa representada pela fórmula:  $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$  em que  $R^9$  é um grupo hidrocarbíl

tendo de 8 a 18 átomos de carbono.

[0169]Exemplos não-limitativos de modificadores de catalisadores que podem ser usados na presente invenção são Kemamine AS-990<sup>TM</sup>, Kemamine AS-650<sup>TM</sup>, Armostat-1800<sup>TM</sup>, bis-hidróxi-cocoamina, 2,2'-octadecil-amino-bis-etanol, e Atmer-163<sup>TM</sup>.

[0170]A quantidade de modificador de catalisador adicionada a um reator (ou outro equipamento de processo associado) é convenientemente aqui representada como as partes por milhão (ppm) de modificador de catalisador com base no peso do copolímero produzido.

[0171]A quantidade de catalisador de modificador incluída em um sistema catalisador de polimerização é convenientemente aqui representada como uma percentagem em peso (% em peso) de modificador do catalisador com base no peso total do sistema catalisador de polimerização (por exemplo, o peso combinado do catalisador de metal de transição, o suporte inerte, o co-catalisador e o modificador de catalisador).

[0172]O modificador do catalisador pode ser adicionado a um reator de polimerização em um número de maneiras. O modificador do catalisador pode ser adicionado a um sistema reator separadamente a partir do sistema catalisador de polimerização ou pode ser combinado com o sistema catalisador de polimerização, antes da alimentação da combinação para um sistema reator.

[0173]Se o modificador de catalisador é adicionado ao sistema catalisador de polimerização antes da sua adição a um reator, em seguida, o modificador do catalisador pode ser adicionado a qualquer ponto durante a preparação do sistema catalisador de polimerização. Assim, um catalisador de metal de transição, pelo menos, um ativador, pelo menos, um suporte inerte e, pelo menos, um modificador de catalisador podem ser combinados em qualquer ordem para formar um sistema catalisador de polimerização adequado para uso na presente invenção. Em



modalidades específicas da invenção: o modificador do catalisador pode ser adicionado a um suporte após tanto o catalisador de metal de transição e o co-catalisador terem sido adicionados; o modificador do catalisador pode ser adicionado a um suporte antes quer do catalisador de metal de transição ou o co-catalisador são adicionados; o modificador do catalisador pode ser adicionado a um suporte após o catalisador de metal de transição, mas antes do co-catalisador; o modificador do catalisador pode ser adicionado a um suporte após o co-catalisador, mas antes do catalisador de metal de transição. Além disso, o modificador do catalisador pode ser adicionado em porções durante qualquer fase da preparação do sistema catalisador de polimerização.

[0174]O modificador do catalisador pode ser incluído no sistema catalisador de polimerização (ou quando adequado, adicionado a um componente do sistema catalisador de polimerização ou componentes que podem compreender um catalisador de metal de transição, o suporte inerte e o co-catalisador) em qualquer maneira adequada. A título de exemplo não-limitativo, o modificador do catalisador pode ser misturado a seco (se for um sólido) com o sistema catalisador de polimerização (ou um componente do sistema catalisador de polimerização), ou pode ser adicionado puro (se o modificador de catalisador for um líquido) ou pode ser adicionado como solução ou pasta fluida em um solvente de hidrocarboneto ou diluente adequado, respectivamente. O sistema catalisador de polimerização (ou componentes do sistema catalisador de polimerização) pode também ser colocado em solução ou transformado em uma pasta fluida usando solventes ou diluentes adequados, respectivamente, seguidos por adição do modificador de catalisador (como um sólido ou um líquido puro ou como uma solução ou uma pasta fluida em solventes adequados ou diluentes) ou vice-versa. Alternativamente, o modificador do catalisador pode ser depositado sobre um suporte separado e o modificador de catalisador suportado resultante misturado no estado seco ou em uma pasta fluida

com o sistema catalisador de polimerização (ou um componente do sistema catalisador de polimerização).

[0175]Em uma modalidade da presente invenção, o modificador de catalisador é adicionado a um sistema catalisador de polimerização já compreendendo o único catalisador de metal de transição, o suporte inerte e co-catalisador. O modificador do catalisador pode ser adicionado ao sistema catalisador de polimerização desligado e antes da adição do sistema catalisador de polimerização para a zona de polimerização, ou o modificador do catalisador pode ser adicionado ao sistema catalisador de polimerização, ou componentes em rota para um reator de polimerização.

[0176]O modificador do catalisador pode ser alimentado a um sistema reator utilizando qualquer método adequado conhecido por aqueles versados na técnica. Por exemplo, o modificador do catalisador pode ser alimentado a um sistema reator como uma solução ou como uma pasta fluida em um solvente ou diluente adequado, respectivamente. Solventes ou diluentes adequados são hidrocarbonetos inertes, bem conhecidos por aqueles versados na técnica e, geralmente, incluem compostos aromáticos, parafinas e cicloparafínicos tais como, por exemplo, benzeno, tolueno, xileno, ciclohexano, óleo de combustível, isobutano, óleo mineral, querosene e similares. Outros exemplos específicos incluem, mas não são limitados a hexano, heptanos, isopentano e misturas dos mesmos. Alternativamente, o modificador do catalisador pode ser adicionado a um material de suporte inerte e, em seguida, alimentado a um reator de polimerização, tal como um alimento seco ou um alimento de pasta fluida. O modificador do catalisador pode ser alimentado a vários locais em um sistema reator. Ao considerar um processo de leito fluidizado, por exemplo, o modificador do catalisador pode ser alimentado diretamente a qualquer área da zona de reação (por exemplo, quando adicionado como uma solução), ou qualquer área da zona de arrastamento, ou pode ser alimentado para qualquer área dentro do

circuito de recirculação, onde tais áreas são consideradas ser locais eficazes, nos quais se alimentam um modificador do catalisador.

[0177]Quando adicionado como uma solução ou mistura com um solvente ou diluente, respectivamente, o modificador do catalisador pode fazer, por exemplo, de 0,1 a 30% em peso da solução ou mistura, ou de 0,1 a 20% em peso, ou de 0,1 a 10% em peso, ou de 0,1 e 5% em peso ou de 0,1 a 2,5% em peso ou de 0,2 a 2,0% em peso, apesar que um versado na técnica irá reconhecer que ainda, as faixas mais amplas, possivelmente, podem também ser usadas e, portanto a invenção não deve ser limitada a este respeito.

[0178]O modificador do catalisador pode ser adicionado a um reator com a totalidade ou uma porção de um ou mais dos monômeros ou o gás de ciclo.

[0179]O modificador do catalisador pode ser adicionado a um reator através de uma linha de alimentação dedicada ou adicionado a qualquer fluxo de alimentação conveniente, incluindo um fluxo de alimentação de etileno, um fluxo de alimentação de co-monômero, uma linha de alimentação do catalisador ou uma linha de reciclagem.

[0180]O modificador do catalisador pode ser alimentado para uma localização em um sistema de leito fluidizado de uma maneira contínua ou intermitente.

[0181]Em uma modalidade da invenção, a taxa de adição de um modificador de catalisador a um reator será programada usando níveis estáticos do reator medidos (ou outros indicadores de carga, tais como temperatura do reator), como entradas de programação, de modo a manter um nível de estática constante ou predeterminado (ou, por exemplo, temperatura) em um reator de polimerização.

[0182]O modificador do catalisador pode ser adicionado a um reator com um tempo antes, durante ou após o início da reação de polimerização.

[0183]O modificador do catalisador pode ser adicionado ao sistema

catalisador de polimerização ou para um ou mais componentes do sistema catalisador de polimerização (por exemplo, um catalisador de fosfinimina, suporte inerte, ou co-catalisador) em rota para uma zona de reação.

[0184]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador é adicionado diretamente a uma zona de reação, separadamente a partir do sistema catalisador de polimerização. Mais tipicamente, o mesmo é adicionado por pulverização de uma solução ou mistura do modificador de catalisador diretamente para uma zona de reação.

[0185]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador está incluído (combinado) com o sistema catalisador de polimerização antes da adição da combinação diretamente para uma zona de reação.

[0186]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador é adicionado a um leito de semente de polímero presente em um reator antes de se iniciar a reação de polimerização por introdução de um catalisador.

[0187]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador é adicionado diretamente a uma zona de reação, separadamente, a partir de um sistema catalisador de polimerização, e o modificador de catalisador é adicionado como uma mistura com um hidrocarboneto inerte.

[0188]Em uma modalidade da invenção, o modificador de catalisador é adicionado diretamente a uma zona de reação, separadamente, a partir de um sistema catalisador de polimerização, e o modificador de catalisador é adicionado como uma mistura com um hidrocarboneto inerte, e é adicionado durante a reação de polimerização.

[0189]A quantidade total de modificador de catalisador que pode ser alimentada a um reator e/ou incluída no sistema catalisador de polimerização não está especificamente limitada, mas não deve exceder uma quantidade que faz com que a atividade do sistema catalisador de polimerização com base no metal de

organotransição caia para abaixo do que seria comercialmente aceitável.

[0190]A este respeito, a quantidade do modificador de catalisador alimentado a um reator, em geral, não será maior do que cerca de 150 ppm, ou 100 ppm, ou 75 ppm, ou 50 ppm, ou 25 ppm (partes por milhão com base no peso do (co)polímero sendo produzido), enquanto que a quantidade do modificador de catalisador incluído no sistema catalisador de polimerização não excederá, geralmente, cerca de 10 por cento em peso (com base no peso total do sistema catalisador de polimerização, incluindo o modificador de catalisador).

[0191]Nas modalidades da invenção, o modificador de catalisador alimentado para o reator será de 150 a 0 ppm, e incluindo faixas mais estreitas dentro desta faixa, tais como, mas não limitado a, de 150 a 1 ppm, ou de 150 a 5 ppm, ou de 100 a 0 ppm, ou de 100 a 1 ppm, ou de 100 a 5 ppm, ou de 75 a 0 ppm, ou de 75 a 1 ppm, ou de 75 a 5 ppm, ou de 50 a 0 ppm, ou de 50 a 1 ppm, ou de 50 a 5 ppm, ou de 25 a 0 ppm, ou de 25 a 1 ppm, ou de 25 a 5 ppm (partes por milhão em peso do polímero a ser produzido).

[0192]Em modalidades da invenção, a quantidade de modificador de catalisador incluída no sistema catalisador de polimerização será de 0 a 10 por cento em peso, e incluindo faixas mais estreitas dentro desta faixa, tais como, mas não limitado a, de 0 a 6,0 por cento em peso, ou de 0,25 a 6,0 por cento em peso, ou de 0 a 5,0 por cento em peso, ou de 0,25 a 5,0 por cento em peso, ou de 0 a 4,5 por cento em peso, ou de 0,5 a 4,5 por cento em peso, ou de 1,0 a 4,5 por cento em peso, ou de 0,75 a 4,0 por cento em peso, ou de 0 a 4,0 por cento em peso, ou de 0,5 a 4,0 por cento em peso, ou de 1,0 a 4,0 por cento em peso, ou de 0 a 3,75 por cento em peso, ou de 0,25 a 3,75 por cento em peso, ou de 0,5 a 3,5 por cento em peso, ou de 1,25 a 3,75 por cento em peso, ou de 1,0 a 3,5 por cento em peso, ou de 1,5 a 3,5 por cento em peso, ou de 0,75 a 3,75 por cento em peso, ou de 1,0 a 3,75 por cento em peso (% em peso é a percentagem em peso do modificador de

catalisador com base no peso total do sistema catalisador de polimerização; por exemplo o peso combinado de um catalisador de metal de organotransição, um suporte inerte, um ativador de catalisador e um modificador de catalisador).

[0193]Outros modificadores de catalisador podem ser utilizados na presente invenção e incluem compostos, tais como sais de metal carboxilato (ver, Patentes U.S. de Números 7.354.880; 6.300.436; 6.306.984; 6.391.819; 6.472.342 e 6.608.153, por exemplo), polissulfonas, poliaminas poliméricas e ácidos sulfônicos (ver, Patentes U.S. de Números 6.562.924; 6.022.935 e 5.283.278, por exemplo). Polioxietilenoalquilaminas, que são descritas, por exemplo, no Pedido de Patente Europeu No. 107.127, também podem ser utilizadas. Outros modificadores de catalisador incluem o estearato de alumínio e oleato de alumínio. Modificadores de catalisador são fornecidos comercialmente sob as marcas OCTASTAT™ e STADIS™. O modificador de catalisador STADIS é descrito nas Patentes U.S. de Números 7.476.715; 6.562.924 e 5.026.795 e está disponível a partir Octel Starreon. STADIS compreende, geralmente, um copolímero de polissulfona, uma amina polimérica e um ácido sulfônico solúvel em óleo.

[0194]Comercialmente disponíveis os modificadores de catalisador, algumas vezes, contêm quantidades inaceitáveis de água para uso com catalisadores de polimerização. Assim, o modificador do catalisador pode ser tratado com uma substância que elimina a água (por exemplo, com a mesma reação, para formar os produtos inertes, ou métodos de adsorção ou de absorção), tal como um sequestrante de alquil metal ou peneiras moleculares. Ver, por exemplo, Publicação do Pedido de Patente U.S. No. 2011/0184124 para o uso de um composto sequestrante para remover a água a partir de um agente antiestático de carboxilato de metal. Alternativamente, e de preferência, um modificador do catalisador pode ser seco sob pressão reduzida e temperaturas altas para reduzir a quantidade de água presente (ver, a seção de Exemplos abaixo). Por exemplo, um modificador do

catalisador pode ser tratado com temperaturas altas (por exemplo, pelo menos, 10°C acima da temperatura ambiente ou temperatura ambiente) sob pressão reduzida (por exemplo, abaixo da pressão atmosférica) para separar por destilação a água, como pode ser conseguido através de uma bomba de vácuo dinâmica.

#### Sequestrante

[0195]Opcionalmente, os sequestrantes são adicionados ao processo de polimerização. A presente invenção pode ser realizada na presença de qualquer sequestrante ou sequestrantes adequados. Os sequestrantes são bem conhecidos na técnica.

[0196]Em uma modalidade da invenção, sequestrantes são compostos de organoalumínio que têm a fórmula:  $\text{Al}^3(\text{X}^3)_n(\text{X}^4)_{3-n}$ , em que  $(\text{X}^3)$  é um hidrocarbíl tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono;  $(\text{X}^4)$  é selecionado a partir de alcóxido ou arilóxido, qualquer um dos quais tendo de 1 a cerca de 20 átomos de carbono; halogeneto; ou hidreto; e  $n$  é um número inteiro de 1 a 3, inclusive; ou alquilaluminóxanos tendo a fórmula:  $\text{R}^3_2\text{Al}^1\text{O}(\text{R}^3\text{Al}^1\text{O})_m\text{Al}^1\text{R}^3_2$ , em que cada  $\text{R}^3$  é independentemente selecionado a partir do grupo que consiste em  $\text{C}_{1-20}$  radicais hidrocarbíl e  $m$  é de 3 a 50. Alguns sequestrantes preferidos não-limitativos úteis na presente invenção incluem triisobutilalumínio, trietilalumínio, trimetilalumínio ou outros compostos de trialquilalumínio.

[0197]O sequestrante pode ser utilizado em qualquer quantidade adequada, mas a título de exemplos não-limitativos apenas, pode estar presente em uma quantidade para proporcionar uma relação molar de  $\text{Al}:\text{M}$  (em que  $\text{M}$  é o metal do composto organometálico) de cerca de 20 a cerca de 2000, ou de cerca de 50 a cerca de 1000, ou de cerca de 100 a cerca de 500. Geralmente, o sequestrante é adicionado ao reator antes do catalisador e na ausência de venenos adicionais e diminui ao longo do tempo para 0, ou é adicionado continuamente.

[0198]Opcionalmente, os sequestrantes podem ser suportados

independentemente. Por exemplo, um óxido inorgânico que foi tratado com um composto de organoalumínio ou alquilaluminoxano pode ser adicionado ao reator de polimerização. O método de adição dos compostos de organoalumínio ou alquilaluminoxano para o suporte não é especificamente definido e é realizado por procedimentos bem conhecidos na técnica.

#### A Composição de Copolímero de Etileno

[0199]Na presente invenção, o termo "copolímero de etileno" é utilizado alternadamente com o termo "copolímero", ou "copolímero de polietileno" e todos denotam um polímero constituído por unidades de etileno polimerizadas e, pelo menos, um tipo de alfa-olefina polimerizada.

[0200]Na presente invenção, as composições de copolímero de etileno são, de preferência, misturas de polímeros, mas opcionalmente não podem ser utilizadas como um componente em uma mistura de polímero. O termo "mistura" de polímero significa aqui denotar uma mistura seca de dois polímeros dissimilares ou diferentes, em misturas em reator que derivam a partir do uso de sistemas com vários catalisadores ou mistos em uma única zona de reator, e misturas que resultam a partir do uso de um catalisador em, pelo menos, dois reatores que funcionam sob diferentes condições de polimerização, ou misturas que envolvem o uso de, pelo menos, dois catalisadores diferentes em um ou mais reatores sob as mesmas ou diferentes condições (por exemplo, uma mistura resultante a partir dos reatores em série, cada um rodando sob condições diferentes ou com diferentes catalisadores).

[0201]De preferência, as composições de copolímero de etileno são os copolímeros de etileno e uma alfa-olefina selecionados a partir de 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno.

[0202]Em modalidades da invenção, a composição de copolímero de etileno irá compreender, pelo menos, 75% em peso de unidades de etileno, ou pelo menos, 80% em peso de unidades de etileno, ou pelo menos, 85% em peso de unidades de



etileno com o equilíbrio sendo uma unidade de alfa-olefina, com base no peso da composição de copolímero de etileno.

[0203]Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno terá um índice de fusão ( $I_2$ ) de 0,01 a 3,0 g/10 min, ou de 0,1 a 2,5 g/10 min, ou de 0,1 a 2,0 g/10 min, ou de 0,25 a 2,0 g/10 min, ou de 0,01 a 1,0 g/10 min, ou de 0,1 a 1,0 g/10 min, ou menos do que 1,0 g/10 min, ou de 0,1 a menos do que 1,0 g/10 min, ou de 0,25 a 1,0 g/10 min, ou de 0,25 a 0,9 g/10 min, ou de 0,25 a 0,80 g/10 min, ou de 0,2 a 0,9 g/10 min, ou de 0,20 a 0,85 g/10 min, ou de 0,25 a 0,85 g/10 min. Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno terá um índice de fusão ( $I_2$ ) de mais do que 1,0 a 2,0 g/10 min, ou maior do que de 1,0 a 1,75 g/10 min, ou maior do que de 1,0 a 1,5 g/10 min.

[0204]Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno terá uma densidade de 0,916 g/cc a 0,936 g/cc, incluindo faixas mais estreitas dentro desta faixa, tais como, por exemplo, de 0,916 g/cc a 0,935 g/cc, ou de 0,916 g/cc a 0,932 g/cc, ou de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, ou de 0,917 g/cc a 0,932 g/cc, ou de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, ou de 0,917 g/cc a 0,930 g/cc, ou de 0,916 g/cc a 0,925 g/cc, ou de 0,917 g/cc a 0,927 g/cc, ou de 0,917 g/cc a 0,926 g/cc, ou de 0,917 g/cc a 0,925 g/cc, ou de 0,917 g/cc a 0,923 g/cc, de 0,918 g/cc a 0,932 g/cc, ou de 0,918 g/cc a 0,930 g/cc, ou de 0,918 a 0,930 g/cc, ou de 0,918 a 0,928 g/cc, ou de 0,920 a 0,935 (nota: "g" significa gramas; "cc" significa centímetro cúbico,  $\text{cm}^3$ ).

[0205]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá uma densidade de 0,916 g/cc a 0,936 g/cc. Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá uma densidade maior do que 0,916 g/cc para menor do que 0,930 g/cc. Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá uma densidade de 0,917 g/cc a 0,927 g/cc. Em uma modalidade da invenção, a composição de copolímero de etileno terá uma densidade de 0,918 g/cc a 0,927 g/cc.

[0206]O copolímero de etileno da presente invenção pode ter um perfil unimodal, unimodal amplo, bimodal, ou multimodal em uma curva de cromatografia de permeação em gel (GPC) gerada de acordo com o método de ASTM D6474-99. O termo "unimodal" é aqui definido para significar que haverá apenas um pico significativo ou máximo evidente na curva de GPC. Um perfil unimodal inclui um amplo perfil unimodal. Pelo termo "bimodal" significa-se que em adição a um primeiro pico, haverá um pico secundário ou ombro, que representa um componente de peso molecular mais alto ou mais baixo (isto é, a distribuição de peso molecular, pode-se dizer que tem dois máximos em uma curva de distribuição de peso molecular). Alternativamente, o termo "bimodal" denota a presença de dois máximos em uma curva de distribuição de peso molecular gerada de acordo com o método de ASTM D6474-99. O termo "multimodal" denota a presença de dois ou mais máximos de uma curva de distribuição de peso molecular gerada de acordo com o método de ASTM D6474-99.

[0207]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá um perfil unimodal em uma curva de cromatografia de permeação em gel (GPC) gerada de acordo com o método de ASTM D6474-99. O termo "unimodal" é aqui definido para significar que haverá apenas um pico significativo ou máximo evidente na curva de GPC. Um perfil unimodal inclui uma ampla curva de distribuição unimodal ou perfil.

[0208]Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno irá apresentar um peso molecular médio em peso ( $M_w$ ), conforme determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC) a partir de 30.000 a 250.000, incluindo faixas mais estreitas dentro desta faixa, tais como, por exemplo, de 50.000 a 200.000, ou a partir de 50.000 a 175.000, ou de 75.000 a 150.000, ou de 80.000 a 130.000.

[0209]Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno irá apresentar um número médio de peso molecular ( $M_n$ ), tal conforme determinado por

cromatografia de permeação em gel (GPC) a partir de 5.000 a 100.000, incluindo faixas mais estreitas dentro desta faixa, tais como, por exemplo, a partir de 7.500 a 100.000, ou de 7.500 a 75.000, ou de 7500 a 50000, ou de 10.000 a 100.000, ou de 10.000 a 75.000, ou de 10.000 a 50.000.

[0210]Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno irá apresentar um peso molecular médio Z ( $M_z$ ) conforme determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC) a partir de 50.000 a 1.000.000, incluindo faixas mais estreitas dentro desta faixa, tais como, por exemplo, de 75.000 a 750.000, ou de 100.000 a 500.000, ou de 100.000 a 400.000, ou de 125.000 a 375.000, ou de 150.000 a 350.000, ou de 175.000 a 375.000, ou de 175.000 a 400.000, ou de 200.000 a 400.000 ou de 225.000 a 375.000.

[0211]Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno terá uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ), conforme determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC) a partir de 3,5 a 7,0, incluindo faixas mais estreitas dentro desta faixa, tais como, por exemplo, a partir de 3,5 a 6,5, ou de 3,6 a 6,5 ou de 3,6 a 6,0 ou de 3,5 a 5,5, ou de 3,6 a 5,5, ou de 3,5 a 5,0, ou de 4,5 a 6,0, ou de 4,0 a 6,0, ou de 4,0 a 5,5.

[0212]Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno terá uma distribuição do peso molecular médio Z ( $M_w/M_n$ ), conforme determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC) a partir de 2,0 a 5,5, incluindo faixas mais estreitas dentro desta faixa, tais como, por exemplo, a partir de 2,0 a 5,0, ou de 2,0 a 4,5, ou de 2,0 a 4,0, ou de 2,0 a 2,5, ou de 2,0 a 3,0, ou de 2,0 a 3,5.

[0213]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá um perfil de incorporação de co-monômero plano, conforme medido usando cromatografia de permeação em gel com Detecção de Infravermelho Transformada de Fourier (GPC-FTIR). Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá um perfil incorporação de co-monômero de valor negativo (isto é, "normal")

conforme medido utilizando GPC-FTIR. Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá um perfil de incorporação de co-monômero parcialmente inverso ou reverso(isto é, "reverso"), conforme medido utilizando GPC-FTIR. Se a incorporação de co-monômero diminui com o peso molecular, conforme medido utilizando GPC-FTIR, a distribuição é descrita como "normal" ou "negativa". Se a incorporação de co-monômero é aproximadamente constante, com um peso molecular, conforme medido utilizando GPC-FTIR, a distribuição de co-monômero é descrita como "plana" ou "uniforme". Os termos "distribuição de co-monômero reversa" e "distribuição de co-monômero parcialmente reversa" significam que, nos dados de GPC-FTIR obtidos para o copolímero, há um ou mais componentes de peso molecular maiores tendo uma incorporação de co-monômero maior do que em um ou mais segmentos de peso molecular inferior. O termo "distribuição de co-monômero reversa (d)" é usado aqui para significar, que através da faixa de peso molecular do copolímero de etileno, os conteúdos de co-monômero para as várias frações de polímero não são substancialmente uniformes e as frações de peso molecular maiores dos mesmos têm conteúdos de co-monômero proporcionalmente maiores (isto é, se a incorporação de co-monômero aumenta com peso molecular, a distribuição é descrita como "reversa" ou "revertida"). Quando a incorporação de co-monômero aumenta com o aumento do peso molecular e, em seguida, diminui, a distribuição de co-monômero é ainda considerada "reversa", mas pode também ser descrita como "parcialmente reversa".

[0214]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de incorporação de co-monômero invertido, conforme medido utilizando GPC-FTIR.

[0215]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá um perfil de incorporação de co-monômero, conforme determinado por GPC-FTIR que satisfaz a seguinte condição: SCB/1000C a  $M_w$  de 200.000 - SCB/1000C em  $M_w$  de

50.000 é maior do que 0; onde "-" é um sinal de menos, SCB/1000C é o conteúdo de co-monômero determinado como o número de ramificações de cadeia curta por mil átomos de carbono e  $M_w$  é o peso molecular correspondente (isto é, o peso molecular absoluto) em uma cromatografia de GPC ou GPC-FTIR.

[0216]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá um perfil de incorporação de co-monômero, conforme determinado por GPC-FTIR que satisfaz a seguinte condição: SCB/1000C a  $M_w$  de 200.000 - SCB/1000C em  $M_w$  de 50.000 é maior do que 1,0; onde SCB/1000C é o conteúdo de co-monômero determinado como o número de ramificações de cadeia curta por mil átomos de carbono e  $M_w$  é o peso molecular correspondente (isto é, o peso molecular absoluto) em uma cromatografia de GPC ou GPC-FTIR.

[0217]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá um perfil de incorporação de co-monômero, conforme determinado por GPC-FTIR que satisfaz a seguinte condição: SCB/1000C a  $M_w$  de 200.000 - SCB/1000C a  $M_w$  de 50.000 é maior do que 2,0; onde SCB/1000C é o conteúdo de co-monômero determinado como o número de ramificações de cadeia curta por mil átomos de carbono e  $M_w$  é o peso molecular correspondente (isto é, o peso molecular absoluto) em uma cromatografia de GPC ou GPC-FTIR.

[0218]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá um perfil de incorporação de co-monômero, conforme determinado por GPC-FTIR que satisfaz a seguinte condição: SCB/1000C a  $M_w$  de 200.000 - SCB/1000C a  $M_w$  de 50.000 > 3,0; onde SCB/1000C é o conteúdo de co-monômero determinado como o número de ramificações de cadeia curta por mil átomos de carbono e  $M_w$  é o peso molecular correspondente (isto é, o peso molecular absoluto) em uma cromatografia de GPC ou GPC-FTIR.

[0219]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá um perfil de incorporação de co-monômero, conforme determinado por GPC-FTIR que

satisfaz a seguinte condição: SCB/1000C a  $M_w$  de 200.000 - SCB/1000C a  $M_w$  de 50.000  $> 4,0$ ; onde SCB/1000C é o conteúdo de co-monômero determinado como o número de ramificações de cadeia curta por mil átomos de carbono e  $M_w$  é o peso molecular correspondente (isto é, o peso molecular absoluto) em uma cromatografia GPC ou GPC-FTIR.

[0220]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá um perfil de incorporação de co-monômero, conforme determinado por GPC-FTIR que satisfaz a seguinte condição: SCB/1000C a  $M_w$  de 200.000 - SCB/1000C a  $M_w$  de 50.000  $> 5,0$ ; onde SCB/1000C é o conteúdo de co-monômero determinado como o número de ramificações de cadeia curta por mil átomos de carbono e  $M_w$  é o peso molecular correspondente (isto é, o peso molecular absoluto) em uma cromatografia GPC ou GPC-FTIR.

[0221]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá um perfil de incorporação de co-monômero, conforme determinado por GPC-FTIR que satisfaz a seguinte condição: SCB/1000C a  $M_w$  de 200.000 - SCB/1000C a  $M_w$  de 50.000  $> 6,0$ ; onde SCB/1000C é o conteúdo de co-monômero determinado como o número de ramificações de cadeia curta por mil átomos de carbono e  $M_w$  é o peso molecular correspondente (isto é, o peso molecular absoluto) em uma cromatografia GPC ou GPC-FTIR.

[0222]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá um perfil de incorporação de co-monômero, conforme determinado por GPC-FTIR que satisfaz a seguinte condição: SCB/1000C a  $M_w$  de 200.000 - SCB/1000C a  $M_w$  de 50.000 a partir de 2,0 a 8,0 incluindo faixas estreitas dentro desta faixa; onde SCB/1000C é o conteúdo de co-monômero determinado como o número de ramificações de cadeia curta por mil átomos de carbono e  $M_w$  é o peso molecular correspondente (isto é, o peso molecular absoluto) em uma cromatografia de GPC ou GPC-FTIR.

[0223]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá um perfil de incorporação de co-monômero, conforme determinado por GPC-FTIR que satisfaz a seguinte condição: SCB/1000C a  $M_w$  de 200.000 - SCB/1000C a  $M_w$  de 50.000 a partir de 3,0 a 7,0 incluindo faixas estreitas dentro desta faixa; onde SCB/1000C é o conteúdo de co-monômero determinado como o número de ramificações de cadeia curta por mil átomos de carbono e  $M_w$  é o peso molecular correspondente (isto é, o peso molecular absoluto) em uma cromatografia de GPC ou GPC-FTIR.

[0224]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá uma relação de fluxo de fusão (o MFR =  $I_{21}/I_2$ ) a partir de 28 a 60 ou de 30 a 60 ou de 32 a 60. Em outras modalidades da invenção, o copolímero de etileno terá um  $I_{21}/I_2$  a partir de 30 a 55, ou de 30 a 50, ou de 30 a 45, ou de 32 a 50 ou de 35 a 55, ou de 36 a 50 ou de 36 a 48, ou de 36 a 46, ou de 35 a 50, ou maior do que 35 para menos do que 50, ou maior do que 35 a 50.

[0225]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) maior do que cerca de 30 a 50. Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) a partir de 32 a 50. Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) a partir de 35 a 50. Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) a partir de 30 a 55. Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) a partir de 32 a 55. Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) a partir de 35 a 55.

[0226]Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno terá um índice de largura da distribuição da composição  $CDBI_{50}$ , conforme determinado por fracionamento de eluição de temperatura (TREF) a partir de 40% a 75% em peso, ou

de 45% a 75% em peso, ou de 50% a 75% em peso, ou de 55% a 75% em peso, ou de 60% a 75% em peso. Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno terá um  $CDBI_{50}$  a partir de 50% a 70%, ou 55% a 70%, ou de 50% a 69%, ou de 55% a 69%, ou de 55% a 65%, ou de 60% a 75%, ou de 60% a 70%, ou de 60% a 69%, ou de 55% a 67%, ou de 60% a 66% (em peso).

[0227]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um  $CDBI_{50}$  a partir de 50% em peso a 77% em peso. Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um  $CDBI_{50}$  a partir de 55% em peso a 75% em peso. Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um  $CDBI_{50}$  a partir de 60% em peso a 73% em peso.

[0228]A distribuição da composição de um copolímero de etileno pode também ser caracterizada pelo valor  $T(75) - T(25)$ , em que  $T(25)$  é a temperatura à qual 25% em peso do copolímero eluído são obtidos, e  $T(75)$  é a temperatura à qual 75% em peso do copolímero eluído é obtido através em um experimento de TREF.

[0229]Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero de etileno terá um  $T(75) - T(25)$  a partir de 5 a 25°C, conforme determinado por TREF. Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero de etileno terá um  $T(75) - T(25)$  a partir de 7 a 25°C conforme determinado por TREF. Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero de etileno terá um  $T(75) - T(25)$  a partir de 10 a 25°C, conforme determinado por TREF. Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero de etileno terá um  $T(75) - T(25)$  a partir de 7 a 22,5°C conforme determinado por TREF. Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero de etileno terá um  $T(75) - T(25)$  a partir de 7,0 a 20°C conforme determinado por TREF. Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero de etileno terá um  $T(75) - T(25)$  a partir de 5 a 17,5°C conforme determinado por TREF. Em uma modalidade da presente invenção, o copolímero de etileno terá um  $T(75) - T(25)$  a partir de 7 a 17,5°C conforme determinado por TREF.



[0230]Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno terá um a-parâmetro de CY (também chamado o expoente de cisalhamento de Carreau-Yasuda) a partir de 0,01 a 0,4, ou de 0,05 a 0,4, ou de 0,05 a 0,3, ou de 0,01 a 0,3, ou de 0,01 a 0,25, ou de 0,05 a 0,30, ou de 0,05 a 0,25.

[0231]Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno terá um índice de pseudoplasticidade normalizado,  $SHI @ 0,1 \text{ rad/s}$  (isto é, o  $\eta^{*0,1}/\eta_0$ ) a partir de 0,001 a 0,90, ou de 0,001 a 0,8, ou de 0,001 a 0,5, ou menor do que 0,9, ou menor do que 0,8, ou menor do que 0,5.

[0232]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá um perfil de TREF, conforme medido por fracionamento de eluição de temperatura crescente, que é multimodal, que compreende pelo menos dois máximos de intensidade de eluição ou picos.

[0233]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá uma quantidade de copolímero de eluição a uma temperatura igual ou menor do que 40°C, menor do que 5% em peso, conforme determinado por fracionamento de eluição de temperatura crescente (TREF).

[0234]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá uma quantidade de copolímero de eluição a uma temperatura de cerca de 90°C 105°C, de 5 a 30% em peso, conforme determinado por fracionamento de eluição de temperatura crescente (TREF). Em uma modalidade da invenção, a partir de 5 a 25% em peso do copolímero de etileno vai ser representada dentro de uma faixa de temperatura de cerca de 90°C 105°C em um perfil de TREF. Em uma modalidade da invenção, a partir de 7,5 a 25% em peso do copolímero de etileno vai ser representada dentro de uma faixa de temperatura de cerca de 90°C a 105°C em um perfil de TREF. Em uma modalidade da invenção, a partir de 10 a 25% em peso do copolímero de etileno vai ser representada dentro de uma faixa de temperatura de cerca de 90°C a 105°C em um perfil de TREF. Em outra modalidade da invenção, a

partir de 5 a 22,5% em peso do copolímero de etileno vai ser representada a uma faixa de temperatura de cerca de 90°C a 105°C em um perfil de TREF. Em outra modalidade da invenção, a partir de 5 a 20,0% em peso do copolímero de etileno vai ser representada a uma faixa de temperatura de cerca de 90°C a 105°C em um perfil de TREF.

[0235]Em modalidades da invenção, menos do que 1% em peso, ou menos do que 0,5% em peso, ou menos do que 0,05% em peso, ou 0% em peso do copolímero de etileno irá eluir a uma temperatura acima de 100°C em uma análise de TREF.

[0236]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno terá um perfil de TREF, conforme medido por fracionamento de eluição de temperatura crescente, que compreende: i) um perfil de TREF multimodal que compreende, pelo menos, dois máximos de intensidade de eluição (ou picos); ii) menos do que 5% em peso do copolímero representado a uma temperatura igual ou menor do que 40°C; e iii) a partir de 5 a 25% em peso do copolímero representado a uma temperatura de cerca de 90°C a 105°C.

[0237]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal que compreende, pelo menos, dois máximos de intensidade de eluição (ou picos).

[0238]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por, pelo menos, dois máximos de intensidade (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), e T (alta), em que T (baixa) é de 60°C a 87°C, e T (alta) é de 88°C a 100°C.

[0239]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por, pelo menos, dois máximos de intensidade (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), e T (alta), em que T (baixa) é de 62°C a 87°C, e T (alta) é de 89°C a 100°C.

[0240]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por, pelo menos, dois máximos de intensidade (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), e T (alta), em que T (baixa) é de 65°C a 85°C, e T (alta) é de 90°C a 100°C.

[0241]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por, pelo menos, dois máximos de intensidade (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), e T (alta), em que T (baixa) é de 65°C a 85°C, e T (alta) é de 90°C a 98°C.

[0242]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por, pelo menos, dois máximos de intensidade (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), e T (alta), em que T (baixa) é de 70°C a 85°C, e T (alta) é de 90°C a 98°C.

[0243]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por, pelo menos, dois máximos de intensidade (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), e T (alta), em que T (baixa) é de 70°C a 80°C, e T (alta) é de 90°C a 98°C.

[0244]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por, pelo menos, dois máximos de intensidade (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), e T (alta), em que T (baixa) é de 70°C a 80°C, e T (alta) é de 90°C a 95°C.

[0245]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por, pelo menos, dois máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), e T (alta), em que T (alta) - (baixa) é de 7,5°C a 35°C, ou de 10,0°C a 30°C, ou de 12,5°C a 30°C, ou de 7,0°C a 27°C, ou de 7°C a 25°C, ou de 10°C a 27°C, ou de 10°C a 25°C, ou de 10°C a 22,5°C, ou de 12,5°C a 22,5°C.

[0246]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um

perfil de TREF multimodal definido por, pelo menos, dois máximos de intensidade (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), e T (alta), em que T (baixa) é de 65°C a 85°C, e T (alta) é de 90°C a 98°C, em que T (alta) - (baixa) é de 7,5°C a 35°C, ou a partir de 10,0°C a 30°C, ou de 12,5°C a 30°C, ou de 7,0°C a 27°C, ou de 7°C a 25°C, ou de 10°C a 27°C, ou de 10°C a 25°C, ou de 10°C a 22,5°C, ou de 12,5°C a 22,5°C.

[0247]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal que compreende, pelo menos, três máximos de intensidade de eluição (ou picos).

[0248]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF trimodal que compreende três máximos de intensidade de eluição (ou picos).

[0249]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), T (média ou "med" para abreviar) e T (alta), em que a intensidade dos picos em T (baixa) e T (alta) é maior do que a intensidade do pico em T (med).

[0250]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), T (média ou "med" para abreviar) e T (alta), onde T (baixa) é de 60°C a 87°C, T (alta) é de 88°C a 100°C, e T (med) é maior do que T (baixa), mas menor do que T (alta).

[0251]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), T (média ou "med" para abreviar) e T (alta), onde T (baixa) é de 62°C a 87°C, T (alta) é de 89°C a 100°C, e T (med) é maior do que T (baixa), mas menor do que T (alta).

[0252]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), T (média ou "med" para abreviar) e T (alta), onde T (baixa) é de 65°C a 85°C, T (alta) é de 90°C a 100°C, e T (med) é maior do que T (baixa), mas menor do que T (alta).

[0253]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), T (média ou "med" para abreviar) e T (alta), onde T (baixa) é de 65°C a 85°C, T (alta) é de 90°C a 98°C, e T (med) é maior do que T (baixa), mas menor do que T (alta).

[0254]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), T (média ou "med" para abreviar) e T (alta), onde T (baixa) é de 65°C a 80°C, T (alta) é de 90°C a 98°C, e T (med) é maior do que T (baixa), mas menor do que T (alta).

[0255]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), T (média ou "med" para abreviar) e T (alta), onde T (baixa) é de 65°C a 87°C, T (alta) é de 88°C a 100°C, e T (med) é maior do que T (baixo), mas menor do que T (alta), onde T (alta) - (baixa) é de 7,5°C a 35°C, ou de 10,0°C a 30°C, ou de 12,5°C a 30°C, ou de 7,0°C a 27°C, ou de 7°C a 25°C, ou de 10°C a 27°C, ou de 10°C a 25°C.

[0256]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), T (média ou "med" para abreviar) e T (alta), onde T (baixa) é de 62°C a 82°C, T (med) é de 76°C a 89°C, mas é maior do que T (baixa), e T (alta) é de 90°C a 100°C. Em uma modalidade da

invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), T (média ou "med" para abreviar) e T (alta), onde T (baixa) é de 65°C a 80°C, T (med) é de 75°C a 90°C, mas é maior do que T (baixa), e T (alta) é de 90°C a 100°C, mas é maior do que T (med). Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), T (média ou "med" para abreviar) e T (alta), onde T (baixa) é de 67°C a 78°C, T (med) é de 79°C a 89°C, e T (alta) é de 90°C a 100°C. Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), T (média ou "med" para abreviar) e T (alta), onde T (baixa) é de 67°C a 78°C, T (med) é de 80°C a 87°C, e T (alta) é de 88°C a 98°C.

[0257]Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), T (média ou "med" para abreviar) e T (alta), onde T (med) -T (baixa) é de 3°C a 25°C, ou de 5°C a 20°C; ou de 5°C a 15°C, ou de 7°C a 15°C.

[0258]Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), T (média ou "med" para abreviar) e T (alta), onde T (alta) -T (med) é de 3°C a 20°C, ou de 3°C a 17°C, ou de 3°C a 15°C, ou de 5°C a 20°C, ou de 5°C a 17°C, ou de 5°C a 15°C, ou de 7°C a 17°C, ou de 7°C a 15°C ou de 10°C a 17°C, ou de 10°C a 15°C.

[0259]Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal definido por três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), T (média ou "med" para abreviar)

e T (alta), onde T (alta) - T (baixa) é de 15°C a 35°C, ou de 15°C a 30°C, ou de 17°C a 30°C, ou de 15°C a 27°C, ou de 17°C a 27°C, ou de 20°C a 30°C ou de 20°C a 27°C, ou de 15°C a 25°C ou de 15°C a 22,5°C.

[0260]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal que compreende três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), t (média ou "med" para abreviar) e T (alta), onde a intensidade dos picos em T (baixa) e T (alta) são maiores do que a intensidade do pico em T (med); e em que T (med) - T (baixa) é de 3°C a 25°C; onde T (alta) - T (med) é de 5°C a 15°C; e em que T (alta) - T (baixa) é de 15°C a 35°C.

[0261]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem um perfil de TREF multimodal que compreende três máximos de intensidade de eluição (ou picos) que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa), T (média ou "med" para abreviar) e T (alta), onde a intensidade dos picos em T (baixa) e T (alta) são maiores do que a intensidade do pico em T (med); e em que T (med) - T (baixa) é de 3°C a 15°C; onde T (alta) - T (med) é de 5°C a 15°C; e em que T (alta) - T (baixa) é de 15°C a 30°C.

[0262]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno tem dois picos de fusão, conforme medido por calorimetria de varrimento diferencial (DSC).

[0263]Em modalidades da invenção, o copolímero de etileno terá um nível de extração de hexano de  $\leq 3,0\%$  em peso, ou  $\leq 2,0\%$  em peso, ou  $\leq 1,5\%$  em peso ou  $\leq 1,0\%$  em peso. Em uma modalidade da invenção, o copolímero tem um nível de extração de hexano de 0,2 a 3,0% em peso, ou de 0,2 a 2,5% em peso, ou 0,2 a 2,0% em peso, ou de 0,2 a 1,0% em peso.

[0264]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno satisfaz a relação:

$$[0265](M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)].$$

[0266]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno satisfaz a relação:  $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ , onde  $\delta^{XO}$  é o ângulo de fase de passagem a partir de um gráfico de Van Gulp-Palmen (VGP) conforme determinado por análise mecânica dinâmica (DMA) e  $CDBI_{50}$  é o índice de largura da distribuição de co-monômero, conforme determinado por análises de TREF.

[0267]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno satisfaz a relação:  $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ , a um  $\delta^{XO}$  de 55° a 70°, onde  $\delta^{XO}$  é o ângulo de fase de passagem a partir de um gráfico de Van Gulp-Palmen (VGP), conforme determinado por análise mecânica dinâmica (DMA) e  $CDBI_{50}$  é o índice de largura da distribuição de co-monômero, conforme determinado por análises de TREF.

[0268]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno satisfaz as seguintes relações:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$  e  $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  onde  $\delta^{XO}$  é o ângulo de fase de passagem a partir de um gráfico de Van Gulp-Palmen (VGP) conforme determinado por análise mecânica dinâmica (DMA) e  $CDBI_{50}$  é o índice de largura da distribuição de co-monômero, conforme determinado por análises de TREF.

[0269]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno satisfaz as seguintes relações:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ ; e  $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  a um  $\delta^{XO}$  de 55° a 70°; onde  $\delta^{XO}$  é o ângulo de fase de passagem a partir de um gráfico de Van Gulp-Palmen (VGP), conforme determinado por análise mecânica dinâmica (DMA) e  $CDBI_{50}$  é o índice de largura da distribuição de co-monômero, conforme determinado por análises de TREF.

[0270]Em uma modalidade da invenção, o copolímero de etileno satisfaz as seguintes relações:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ ; e  $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  a um  $\delta^{XO}$  de 55° a 70°; e  $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ , onde  $\delta^{XO}$  é o ângulo de fase de passagem a partir de um gráfico de Van Gulp-Palmen (VGP), conforme determinado por análise mecânica dinâmica (DMA) e  $CDBI_{50}$  é o



índice de largura da distribuição de co-monômero, conforme determinado por análises de TREF.

#### Produção de Película

[0271]O processo de película de extrusão é um processo bem conhecido para a preparação da película de plástico. O processo utiliza uma extrusora que aquece, funde e transmite o plástico fundido e força-o através de um molde anular. As temperaturas de extrusão típicas são de 330 a 500°F, especialmente 350 a 460°F.

[0272]A película de copolímero de polietileno é retirada a partir do molde e formada em uma forma de tubo e, eventualmente, passada através de um par de cilindros de estiragem e de ranhura. O ar comprimido interno é, em seguida, introduzido a partir de um mandril fazendo com que o tubo aumente em diâmetro formando uma "bolha" do tamanho desejado. Assim, a película soprada é esticada em duas direções, isto é, na direção axial (pelo uso de ar forçado que "sopra para fora" o diâmetro da bolha) e na direção longitudinal da bolha (por ação de um elemento de enrolamento o qual puxa a bolha através da maquinaria). O ar externo é também introduzido em torno da circunferência da bolha para arrefecer o material fundido à medida que sai o molde. Largura da película é variada através da introdução de mais ou menos ar interno dentro da bolha aumentando ou diminuindo assim o tamanho da bolha. Espessura da película é controlada principalmente por aumento ou diminuição da velocidade do cilindro de estiragem e cilindro de ranhura para controlar a taxa de estiramento.

[0273]A bolha é, em seguida, agrupada imediatamente depois de passar através dos cilindros de estiragem e de ranhura. A película arrefecida pode, em seguida, ser ainda processada por corte ou selagem para produzir uma variedade de produtos de consumo. Embora não pretenda estar limitado pela teoria, crê-se geralmente por aqueles versados na técnica de fabricação de películas sopradas

que as propriedades físicas das películas acabadas são influenciadas tanto pela estrutura molecular do copolímero de etileno e pelas condições de processamento. Por exemplo, as condições de processamento são pensadas para influenciar o grau de orientação molecular (tanto na direção da máquina e a direção axial ou transversal).

[0274]Um equilíbrio de "direção da máquina" ("MD") e "direção transversal" ("TD" – o qual é perpendicular à MD) orientação molecular é geralmente considerada desejável para as películas associadas com a invenção (por exemplo, a Resistência de Impacto com Dardo, Direção da Máquina e Propriedades de Desgaste da Direção Transversal podem ser afetadas).

[0275]Assim, reconhece-se que estas forças de alongamento sobre a "bolha" podem afetar as propriedades físicas da película acabada. Em particular, sabe-se que a "relação de explodir" (isto é, a relação do diâmetro da bolha soprada para o diâmetro do molde anular) pode ter um efeito significativo sobre a resistência de impacto com dardo e resistência ao desgaste da película acabada.

[0276]A descrição acima refere-se à preparação de películas de monocamada. Películas de multicamada podem ser preparadas por 1) um processo de "co-extrusão" que permite mais do que um fluxo de polímero fundido para ser introduzido para um molde anular, resultando em uma membrana de película de multicamada ou 2) um processo de laminação, em que as camadas de película são laminadas juntas.

[0277]Em uma modalidade da invenção, as películas da presente invenção são preparadas utilizando o processo de película soprada acima descrito.

[0278]Um processo alternativo é o assim chamado processo de película fundida, em que o polietileno é fundido em uma extrusora e, em seguida, forçado através de um molde de fenda linear, deste modo "sobreposição em camadas" de uma película plana fina. A temperatura de extrusão para película fundida é

tipicamente um pouco mais quente do que a utilizada no processo de película soprada (que funciona geralmente a temperaturas de cerca de 450 a 550°F). Em geral, a película fundida é arrefecida (resfriada bruscamente) mais rapidamente do que a película soprada.

[0279]Em uma modalidade da invenção, as películas da presente invenção são preparadas utilizando um processo de película fundida.

#### Aditivos

[0280]A composição de copolímero de etileno utilizada na presente invenção para fazer películas, também pode conter aditivos, tais como, por exemplo, os antioxidantes primários (tais como, fenóis impedidos, incluindo vitamina E); antioxidantes secundários (especialmente, os fosfitos e fosfonitos); agentes de nucleação, plastificantes ou auxiliares de processamento de polímero PPAs (por exemplo, flúor-elastômero e/ou auxílio de processo ligado ao polietileno glicol), sequestrantes de ácidos, estabilizadores, agentes de anticorrosão, agentes de sopro, outros absorventes de luz ultravioleta, tais como antioxidantes de quebra de cadeia, etc., resfriadores bruscos, agentes anti-estático, agentes de deslizamento, agentes antibloqueio, pigmentos, corantes e enchimentos e agentes de cura, tal como o peróxido.

[0281]Estes e outros aditivos comuns na indústria de poliolefina podem estar presentes em composições de copolímeros de 0,01 a 50% em peso em uma modalidade, e de 0,1 a 20% em peso, em outra modalidade, e de 1 a 5% em peso, em ainda outra modalidade, em que uma faixa desejável pode compreender qualquer combinação de qualquer limite superior ao % em peso com qualquer limite inferior ao % em peso.

[0282]Em uma modalidade da invenção, antioxidantes e estabilizadores, tais como fosfitos orgânicos e antioxidantes fenólicos podem estar presentes nas composições de copolímero de 0,001 a 5% em peso em uma modalidade, e de 0,01

a 0,8% em peso, em outra modalidade, e de 0,02 a 0,5 % em peso, em ainda outra modalidade. Exemplos não-limitativos de fosfitos orgânicos que são adequados são tris (2,4-di-terc-butilfenil) fosfito (IRGAFOS 168) e tris (nonil-fenil) fosfito (WESTON 399). Exemplos de anti-oxidantes fenólicos não-limitativos incluem octadecil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato (IRGANOX 1076) e pentaeritritil tetraquis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato (IRGANOX 1010); e 1,3,5-tri (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil-isocianurato (IRGANOX 3114).

[0283]Os enchimentos podem estar presentes na composição de copolímero de etileno de 0,1 a 50% em peso em uma modalidade, e de 0,1 a 25% em peso da composição, em outra modalidade, e de 0,2 a 10% em peso, em ainda outra modalidade. Os enchimentos incluem, mas não são limitados a, dióxido de titânio, carboneto de silício, sílica (e outros óxidos de sílica, precipitados ou não), óxido de antimônio, carbonato de chumbo, zinco branco, litopone, zircão, corindo, espinela, apatita, pó de Barytes, sulfato de bário, magnesita, negro-de-fumo, dolomite, carbonato de cálcio, talco e compostos de hidrotalcite de íons de Mg, Ca, ou Zn com Al, Cr ou Fe e  $\text{CO}_3$  e/ou  $\text{HPO}_4$ , hidratados ou não; pó de quartzo, carbonato de magnésio clorídrico, fibras de vidro, argilas, alumina, e outros óxidos e carbonatos de metal, hidróxidos de metal, cromo, fósforo e retardadores de chama bromados, trióxido de antimônio, sílica, silicone, e misturas dos mesmos. Estes enchimentos podem incluir quaisquer outros enchimentos e enchimentos porosos e suportes que são conhecidos na técnica.

[0284]Sais de ácidos graxos podem também estar presentes nas composições de copolímero. Tais sais podem estar presentes de 0,001 a 2% em peso da composição de copolímero em uma modalidade, e de 0,01 a 1% em peso, em outra modalidade. Exemplos de sais de metal de ácido graxo incluem ácido láurico, ácido esteárico, ácido succínico, ácido estearil láctico, ácido láctico, ácido ftálico, ácido benzóico, ácido hidroxiesteárico, ácido ricinoléico, ácido naftênico,

ácido oléico, ácido palmítico, e ácido erúico, metais adequados incluindo Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Sn, Pb e assim por diante. Sais de ácidos graxos desejáveis são selecionados a partir de estearato de magnésio, estearato de cálcio, estearato de sódio, estearato de zinco, oleato de cálcio, oleato de zinco, e oleato de magnésio.

[0285]No que diz respeito ao processo físico de produzir a mistura do copolímero de etileno e um ou mais aditivos, mistura suficiente deve ocorrer para assegurar que uma mistura uniforme será produzida antes da conversão em produtos acabados. O copolímero pode estar em qualquer forma física, quando utilizado para misturar com um ou mais aditivos. Em uma modalidade, os grânulos do reator, definidos como os grânulos de polímero que são isolados a partir do reator de polimerização, são usados para misturar com os aditivos. Os grânulos do reator têm um diâmetro médio de 10 µm a 5 mm, e de 50 µm a 10 mm em outra modalidade. Como alternativa, o copolímero de etileno está na forma de péletes, tais como, por exemplo, tendo um diâmetro médio de 1 mm a 6 mm, que é formado a partir da extrusão por fusão dos grânulos do reator.

[0286]Um método para misturar os aditivos com o copolímero de etileno é para colocar em contato os componentes em um tambor ou outros meios de mistura físicos, o copolímero estando na forma de grânulos de reator. Isto pode ser seguido, se desejado, por mistura de fusão em um extrusor. Outro método de mistura dos componentes é fundir a mistura com os péletes de copolímero com os aditivos diretamente em uma extrusora, ou quaisquer outros meios de mistura de fusão.

#### Propriedades da Película

[0287]A película ou camada de película da presente invenção é feita a partir de copolímeros de etileno como definidos acima. Geralmente, um aditivo tal como descrito acima é misturado com o copolímero de etileno antes da produção de película. Os copolímeros de etileno e películas têm um equilíbrio de processamento

e propriedades mecânicas. Por conseguinte, as películas da presente invenção são feitas a partir de um copolímero de etileno tendo um índice de fusão de  $I_2$  abaixo de 1,0 g/10 min, que terá uma resistência de impacto com dardo de  $\geq 400$  g/mil, um módulo secante MD a 1% maior do que 140 MPa, e um módulo secante TD a 1% maior do que 170 MPa, em combinação com boas taxas de produção de processamento de película. Em alternativa, as películas da presente invenção são feitas a partir de um copolímero de etileno tendo um índice de fusão de  $I_2$  dentre 1 e 2 g/10 min, terá uma resistência de impacto com dardo de  $\geq 200$  g/mil, um módulo secante MD a 1% maior do que 190 MPa, e um módulo secante TD a 1% maior do que 210 MPa, em combinação com boas taxas de produção de processamento de película.

[0288]Em modalidades da invenção, a película terá um impacto com dardo de  $\geq 400$  g/mil, ou  $\geq 450$  g/mil, ou  $\geq 500$  g/mil, ou  $\geq 550$  g/mil, ou  $\geq 600$  g/mil ou  $650 \geq$  g/mil ou  $\geq 700$  g/mil. Em uma modalidade da invenção, a película terá um impacto com dardo de 400 g/mil a 950 g/mil. Em uma modalidade da invenção, a película terá um impacto com dardo de 400 g/mil a 850 g/mil. Em outra modalidade da invenção, a película terá um impacto com dardo de 400 g/mil a 750 g/mil. Em outra modalidade da invenção, a película terá um impacto com dardo de 500 g/mil a 950 g/mil. Em outra modalidade da invenção, a película terá um impacto com dardo de 500 g/mil a 850 g/mil. Em uma outra modalidade da invenção, a película terá impacto com dardo de 500 g/mil a 750 g/mil. Em ainda outra modalidade da invenção, a película terá impacto com dardo de 550 g/mil a 950 g/mil. Em ainda uma outra modalidade da invenção, a película terá impacto com dardo de 550 g/mil a 850 g/mil. Em ainda outra modalidade da invenção, a película terá impacto com dardo de 550 g/mil a 750 g/mil. Em ainda outra modalidade da invenção, a película terá impacto com dardo de 600 g/mil a 950 g/mil. Em ainda outra modalidade da invenção, a película terá impacto com dardo de 600 g/mil a 850 g/mil. Em uma outra modalidade

da invenção, a película terá impacto com dardo de 400 g/mil a 700 g/mil. Em uma outra modalidade da invenção, a película terá impacto com dardo de 400 g/mil a 650 g/mil.

[0289]Em uma modalidade da invenção, a película terá um impacto com dardo de  $\geq 200$  g/mil.

[0290]Em modalidades da invenção, a película terá uma relação de desgaste MD para desgaste TD (desgaste MD/desgaste TD) menor do que 0,75, ou  $\leq 0,70$ , ou  $\leq 0,60$ , ou  $\leq 0,50$ , ou  $\leq 0,45$ , ou  $\leq 0,40$ , ou  $\leq 0,35$ , ou  $\leq 0,30$ . Em outra modalidade da invenção, a película terá uma relação de desgaste MD para desgaste TD de 0,010 a 0,75. Em ainda outra modalidade da invenção, a película terá uma relação de desgaste MD para desgaste TD de 0,05 a 0,6. Em ainda outra modalidade da invenção, a película terá uma relação de desgaste MD para desgaste TD de 0,05 a 0,55. Em ainda outras modalidades da invenção, a película terá uma relação de desgaste MD para desgaste TD de 0,1 a 0,50 ou de 0,1 a 0,35.

[0291]Em modalidades da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (MD) de direção de máquina a cepa de 1% de  $\geq 140$  MPa, ou  $\geq 150$  MPa, ou  $\geq 160$  MPa, ou  $\geq 175$  MPa ou  $\geq 180$  Mpa, ou  $\geq 190$  MPa, ou  $\geq 200$  Mpa, ou  $\geq 210$  MPa. Em uma modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (MD) de direção de máquina a cepa de 1% de 130 MPa a 300 MPa. Em uma modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (MD) de direção de máquina a cepa de 1% de 140 MPa a 300 MPa. Em uma modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (MD) de direção de máquina a cepa de 1% de 140 MPa a 275 MPa. Em uma modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (MD) de direção de máquina a cepa de 1% de 140 MPa a 250 MPa. Em uma modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (MD) de direção de máquina a cepa de 1% de 150 MPa a 260 MPa. Em uma modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo

secante (MD) de direção de máquina a cepa de 1% de 160 MPa a 260 MPa. Em uma modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (MD) de direção de máquina a cepa de 1% de 160 MPa e 250 MPa. Em uma outra modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (MD) de direção de máquina a cepa de 1% de 170 MPa a 250 MPa. Em ainda uma outra modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (MD) de direção de máquina a cepa de 1% de 140 MPa a 230 MPa. Em ainda outra modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (MD) de direção de máquina a cepa de 1% de 180 MPa a 280 MPa. Em ainda outra modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (MD) de direção de máquina a cepa de 1% de 190 MPa a 280 MPa. Em ainda outra modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (MD) de direção de máquina a cepa de 1% de 180 MPa a 260 MPa.

[0292]Em uma modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (TD) de direção transversal a cepa de 1% de  $\geq 170$  MPa, ou  $\geq 180$  MPa, ou  $\geq 190$  MPa, ou  $\geq 200$  MPa, ou  $\geq 210$  MPa, ou  $\geq 220$  MPa ou  $\geq 230$  Mpa, ou  $\geq 240$  Mpa, ou  $\geq 250$  Mpa. Em uma modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (TD) de direção transversal a cepa de 1% de 170 MPa a 310 MPa. Em uma modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (TD) de direção transversal a cepa de 1% de 170 MPa a 300 MPa. Em uma modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (TD) de direção transversal a cepa de 1% de 170 MPa a 290 MPa. Em uma modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (TD) de direção transversal a cepa de 1% de 170 MPa a 280 MPa. Em outra modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (TD) de direção transversal a cepa de 1% de 180 MPa a 300 MPa. Em outra modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (TD) de direção transversal a cepa de 1% de 180 MPa a



290 MPa. Em ainda outra modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (TD) de direção transversal a cepa de 1% de 190 MPa a 300 MPa. Em outra modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (TD) de direção transversal a cepa de 1% de 190 MPa a 290 MPa. Em outra modalidade da invenção, uma película de 1 mil terá um módulo secante (TD) de direção transversal a cepa de 1% de 200 MPa a 290 MPa.

[0293]A camada de película ou película pode, por meio de apenas exemplo não-limitativo, tem uma espessura total que varia de 0,5 mil a 4 mils (nota: 1 mil = 0,0254 mm), o que dependerá, por exemplo, do intervalo do molde empregado durante a sobreposição da película em camadas ou sopro da película.

[0294]A descrição acima se aplica a películas de monocamada. No entanto, a película da presente invenção pode ser utilizada em uma película de multicamada. Películas de camadas múltiplas pode ser feita usando um processo de co-extrusão ou um processo de laminação. Em co-extrusão, uma pluralidade de fluxos de polímero fundido é alimentada a um molde anular (ou fundida plana), resultando em uma película de múltiplas camadas por arrefecimento. Em laminação, uma pluralidade de películas é unida junto usando, por exemplo, adesivos, junção com calor e pressão e similares. Uma estrutura de película de múltiplas camadas pode, por exemplo, conter as camadas de ligação e/ou as camadas vedantes.

[0295]A película da presente invenção pode ser uma camada de pele ou uma camada de núcleo e pode ser usada em, pelo menos, uma ou uma pluralidade de camadas em uma película de multicamada. O termo "núcleo" ou a frase "camada nuclear", refere-se a qualquer camada de película interna de uma película de multicamada. A frase "camada de pele" refere-se a uma camada mais exterior de uma película de multicamada (por exemplo, tal como utilizado na produção de produtos de embalagem). A frase "camada de vedação" refere-se a uma película que está envolvida na selagem da própria película ou para outra camada de uma

película de multicamada. Uma "camada de aperto" refere-se a qualquer camada interna que adere as duas camadas umas às outras.

[0296]A título apenas de exemplo, a espessura das películas de multicamada pode ser de cerca de 0,5 mil a cerca de 10 mil de espessura total.

[0297]As películas podem ser usadas para sacos pesados, película retrátil, película agrícola, sacos de lixo e sacolas de compras. As películas podem ser produzidas por extrusão de sopro, extrusão fundida, co-extrusão e também ser incorporadas em estruturas laminadas.

## EXEMPLOS

### Geral

[0298]Todas as reações que envolvem compostos sensíveis ao ar ou à umidade foram conduzidas sob nitrogênio, utilizando técnicas de Schlenk e de cânula padrão, ou em uma caixa de luvas. Os solventes da reação foram purificados usando o sistema descrito por Pangborn et al. em *Organometallics* 1996, v15, p.1518 ou utilizados diretamente depois de serem armazenados sobre peneiras moleculares ativadas de 4 Å. O metilaluminoxano utilizado foi uma solução de MAO a 10% em tolueno fornecido por Albemarle que foi usado tal como foi recebido. O suporte utilizado foi de sílica Sylopol 2408 obtida a partir de W.R. Grace. & Co. O suporte foi calcinado por fluidização com ar a 200°C durante 2 horas seguido por nitrogênio a 600°C durante 6 horas e armazenado sob nitrogênio.

[0299]O índice de fusão,  $I_2$ , em g/10 min foi determinado em um Plastômero Tinius Olsen (Modelo MP993), de acordo com Procedimento A, ASTM D1238, (Manual de Operação) a 190°C com um peso de 2,16 kg. O índice de fusão,  $I_{10}$ , foi determinado de acordo com Procedimento A, ASTM D1238, a 190°C com um peso de 10 kg. Índice de fusão de alta carga,  $I_{21}$ , em g/10 min foi determinado de acordo com Procedimento A, ASTM D1238, a 190°C com um peso de 21,6 kg. A relação de fluxo de fusão (às vezes também chamada de relação de índice de fusão) é  $I_{21}/I_2$ .

[0300]A densidade do polímero foi determinada em gramas por centímetro cúbico (g/cc) de acordo com ASTM D792.

[0301]Informação do peso molecular ( $M_w$ ,  $M_n$  e  $M_z$  em g/mol) e a distribuição do peso molecular ( $M_w/M_n$ ), e a distribuição do peso molecular médio  $z$  ( $M_z/M_w$ ) foram analisadas por cromatografia de permeação em gel (GPC), utilizando um instrumento vendido sob o nome comercial "Waters 150C", com 1,2,4-triclorobenzeno como a fase móvel a 140°C. As amostras foram preparadas por dissolução do polímero nesse solvente e foram executadas sem filtração. Os pesos moleculares são expressos como equivalentes de polietileno com um desvio padrão relativo de 2,9% para o peso molecular médio em número (" $M_n$ ") e 5,0% para o peso molecular médio em peso (" $M_w$ "). Soluções de amostra de polímero (1 a 2 mg/mL) foram preparadas por aquecimento do polímero em 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) e girando sobre uma roda durante 4 horas a 150°C em um forno. O anti-oxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) foi adicionado à mistura, a fim de estabilizar o polímero contra a degradação oxidativa. A concentração de BHT foi de 250 ppm. As soluções de amostra foram cromatografadas a 140°C em uma unidade de cromatografia de alta temperatura de 220 PL equipada com quatro colunas Shodex (HT803, HT804, HT805 e HT806) utilizando TCB como fase móvel com uma taxa de fluxo de 1,0 mL/minuto, com um índice de refração diferencial (DRI) como o detector de concentração. BHT foi adicionada à fase móvel a uma concentração de 250 ppm para proteger as colunas a partir da degradação oxidativa. O volume de injeção da amostra foi de 200  $\mu$ L. Os dados brutos foram processados com o software de Cirrus GPC. As colunas foram calibradas com padrões de poliestireno de distribuição estreita. Os pesos moleculares de poliestireno foram convertidos para pesos moleculares de polietileno utilizando a equação de Mark-Houwink, como descrita no método de teste padrão ASTM D6474.

[0302]A frequência de ramificação de amostras de copolímero (isto é, a

ramificação de cadeia curta, SCB por 1000 carbonos) e o conteúdo de co-monômero C<sub>6</sub> (% em peso) foram determinados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) de acordo com o método ASTM D6645-01. Um Espectrofotômetro Thermo-Nicolet 750 Magna-IR equipado com software OMNIC de versão 7.2a foi usado para as medições.

[0303]A determinação da frequência de ramificação como uma função do peso molecular (e, portanto, a distribuição de co-monômeros) foi realizada utilizando Cromatografia de Permeação em Gel de alta temperatura (GPC) e FT-IR do eluente. Os padrões de polietileno com o conteúdo de ramificação conhecido, poliestireno e hidrocarbonetos com um peso molecular conhecido foram utilizados para a calibração.

[0304]Extração de hexano, utilizando placas moldadas por compressão, foi determinada de acordo com ASTM D5227.

[0305]Para determinar o índice de largura da distribuição da composição CDBI<sub>50</sub> (o qual também é designado CDBI (50) na presente invenção de modo que CDBI<sub>50</sub> e o CDBI (50) são utilizados alternadamente), uma curva de distribuição da solubilidade é gerada em primeiro lugar para o copolímero. Isto é conseguido usando dados adquiridos a partir da técnica de TREF (ver abaixo). Esta curva de distribuição da solubilidade é um gráfico da fração em peso do copolímero que é solubilizada como uma função da temperatura. Este é convertido para uma curva de distribuição cumulativa de fração em peso versus teor de co-monômero, a partir do qual o CDBI<sub>50</sub> é determinado através do estabelecimento da percentagem em peso de uma amostra de copolímero que tem um teor de co-monômero dentro de 50% do teor de co-monômero médio em cada lado da mediana (ver WO 93/03093 para a definição de CDBI<sub>50</sub>). A percentagem em peso de copolímero eluindo a partir de 90-105°C, é determinada através do cálculo da área sob a curva de TREF, a uma temperatura de eluição de 90 a 105°C. A percentagem em peso de copolímero

eluinto abaixo de ou a 40°C e acima de 100°C foi determinada de forma similar. Para a finalidade de simplificar a correlação da composição com a temperatura de eluição, todas as frações são assumidas para ter um  $M_n \geq 15.000$ , em que  $M_n$  é o peso molecular médio em número da fração. Quaisquer frações de baixo peso presentes representam, geralmente, uma porção trivial do polímero. O restante desta descrição e as reivindicações anexas mantêm essa convenção de assumir todas as frações que têm  $M_n \geq 15.000$  na medição de CDBI<sub>50</sub>.

[0306]O método específico de fracionamento de eluição de temperatura crescente (TREF) aqui utilizado foi como se segue. Amostras de polímero homogêneas (peletizadas, 50 a 150 mg) foram introduzidas no recipiente do reator de uma unidade de cristalização de TREF (Polímero ChAR™). O recipiente do reator foi cheio com 20 a 40 mL de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB), e aquecido à temperatura de dissolução desejada (por exemplo, 150°C) durante 1 a 3 horas. A solução (0,5 a 1,5 ml) foi, em seguida, carregada em uma coluna de TREF preenchida com esferas de aço inoxidável. Após o equilíbrio a uma determinada temperatura de estabilização (por exemplo, 110°C) durante 30 a 45 minutos, a solução de polímero foi deixada a cristalizar com uma queda de temperatura a partir da temperatura de estabilização a 30°C (0,1 ou 0,2°C/minuto). Depois de equilibrar a 30°C durante 30 minutos, a amostra cristalizada foi eluída com TCB (0,5 ou 0,75 mL/minuto) com uma rampa de temperatura de 30°C para a temperatura de estabilização (0,25 ou 1,0°C/minuto). A coluna de TREF foi limpa no final da corrida durante 30 minutos à temperatura de dissolução. Os dados foram processados usando software de Polymer Char, planilha de Excel e o software de TREF desenvolvido em casa.

[0307]Os procedimentos de TREF acima descritos são bem conhecidos por aqueles versados na técnica e podem ser utilizados para determinar a modalidade de um perfil de TREF, um CDBI<sub>50</sub>, um copolímero de % em peso eluinto a ou abaixo de 40°C, um copolímero de % em peso eluinto acima de 100°C, um copolímero de

% em peso eluindo de 90°C a 105°C, um valor  $T(75) - T(25)$ , bem como as temperaturas ou faixas de temperatura onde máximos de intensidade de eluição ocorrem (pico de eluição).

[0308]Os pontos de fusão, incluindo um pico de ponto de fusão ( $T_m$ ) e a cristalinidade de percentagem dos copolímeros são determinados usando um instrumento TA de Analisador Térmico DSC Q1000 a 10°C/min. Em uma medição por DSC, um ciclo de aquecimento-arrefecimento-aquecimento, a partir da temperatura ambiente a 200°C ou vice-versa, é aplicado aos polímeros para minimizar a história termomecânica associada com os mesmos. O ponto de fusão e a percentagem de cristalinidade são determinados pela temperatura de pico primária e a área total sob a curva de DSC, respectivamente, a partir dos segundos dados de aquecimento. O pico da temperatura de fusão  $T_m$  é o maior pico de temperatura, quando dois picos estão presentes em um perfil de DSC bimodal (tipicamente, também tendo a maior altura do pico).

[0309]A resistência à fusão de um polímero é medida em reômetro capilar Rosand RH-7 (diâmetro de barril = 15 mm), com um molde plano, de 2 mm de diâmetro, relação de L/D 10:1 a 190°C. Transdutor de pressão: 10.000 psi (68,95 MPa). Velocidade de Pistão: 5,33 mm/min. Ângulo Haul-off: 52°. Velocidade incremental Haul-off: 50 - 80 m/min<sup>2</sup> ou  $65 \pm 15$  m/min<sup>2</sup>. Um polímero fundido é extrudido através de um molde capilar sob uma taxa constante e, em seguida, o filamento do polímero é atraído por um aumento da velocidade Haul-off até que se rompe. O valor máximo da força na região *plateau* de uma força versus a curva de tempo é definido como a resistência de fusão para o polímero.

[0310]Análise Mecânica Dinâmica (DMA). As medições reológicas (por exemplo, medições de cisalhamento oscilatório de cepa pequena (10%)) foram realizadas em um reômetro dinâmico Rheometrics SR5 Stress dinâmico com placas em paralelo de 25 mm de diâmetro em um modo de varrimento de frequência sob

manta de nitrogênio total. As amostras de polímero são estabilizadas adequadamente com os aditivos anti-oxidantes e, em seguida, inseridas no suporte de ensaio durante, pelo menos, um minuto de pré-aquecimento para assegurar a força normal decrescente para zero. Todos os experimentos de DMA são realizados a 10% de cepa, 0,05 a 100 rad/s e 190°C. Software Orchestrator é usado para determinar os parâmetros viscoelásticos, incluindo o módulo de armazenamento ( $G'$ ), módulo de perda ( $G''$ ), ângulo de fase ( $\delta$ ), módulo complexo ( $G^*$ ) e a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ).

[0311] Os dados de frequência ( $\omega$ ) versus viscosidade complexa  $|\eta^*(\omega)|$  contra foram, em seguida, ajustados em curva usando o modelo empírico Carreau-Yasuda (CY) de três parâmetros modificados para obter a viscosidade de cisalhamento zero  $\eta_0$ , tempo de relaxamento viscoso característico  $\tau_\eta$ , e a largura do parâmetro-a de reologia. O modelo empírico (CY) de Carreau-Yasuda simplificado utilizado é o seguinte:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta_0 / [1 + (\tau_\eta \omega)^a]^{(1-n)/a}$$

em que:  $|\eta^*(\omega)|$  = magnitude da viscosidade de cisalhamento complexa;  $\eta_0$  = viscosidade de cisalhamento zero;  $\tau_\eta$  = tempo de relaxamento característico;  $a$  = "amplitude" do parâmetro de reologia (a qual também é chamada de "expoente de cisalhamento de Carreau-Yasuda" ou o "parâmetro-a de CY" ou simplesmente o "parâmetro-a" na presente invenção);  $n$  = corrige a inclinação da lei de potência final, fixado em 2/11; e  $\omega$  = frequência angular de deformação de cisalhamento oscilatória. Detalhes da significância e interpretação do modelo de CY e parâmetros derivados podem ser encontrados em: C.A. Hieber e H.H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C. A. Hieber e H. H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); e R.B. Bird, R.C. Armstrong e O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, volume 1, Fluid Mechanics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1987); cada um dos quais é aqui incorporado por referência na sua totalidade.

[0312]O Índice de Pseudoplasticidade (SHI) foi determinado de acordo com o método referido no Pedido de Patente U.S. No. 2011/0212315: o SHI é definido como  $SHI(\omega) = \eta^*(\omega)/\eta_0$  para qualquer determinada frequência ( $\omega$ ) para a medição da viscosidade dinâmica, em que  $\eta_0$  é a viscosidade de cisalhamento zero @ 190°C, determinada através da regra Cox-Merz empírica.  $\eta^*$  é o complexo de viscosidade @ 190°C, determinável mediante cisalhamento dinâmico (sinusoidal) ou deformação de um copolímero, conforme determinado em um reômetro de rotação Rheometrics SR5 Stress usando a geometria de placa paralela. De acordo com a regra Cox-Merz, quando a frequência ( $\omega$ ) é expressa em unidades radiantes, a taxas de cisalhamento baixas, o valor numérico de  $\eta^*$  é igual aquele da viscosidade convencional, intrínseca com base nas baixas medições capilares de cisalhamento. O versado na técnica no campo da reologia é bem versado com determinação  $\eta_0$  desta forma.

[0313]As películas dos exemplos atuais foram feitas em uma linha de película soprada fabricada por Battenfeld Gloucester Engineering Company de Gloucester, Massachusetts usando um diâmetro de molde de 4 polegadas, e um intervalo de molde de 35 ou 50 mil (nota: um tipo de fluoroelastômero PPA foi adicionado à resina 1 reversa para fins de produção de película, análises de concorrência de resina 2 mostram que cerca de 250-300 ppm de um fluoroelastômero PPA estão presentes; análises da resina competitiva 3 sugerem cerca de 600 ppm de cera carbo e fluoroelastômero PPA, no total, estão presentes) . Esta linha de película soprada tem uma saída padrão de mais de 100 libras por hora e está equipada com um motor de 50 cavalos de potência. A velocidade do parafuso era de 35 a 50 RPM. O parafuso extensor tem um diâmetro de 2,5 mil e uma relação de comprimento/diâmetro (L/D) de 24/1. Temperatura de Fusão e Altura da Linha Congelada (FLH) são 420 a 430°F e 16 polegadas, respectivamente. A bolha de película soprada é ar refrigerado. A relação soprada típica (BUR) para películas sopradas preparadas nesta linha são de 1,5/1 a 4/1. Um molde anular tendo um



intervalo de 35 mils foi utilizado para estes experimentos. As películas deste exemplo foram preparadas utilizando um ponto visando BUR de 2,5:1 e um ponto visando a espessura de película de 1,0 mils.

[0314]A neblina (%) foi medida de acordo com os procedimentos especificados em ASTM D 1003-07, usando um medidor de BYK-Gardner Haze (Modelo Haze-gard plus).

[0315]A resistência ao impacto com dardo foi medida em um teste de impacto com dardo (Modelo D2085AB/P) feito por Kayeness Inc., de acordo com ASTM D-1709-04 (Método A).

[0316]As resistências ao desgaste Elmendorf da direção da máquina (MD) e transversal (TD) foram medidas em um Verificador de Desgaste ProTear™ feito por Thwing-Albert Instrument Co., de acordo com ASTM D-1922.

[0317]Resistência à perfuração foi medida em um Verificador Universal dos Sistemas MTS (Modelo SMT(ALTO)-500N-192), de acordo com ASTM D-5748.

[0318]O módulo secante MD ou TD foi medido em um Verificador Universal Principal 5 de Instrumento (Modelo TTC-102) a uma velocidade de cruzeta de 0,2 in/min até 10% de cepa, de acordo com ASTM D-882-10. O módulo secante MD ou TD foi determinado por um declive inicial da curva de cepa-deformação a partir de uma origem a 1% de cepa.

[0319]Testes de tração de película foram realizados em um Verificador Universal Principal 5 de Instrumento (Modelo TTC-102), de acordo com ASTM D-882-10.

[0320]O brilho foi medido em uma unidade Micro-Gloss de BYK-Gardner 45°, de acordo com ASTM D2457-03.

[0321]Uma vedação foi preparada apertando duas tiras de película de 2,0 mil entre barras de vedação superior e inferior aquecidas em um Aferidor SL-5 feito por Ferramenta Lako durante 0,5 segundo, barra de vedação de 40 psi apertando a

pressão para cada temperatura na faixa do início da vedação para derreter através da mesma. A resistência de vedação ou parâmetro de vedação foi medido como uma função da temperatura de vedação sobre um Verificador Universal Principal 5 de Instrumento (Modelo TTC-102), de acordo com ASTM F88-09.

#### Exemplos da Invenção

##### Preparação do Sistema Catalisador

[0322]Sínteses de (1-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-indenil) ((t-Bu)<sub>3</sub>P=N)TiCl<sub>2</sub>. Para indeno destilado (15,0 g, 129 mmoles) em heptano (200 mL) foi adicionado BuLi (82 mL, 131 mmoles, 1,6 M em hexano) à temperatura ambiente. A mistura de reação resultante foi agitada durante a noite. A mistura foi filtrada e o bolo do filtro foi lavado com heptano (3 x 30 mL) para fornecer indenillítio (15,62 g, 99% de rendimento). Indenillítio (6,387 g, 52,4 mmoles) foi adicionado como um sólido ao longo de 5 minutos a uma solução agitada de C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-Br (13,65 g, 52,3 mmoles) em tolueno (100 mL) à temperatura ambiente. A mistura de reação foi aquecida a 50°C e agitada durante 4 h. A mistura de produto foi filtrada e lavada com tolueno (3 x 20 mL). Os filtrados combinados foram evaporados até secar para se obter 1-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-indeno (13,58 g, 88%). A uma pasta fluida agitada de TiCl<sub>4</sub>.2THF (1,72 g, 5,15 mmoles) em tolueno (15 mL) foi adicionado (t-Bu)<sub>3</sub>P=N-Li (1,12 g, 5 mmoles) sólido à temperatura ambiente. A mistura de reação resultante foi aquecida a 100°C durante 30 min e, em seguida, deixada arrefecer à temperatura ambiente. Esta mistura contendo ((t-Bu)<sub>3</sub>P=N)TiCl<sub>3</sub> (1,85 g, 5 mmoles) foi utilizada na próxima reação. A uma solução de THF (10 mL) de 1-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-indeno (1,48 g, 5 mmoles), arrefecida a -78°C foi adicionado n-butillítio (3,28 mL, 5 mmoles, 1,6 M em hexanos) ao longo de 10 minutos. A solução cor de laranja escura resultante foi agitada durante 20 minutos e, em seguida, transferida através de uma agulha de dupla extremidade para uma pasta fluida de tolueno de ((t-Bu)<sub>3</sub>P=N)TiCl<sub>3</sub> (1,85 g, 5 mmoles). O arrefecimento foi removido a partir da mistura de reação, a qual foi

agitada durante mais 30 minutos. Os solventes foram evaporados para se obter um resíduo pastoso amarelo. O sólido foi redissolvido em tolueno (70 mL) a 80°C e filtrado a quente. O tolueno foi evaporado para se obter (1-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-indeno) ((t-Bu)<sub>3</sub>P=N)TiCl<sub>2</sub> puro (2,35 g, 74%).

[0323]A secagem do Modificador de Catalisador. 950 g de Armostat® 1800 comercialmente disponíveis (ponto de fusão a 50°C, ponto de ebulição > 300°C), os quais foram utilizados como um modificador de catalisador, foram colocados em um frasco de fundo redondo de 2L e derretidos em um banho de óleo a 80°C. A temperatura do banho de óleo foi, em seguida, enxaguada a 110°C e um alto vácuo foi aplicado mantendo a agitação. Em primeiro lugar, um monte de bolhas foi visto devido à liberação de gás e vapor de umidade. Aproximadamente duas horas mais tarde, a evolução do gás cessou e aquecimento/evacuação foram continuados durante mais uma hora. O material Armostat 1800 foi, em seguida, arrefecido à temperatura ambiente e armazenado sob atmosfera de nitrogênio até utilização.

[0324]Para determinar o nível de umidade no Armostat 1800, 15% em peso de uma solução Armostat em tolueno pré-seco foram preparados e a umidade da solução foi determinada pelo método de titulação de Karl-Fischer. Os níveis de umidade em Armostat 1800 como recebidos do fornecedor comercial, bem como os métodos tradicionais a seco (isto é, a secagem da solução sobre peneiras moleculares) e por uso da destilação de água de baixa pressão foram determinados. O modificador do catalisador não-purificado foi encontrado para fazer uma solução de tolueno de 15% em peso tendo 138 ppm de H<sub>2</sub>O. O modificador do catalisador o qual foi seco sobre peneiras moleculares foi encontrado para fazer uma solução de tolueno de 15% em peso tendo 15-20 ppm de H<sub>2</sub>O. O modificador do catalisador que foi seco por destilação de água a vácuo foi encontrado para fazer uma solução de tolueno de 15% em peso tendo 14-16 ppm de H<sub>2</sub>O. Tem sido assim demonstrado, que a simples destilação a vácuo para remover a água é tão eficaz como os

métodos de secagem que empregam as peneiras moleculares. Na verdade, a destilação a vácuo tem uma vantagem sobre o uso de peneiras moleculares como um agente de secagem, em que é muito menos demorado (peneiras moleculares levaram mais de 2 dias para secar o modificador de catalisador suficiente e várias bateladas de peneiras foram necessárias), e mais rentável (uso de peneiras levou a uma diminuição na concentração do modificador de catalisador em solução de tolueno, devido à absorção do modificador de catalisador nas peneiras, e grandes quantidades necessárias de solvente para solubilizar suficientemente o modificador do catalisador, a fim de fazer o contato eficaz com as peneiras).

[0325]Preparação do Catalisador Suportado. Sílica Sylopol 2408 comprada de Grace Davison foi calcinada por fluidização com ar a 200°C durante 2 horas e subsequentemente com nitrogênio a 600°C durante 6 horas. 114,273 gramas de sílica calcinada foram adicionados a 620 mL de tolueno. 312,993 g de uma solução de MAO contendo 4,5% em peso de Al comprado de Albemarle foram adicionados à pasta fluida de sílica quantitativamente. A mistura foi agitada durante 2 horas à temperatura ambiente. A velocidade de agitação deve ser tal, de modo a não quebrar as partículas de sílica. 2,742 gramas de (1-C6F5CH2-indenil) ((t-Bu) 3P = N) TiCl<sub>2</sub> (preparados como acima no Exemplo 1) foram pesados em um frasco de Pyrex de 500 mL e 300 mL de tolueno adicionados. A solução de complexo de metal foi adicionada à pasta fluida de sílica quantitativamente. A pasta fluida resultante foi agitada durante 2 horas à temperatura ambiente. 21,958 g de solução de tolueno de 18,55% em peso de Armostat® 1800 foram pesados em um pequeno frasco e transferidos quantitativamente para a pasta fluida de sílica. A mistura resultante foi agitada durante mais 30 minutos, após o que a pasta fluida foi filtrada, rendendo um filtrado claro. O componente sólido foi lavado com tolueno (2 x 150 mL) e, em seguida, com pentano (2 x 150 mL). O produto final foi seco sob vácuo entre 450 e 200 mTorr e armazenado sob nitrogênio até utilização. O catalisador acabado tinha

uma cor laranja pálida a amarelo pálido. O catalisador tinha 2,7% em peso de Armostat presente.

#### Polimerização – TSR

[0326] Experimentos de copolimerização de fase gasosa de etileno/1-hexeno contínuo foram conduzidos em um Reator de Escala Técnica de 56,4L (TSR) em funcionamento de fase gasosa contínua (por exemplo, um reator de TSR configurado, ver Pedido de Patente Europeu No. 659,773A1). Polimerizações de etileno foram realizadas a 75°C-90°C com uma pressão de funcionamento total de 300 libras por polegada quadrada manométrica (psig). As composições em fase gasosa para etileno e 1-hexeno foram controladas através de controle do processo de circuito fechado para os valores de 65,0 e 0,5-2,0% em mol, respectivamente. O hidrogênio foi medido no reator em uma relação de alimentação molar de 0,0008-0,0020 em relação à alimentação de etileno durante a polimerização. Nitrogênio constituiu o restante da mistura de fase gasosa (aproximadamente, 34-64% em mol). Uma taxa de produção típica para estas condições é de 2,0 a 3,0 kg de polietileno por hora. Uma sementeira foi usada e antes de iniciar a polimerização foi lavada com uma pequena quantidade de trietilalumínio, TEAL para eliminar impurezas. Antes da introdução do catalisador, TEAL foi lavado a partir do reator. O catalisador foi alimentado para o reator junto com uma pequena quantidade de solução de TEAL diluída (0,25% em peso) durante a fase de arranque. A adição de TEAL foi interrompida logo que a taxa de produção de polímero desejada foi alcançada. Em alternativa, o reator pode ser iniciado com a linha de alimentação do catalisador sozinha durante a fase de arranque de polimerização (isto é, sem inicialmente alimentar a solução de TEAL). A reação de polimerização foi iniciada sob condições de baixa concentração de co-monômero, seguida por ajustamento gradual do co-monômero para a relação de etileno para proporcionar a densidade do polímero alvo.

[0327]Peletização de Resinas Granulares. 500 ppm de Irganox 1076 e 1000 ppm de Irgafos 168 foram misturados a seco com a resina granular antes da peletização. A mistura em pó resultante foi extrudada sobre extrusor de parafuso duplo Leistritz com um diâmetro de parafuso de 38 mm e relação de L/D de 33/1, sob atmosfera de nitrogênio para minimizar a degradação do polímero. As condições de peletização da extrusora foram ajustadas a uma temperatura de fusão de 210°C, uma taxa de saída de 20 a 25 lb/h, uma velocidade de parafuso de 120 rpm e uma velocidade do peletizador de 30 a 40 rpm. A resina peletizada foi arrefecida e, em seguida, coletada para a caracterização da resina e avaliação da película.

[0328]Informações da composição de catalisador e condições de polimerização em estado estacionário são fornecidas na Tabela 1 (C2 = etileno; C6 = 1-hexeno; H2 = hidrogênio; e C6/C2, por exemplo, é a relação de alimentação molar de cada componente ao reator). Dados do polímero para as resinas da invenção resultantes são proporcionados na Tabela 2. Os dados de película para as películas da invenção feitos a partir das resinas da invenção são fornecidos na Tabela 3.

#### Planta de Polimerização-Piloto

[0329]Experimentos de copolimerização de etileno/1-hexeno foram conduzidos em uma fase gasosa de leito fluidizado contínuo para o reator em escala de Planta Piloto. Um exemplo de uma configuração de reator e parâmetros de funcionamento do processo típico são fornecidos, por exemplo, na Patente U.S. No. 8.338.551 B2 e no Pedido de Patente Europeu No. 1.308.464 A1 (ver, Exemplos 10 e 11). Polimerizações de etileno foram realizadas a 80°C-85°C com uma pressão de funcionamento total de 300 libras por polegada quadrada manométrica (psig). As composições em fase gasosa para etileno e 1-hexeno foram controladas através de controle do processo de circuito fechado para os valores de 35-50,0 e 0,5-2,0% em mol, respectivamente. O hidrogênio foi medido no reator em uma relação de alimentação molar de 0,0008-0,0015 em relação à alimentação de etileno durante a

polimerização. Nitrogênio constituiu a parte restante da mistura de fase gasosa (aproximadamente, 34-49% em mol). Uma taxa de produção típica para estas condições é de 100 a 250 kg de polietileno por hora. Uma sementeira foi usada e antes do início da polimerização foi lavada com uma pequena quantidade de trietilalumínio, TEAL para eliminar impurezas. A composição do gás requerida de etileno, 1-hexeno, hidrogênio, nitrogênio e pentano/isopentano no reator é construída para atingir quantidades antes da injeção de catalisador. O nível de pentano/isopentano pode variar 9-17% em mol no reator. O reator foi iniciado com a linha de alimentação do catalisador sozinha, sem limpeza adicional com TEAL durante o início da polimerização. A reação de polimerização foi iniciada sob condições de baixa concentração de co-monômero e maior concentração de hidrogênio, seguido por ajustamento gradual do co-monômero para a relação de etileno e hidrogênio para a relação de etileno para atingir a densidade do polímero alvo e índice de fusão. Peletização de resina granular foi realizada de acordo com a escala de TSR (ver acima).

[0330]Informação da composição de catalisador e condições de polimerização em estado estacionário são fornecidas na Tabela 1 (C2 = etileno; C6 = 1-hexeno; H2 = hidrogênio; e C6/C2, por exemplo, é a relação de alimentação molar de cada componente ao reator). Os dados do polímero para as resinas da invenção resultantes são fornecidos na Tabela 2. Os dados de película para películas da invenção feitas a partir das resinas da invenção são fornecidos na Tabela 3.

Tabela 1

|  | TSR         |             | Planta Piloto |             |             |             |
|--|-------------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
| No. do Exemplo                                 | Inv. 1      | Inv. 2      | Inv. 3        | Inv. 4      | Inv. 5      | Inv. 6      |
| Catalisador                                    |             |             |               |             |             |             |
| Ti, % em peso                                  | 0,14        | 0,12        | 0,12          | 0,134       | 0,134       | 0,134       |
| Al, % em peso                                  | 9,4         | 7           | 7             | 7,86        | 7,86        | 7,86        |
| Si, % em peso                                  | 35,5        | 38,3        | 37,8          | 37,3        | 37,3        | 37,3        |
| Armostat, % em peso                            | 2,7         | 2,5         | 2,5           | 2,5         | 2,5         | 2,5         |
| Processo                                       |             |             |               |             |             |             |
| Produtividade (g PE/g de Cat)                  | 3400        | 1300        | 2480          | 3675        | 5656        | 5339        |
| Etileno (% em mol)                             | 50          | 56          | 39            | 45          | 46          | 44          |
| Hidrogênio (% em mol)                          | 0,035       | 0,034       | 0,029         | 0,027       | 0,032       | 0,032       |
| 1-Hexeno (% em mol)                            | 0,860<br>3  | 0,958<br>6  | 0,690<br>3    | 0,856<br>2  | 0,804<br>9  | 0,767<br>1  |
| C6/C2 (mol/mol de alimentação para reator)     | 0,023<br>2  | 0,021<br>5  | 0,025<br>1    | 0,026<br>0  | 0,026<br>0  | 0,026<br>0  |
| H2/C2 (mol/mol de alimentação para reator)     | 0,001<br>3  | 0,001<br>3  | 0,001<br>5    | 0,001<br>5  | 0,001<br>9  | 0,001<br>9  |
| H2/C2 em reator (mol/mol de composição de gás) | 0,000<br>70 | 0,000<br>62 | 0,000<br>75   | 0,000<br>60 | 0,000<br>70 | 0,000<br>73 |
| C6/C2 em reator                                | 0,017       | 0,017       | 0,017         | 0,019       | 0,017       | 0,017       |



|  |      |      |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|------|------|
| (mol/mol de<br>composição de<br>gás)             | 2    | 3    | 6    | 0    | 5    | 5    |
| Temp (°C)  | 80   | 80   | 82,5 | 82,5 | 80,0 | 82,5 |
| Taxa de Produção<br>(kg/h)                       | 2,58 | 2,46 | 180  | 172  | 202  | 202  |
| Tempo de<br>permanência (h)                      | 1,8  | 1,8  | 2,6  | 2,0  | 2,4  | 2,5  |
| Densidade de<br>Volume (lb por pé<br>cúbico)     | 22,5 | 19,5 | 20,6 | 24,5 | 28,2 | 26,1 |
| Isopentano e<br>Pentano em reator,<br>(% em mol) | 0    | 11   | 17   | 11   | 12   | 11   |
| TEAL como<br>sequestrante                        | sim  | não  | não  | não  | não  | não  |

Tabela 2

## Propriedades de Copolímero

| No. do<br>Copolímero                 | Inv. 1 | Inv. 2 | Inv. 3 | Inv. 4 | Inv. 5 | Inv. 6 |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Densidade<br>(g/cc)                  | 0,9208 | 0,922  | 0,9226 | 0,9214 | 0,9224 | 0,9228 |
| MI, I <sub>2</sub> (g/10<br>min)     | 0,58   | 0,53   | 0,49   | 0,57   | 0,56   | 1,22   |
| MFR, I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> | 44,5   | 42,7   | 35,3   | 37,8   | 43     | 35,3   |

| $I_{10}/I_2$                   | 10,9  | 10,6   | 9,45   | 9,67   | 10,3   | 9,1  |
|--------------------------------|---|--|--|--|--|--|
| Comonômero                     | 1-hexeno  | 1-hexeno   | 1-hexeno   | 1-hexeno   | 1-hexeno   | 1-hexeno   |
| Perfil de TREF                 | trimodal<br>,<br>T(baixa) = 71,5°C;<br>T(med) = 81,3°C;<br>T(alta) = 92,3°C | multimodal, T(alta) = 93,6°C;<br>T(baixa) = 73,6°C | multimodal, T(alta) = 93,3°C;<br>T(baixa) = 78,5°C | multimodal, T(alta) = 93,1°C;<br>T(baixa) = 73,4°C | multimodal, T(alta) = 93,2°C;<br>T(baixa) = 74,4°C | multimodal, T(alta) = 93,1°C;<br>T(baixa) = 74,9°C |
| T(med)-T(baixa), °C            | 9,8   | -  | -  | -  | -  | -  |
| T(alta)-T(med), °C             | 11,0  | -  | -  | -  | -  | -  |
| T(alta)-T(baixa), °C           | 20,2  | 20,0   | 14,8   | 19,7   | 18,8   | 18,2   |
| % em peso a 90-105°C           | 12,9  | 15,4   | 15,9   | 15,1   | 14,6   | 13,9   |
| T(75)-T(25) (°C)               | 14,4  | 13,75  | 9,5  | 13,7   | 13,3   | 13   |
| CDBI <sub>50</sub> (% em peso) | 65,6  | 64,1   | 71,7   | 64,2   | 65,1   | 64,9   |
| Perfil do co-                  | inverso   | inverso  | inverso  | inverso  | inverso  | inverso  |

|  |                         |        |        |        |        |        |
|--|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| monômero   |                         |        |        |        |        |        |
| Teor de fusão                                    | 104,2,                  | 106,4, | 109,3, | 107,2, | 106,6, | 108,5, |
| DSC (°C)   | 120,3                   | 121,1  | 120,4  | 120,9  | 120,7  | 120,5  |
| % de cristalinidade                              | 46,1                    | 46,8   | 49,1   | 46,6   | 48,3   | 48,7   |
| a-parâmetro de CY                                | 0,0947                  | 0,1228 | 0,1229 | 0,2622 | 0,2320 | 0,2221 |
| M <sub>n</sub>                                   | 20,3 x 10 <sup>3</sup>  | 24228  | 24783  | 25646  | 20438  | 20022  |
| M <sub>w</sub>                                   | 97,3 x 10 <sup>3</sup>  | 120830 | 118772 | 126052 | 121308 | 103207 |
| M <sub>z</sub>                                   | 226,4 x 10 <sup>3</sup> | 355544 | 334655 | 374146 | 359545 | 313009 |
| M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>                  | 4,78                    | 4,99   | 4,79   | 4,92   | 5,94   | 5,15   |
| M <sub>z</sub> / M <sub>w</sub>                  | 2,33                    | 2,94   | 2,82   | 2,97   | 2,96   | 3,03   |
| Teor de C <sub>6</sub> (% em peso)               | 7,3                     | 6,8    | 6,0    | 6,8    | 6,8    | 6,5    |
| SCB/1000 C                                       | 12,7                    | 11,8   | 10,4   | 11,8   | 11,9   | 11,3   |
| Extração de hexano (% em peso)                   | 0,94                    | 0,89   | 0,52   | 0,80   | 0,90   | 0,90   |
| Resistência à fusão (cN)                         | 5,74                    | 6,39   | 8,27   | 6,27   | 6,00   | 3,81   |
| Ângulo de fase de passagem VGP ( $\delta^{XO}$ ) | 59,6                    | 62,81  | 60,45  | 64,74  | 62,01  | 67,43  |
| SCB/1000C a                                      | 6,1                     | 6,6    | 3,8    | 5,9    | 5,9    | 5,3    |

|   |       |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| MW de<br>200.000 –<br>SCB/1000C a<br>MW de 50.000                           |       |       |       |       |       |       |
| Índice de<br>Pseudoplasticidade (SHI)                                       | 0,015 | 0,123 | 0,065 | 0,459 | 0,343 | 0,429 |
| 83,0 – 1,25<br>(CDBI <sub>50</sub> ) /<br>(M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> ) | 65,85 | 66,94 | 64,29 | 66,69 | 69,30 | 67,25 |
| 80,7 – (CDBI <sub>50</sub> )<br>/ (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )         | 66,98 | 67,85 | 65,79 | 67,65 | 69,74 | 68,10 |
| $72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$                                    | 3,08  | 3,43  | 3,82  | 3,75  | 3,15  | 3,48  |

Tabela 3

## Propriedades de Película

| No. da Película             | Inv. 1 | Inv. 2 | Inv. 3 | Inv. 4 | Inv. 5 | Inv. 6 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Intervalo do molde (mils)   | 35     | 50     | 35     | 35     | 35     | 35     |
| Gauge da película (mils)    | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      | 1      |
| Impacto com dardo (g/mil)   | 638    | 438    | 887    | 542    | 684    | 225    |
| Resistência à punção (J/mm) | 53     | 57     | 52     | 44     | 44     | 48     |
| Desgaste MD                 | 121    | 67     | 84     | 80     | 79     | 115    |

|  |      |      |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|------|------|
| (g/mil)                                  |      |      |      |      |      |      |
| Desgaste TD<br>(g/mil)                   | 455  | 493  | 405  | 446  | 455  | 501  |
| Módulo<br>secante MD a<br>1% (Mpa)       | 198  | 148  | 228  | 206  | 221  | 230  |
| Módulo<br>secante TD a<br>1% (MPa)       | 220  | 264  | 275  | 260  | 263  | 255  |
| Resistência à<br>tensão MD<br>(MPa)      | 51,0 | 51,6 | 55,3 | 52,2 | 55,2 | 49,6 |
| Resistência à<br>tensão TD<br>(MPa)      | 48,8 | 42,5 | 52,0 | 47,6 | 44,6 | 41,8 |
| Resistência ao<br>rendimento MD<br>(MPa) | 10,9 | 12,2 | 11,6 | 11,5 | 11,5 | 11,6 |
| Resistência ao<br>rendimento TD<br>(MPa) | 11,2 | 11,7 | 11,8 | 12,0 | 11,8 | 12,1 |
| Alongamento<br>máximo MD<br>(%)          | 477  | 479  | 483  | 514  | 501  | 567  |
| Alongamento<br>máximo TD (%)             | 696  | 677  | 682  | 695  | 684  | 731  |
| gloss a 45° (%)                          | 50   | 41   | 40,8 | 35   | 35   | 50   |

|  |           |      |      |      |      |      |
|--|-----------|------|------|------|------|------|
| névoa (%)                                      | 11,2      | 14,8 | 14,5 | 16,2 | 17,2 | 11,2 |
| Capacidade de vedação em películas de 2.0 mil: |           |      |      |      |      |      |
| Temp. de iniciação de vedação (°C)             | 112       | 115  | 112  | 116  | 117  | 117  |
| Máx. de resistência de vedação fria (N)        | 14,3      | 14,8 | 16,7 | 16,9 | 15,8 | 13,7 |
| Temp. em resistência de vedação máx. (°C)      | 130       | 150  | 150  | 150  | 160  | 140  |
| Parâmetros de Processamento de Película:       |           |      |      |      |      |      |
| Temp. de fusão (°F)                            | 429       | 422  | 429  | 427  | 427  | 421  |
| Pressão extrusora (psi)                        | 3450-3495 | 2975 | 4055 | 3729 | 3693 | 2953 |
| Corrente (amp)                                 | 36        | 33   | 40   | 36   | 36   | 31   |
| Voltagem (V)                                   | 190       | 176  | 193  | 189  | 191  | 181  |
| Saída específica                               | 2,50      | 2,70 | 2,50 | 2,50 | 2,50 | 2,63 |

|                                   |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| (lb/h/rpm)                        |      |      |      |      |      |      |
| Energia<br>específica<br>(w/lb/h) | 68,4 | 58,1 | 77,2 | 68,0 | 68,8 | 56,1 |
| PPA aditivo<br>(ppm)              | 650  | 400  | 750  | 750  | 750  | 750  |

### Exemplos Comparativos

#### Exemplo Comparativo 1

##### Preparação do Sistema Catalisador

[0331]O composto catalisador de fosfinimina (1,2-(n-propil)  $(C_6F_5)Cp)Ti(N=P(t-Bu)_3)Cl_2$  foi feito de um modo similar ao procedimento descrito na Patente U.S. No. 7.531.602 (ver Exemplo 2).

[0332]Preparação do Catalisador Suportado. A uma pasta fluida de sílica desidratada (122,42 g) em tolueno (490 mL) foi adicionada uma solução de MAO a 10% em peso (233,84 g de 4,5% em peso de Al em tolueno) ao longo de 10 minutos. O recipiente contendo MAO foi enxaguado com tolueno (2 x 10 mL) e adicionado à mistura de reação. A pasta fluida resultante foi agitada com uma montagem de agitador suspensa (200 rpm) durante 1 hora à temperatura ambiente. A esta pasta fluida foi adicionada uma solução de tolueno (46 mL) de (1,2-(n-propil)  $(C_6F_5)Cp)Ti(N=P(t-Bu)_3)Cl_2$  (2,28 g) ao longo de 10 minutos. Esta solução pode ser ligeiramente aquecida a 45°C durante um breve período (5 minutos) para dissolver completamente a molécula. O recipiente contendo a molécula foi enxaguado com tolueno (2 x 10 mL) e adicionado à mistura de reação. Após agitação durante 2 horas (200 rpm) à temperatura ambiente uma solução de tolueno (22 mL) de Armostat-1800 (que foi previamente seca de acordo com o método acima para "um Modificador de Catalisador de Secagem") a 8,55% em peso foi adicionada à pasta

fluida que foi adicionalmente agitada durante 30 minutos. A pasta fluida foi filtrada e enxaguada com tolueno (2 x 100 mL) e, em seguida, com pentano (2 x 100 mL). O catalisador foi seco *in vacuo* a menos do que 1,5% em peso de voláteis residuais. O catalisador sólido foi isolado e armazenado sob nitrogênio até utilização. O catalisador tinha 2,7% em peso de Armostat presente.

#### Polimerização

[0333]Experimentos de co-polimerização em fase gasosa de etileno/1-hexeno contínuo foram realizados em um Reator de Escala Técnica de 56,4L (TSR) em funcionamento em fase gasosa contínua. Polimerizações de etileno foram realizadas em 75°C-90°C com uma pressão de funcionamento total de 300 libras por polegada quadrada manométrica (psig). As composições em fase gasosa para etileno e 1-hexeno foram controladas através de controle do processo de circuito fechado para os valores de 65,0 e 0,5-2,0% em mol, respectivamente. O hidrogênio foi medido no reator em uma relação de alimentação molar de 0,0008-0,0015 em relação à alimentação de etileno durante a polimerização. Nitrogênio constituiu a parte restante da mistura de fase gasosa (aproximadamente, 38% em mol). Uma taxa de produção típica para estas condições é de 2,0 a 3,0 kg de polietileno por hora.

[0334]Peletização de Resinas Granulares. 500 ppm de Irganox 1076 e 1000 ppm de Irgafos 168 foram misturados a seco com a resina granular antes da peletização. A mistura em pó resultante foi extrudida sobre extrusor de parafuso duplo Leistritz com um diâmetro de parafuso de 38 mm e relação de L/D de 33/1, sob atmosfera de nitrogênio para minimizar a degradação do polímero. As condições de peletização da extrusora foram ajustadas a uma temperatura de fusão de 210°C, uma taxa de saída de 20 a 25 lb/h, uma velocidade de parafuso de 120 rpm e uma velocidade do peletizador de 30 a 40 rpm. A resina peletizada foi arrefecida e, em seguida, coletada para a caracterização de resina e avaliação da película.



[0335] Condições de polimerização em estado estacionário são fornecidas na Tabela 4 (C2 = etileno; C6 = 1-hexeno; C6/C2 é a relação de alimentação molar de cada componente ao reator). Dados de polímero para a resina comparativa resultante 1 são fornecidos na Tabela 5. Os dados de película para películas feitas a partir da resina comparativa 1 são fornecidos na Tabela 6.

Tabela 4

| Catalisador                            | Comp. 1 |
|--|---------|
| Produtividade (g PE/g Cat)             | 7700    |
| Hidrogênio (% em mol)                  | 0,0298  |
| 1-Hexeno (% em mol)                    | 1,2110  |
| C6/C2 (alimentação de mol/mol)         | 0,0215  |
| Temp (°C)                              | 85      |
| Taxa de Produção (kg/h)                | 2,53    |
| Tempo de Permanência (h)               | 1,62    |
| Densidade de Volume (lb por pé cúbico) | 17,9    |
| Isopentano (% em peso)                 | 0       |

[0336] Também incluídas na Tabela 5 são resinas comparativas 2-8. Propriedades da película correspondentes para resinas comparativas 2-8 são apresentadas na Tabela 6. Resina Comparativa 2 é um copolímero de etileno Exceed 1018CA™ de 1-hexeno, que é comercialmente disponível a partir de Exxon Mobil. Resina Comparativa 3 acredita-se ser uma resina representativa de Enable 20-05™ que é comercialmente disponível a partir de Exxon Mobil. Resina Comparativa 4 acredita-se ser uma resina representativa de Enable 20-10™ que é comercialmente disponível a partir de Exxon Mobil. Resina Comparativa 5 é uma mistura fundida de FP-019C e LF-Y819-A. LF-Y819 representa 5% em peso da

mistura fundida. LF-Y819-A, é um material de baixa densidade de alta pressão que tem um índice de fusão  $I_2$  de 0,75 g/10 min e uma densidade de 0,919 g/cc, disponível a partir de NOVA Chemicals. FPs-019-C é um material de baixa densidade linear com um índice de fusão  $I_2$  de 0,8 g/10 min e uma densidade de 0,918 g/cc, feito utilizando um catalisador de Ziegler-Natta, também disponível a partir de NOVA Chemicals. Resinas Comparativas 6 e 7 são ELITE 5100G<sup>TM</sup> e ELITE 5400G<sup>TM</sup>, respectivamente, as quais são feitas usando um processo de solução de reator duplo com um sistema de catalisador misto e estão comercialmente disponíveis a partir de Dow Chemical Company. Resina Comparativa 8 é DOWLEX 2045G<sup>TM</sup>, a qual é feita com um catalisador de Ziegler-Natta em um reator de solução, e também está comercialmente disponível a partir de Dow Chemical Company.

Tabela 5

## Propriedades de Copolímero

| No. do Copolímero    | Comp. 1  | Comp. 2  | Comp. 3                 | Comp. 4                 |
|----------------------|--|--|-------------------------|-------------------------|
| Densidade (g/cc)     | 0,9171   | 0,9189   | 0,9203                  | 0,9191                  |
| MI, $I_2$ (g/10 min) | 0,90   | 1,0  | 0,47                    | 1,12                    |
| MFR, $I_{21}/I_2$    | 16,0   | 16,2   | 41,2                    | 32,9                    |
| $I_{10}/I_2$         | 5,76   | 5,76   | 10,8                    | 9,45                    |
| Co-monômero          | 1-hexeno   | 1-hexeno   | 1-hexeno                | 1-hexeno                |
| Perfil de TREF       | bimodal<br>T(baixa) = 80,8°C<br>T(alta) = 91,6°C | bimodal<br>T(baixa) = 81,4°C<br>T(alta) = 92,9°C | Único pico a T = 81,5°C | Único pico a T = 79,5°C |
| T(med)-T(baixa),     | ND   | ND   | ND                      | ND                      |

|                                      |                      |              |               |                       |
|--------------------------------------|----------------------|--------------|---------------|-----------------------|
| °C                                   |                      |              |               |                       |
| T(alta)-T(med), °C                   | ND                   | ND           | ND            | ND                    |
| T(alta)-T(baixa), °C                 | 10,8                 | 11,5         | NA            | NA                    |
| % em peso a 90-105°C                 | 10,8                 | 10,9         | 0,6           | 0,3                   |
| T(75)-T(25) (°C)                     | 9,3                  | 10,0         | 4,8           | 5,8                   |
| CDBI <sub>50</sub> (% em peso)       | 75,5                 | 70,8         | 86,8          | 85,3                  |
| Perfil de co-monômero                | ligeiramente inverso | inverso      | approx. plano | ligeiramente negativo |
| Temp. de fusão de DSC (°C)           | 108,3, 116,9         | 107,9, 118,8 | 111,7         | 113,4                 |
| % de cristalinidade                  | 43,7                 | 45,1         | 43,8          | 44,9                  |
| a-parâmetro de CY                    | 0,7314               | 0,7266       | 0,0616        | 0,1543                |
| M <sub>w</sub> (x 10 <sup>-3</sup> ) | 105,3                | 103,8        | 96            | 75,1                  |
| M <sub>n</sub> (x 10 <sup>-3</sup> ) | 59,6                 | 53,1         | 31,4          | 25                    |
| M <sub>z</sub> (x10 <sup>-3</sup> )  | 167,4                | 167,4        | 193           | 143,1                 |
| M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>      | 1,77                 | 1,96         | 3,05          | 3,01                  |
| M <sub>z</sub> / M <sub>w</sub>      | 1,59                 | 1,61         | 2,0           | 1,90                  |
| Teor de C <sub>6</sub> (% em peso)   | 5,9                  | 6,3          | 6,5           | 6,8                   |
| SCB/1000 C                           | 10,2                 | 10,9         | 11,3          | 11,9                  |
| Extração de                          | 0,18                 | 0,32         | 0,39          | 0,44                  |

|  |       |       |               |                |
|--|-------|-------|---------------|----------------|
| hexano (% em peso)                                   |       |       |               |                |
| Resistência à fusão (cN)                             | 3,43  | 2,56  | 5,93          | 3,71           |
| Ângulo de fase de passagem VGP ( $\delta^{\circ}$ )  | 82,1  | 84,2  | 54,3          | 65,7           |
| SCB/1000C a MW de 200.000 – SCB/1000C a MW de 50.000 | 1,9   | 1,6   | -0,2 (ou < 0) | -0,47 (ou < 0) |
| Índice de Pseudoplasticidade (SHI)                   | 0,99  | 0,99  | < 0,01        | 0,20           |
| $83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$                | 29,68 | 37,84 | 47,43         | 47,58          |
| $80,7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$                     | 38,05 | 44,58 | 52,24         | 52,36          |
| $72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$             | 8,79  | 8,27  | 4,01          | 3,99           |

Tabela 5 continuação

## Propriedades de Copolímero

| No. do Copolímero | Comp. 5 | Comp. 6 | Comp. 7 | Comp. 8 |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|
| Densidade (g/cc)  | 0,9192  | 0,9204  | 0,9164  | 0,9182  |

|                                      |  |  |  |  |
|--------------------------------------|--|--|--|--|
| MI, I <sub>2</sub> (g/10 min)        | 0,67   | 0,82   | 1,00   | 0,98   |
| MFR, I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> | 32,1   | 24   | 32,0   | 28,2   |
| I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>      | 8,7  | 7,08   | 8,55   | 7,97   |
| Co-monômero                          | 1-hexeno   | 1-octeno   | 1-octeno   | 1-octeno   |
| Perfil de TREF                       | bimodal<br>T(baixa) = 77.4°C<br>T(alta) = 94.6°C | trimodal<br>T(baixa) = 66.8°C<br>T(med) = 84.3°C<br>T(alta) = 95.4°C | trimodal<br>T(baixa) = 66.1°C<br>T(med) = 83.5°C<br>T(alta) = 94.6°C | bimodal<br>T(baixa) = 80.0°C<br>T(alta) = 93.8°C |
| T(med)-T(baixa), °C                  | ND   | 17,5   | 17,4   | ND   |
| T(alta)-T(med), °C                   | ND   | 11,1   | 11,1   | ND   |
| T(alta)-T(baixa), °C                 | 17,2   | 28,6   | 28,5   | 13,8   |
| % em peso a 90-105°C                 | 13,7   | 23,3   | 14,7   | 18,2   |
| T(75)-T(25) (°C)                     | 16,0   | 23,3   | 20,1   | 15,7   |
| CDBI <sub>50</sub> (% em peso)       | 58,2   | 35,2   | 55,7   | 54,0   |
| Perfil de co-monômero                | normal   | inverso  | inverso  | inverso  |
| Temp. de fusão DSC (°C)              | 107,8, 119,5                                     | 94,5, 124,4  | 100,5, 117,9, 122,5  | 109,9, 118,4, 121,8                              |
| % de cristalinidade                  | 42,4   | 46,2   | 41,9   | 43,1   |

|  |       |        |        |        |
|--|-------|--------|--------|--------|
| a-parâmetro de CY                                    | -     | 0,4239 | 0,2666 | 0,4229 |
| M <sub>w</sub> (x 10 <sup>-3</sup> )                 | 115,3 | 99,5   | 94,4   | 94,0   |
| M <sub>n</sub> (x 10 <sup>-3</sup> )                 | 42,1  | 39,9   | 36,5   | 26,7   |
| M <sub>z</sub> (x10 <sup>-3</sup> )                  | 421   | 196,1  | 192,2  | 24,5   |
| M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>                      | 2,74  | 2,49   | 2,59   | 3,52   |
| M <sub>z</sub> / M <sub>w</sub>                      | 3,65  | 1,97   | 2,03   | 2,61   |
| Teor de C <sub>6</sub> (% em peso)                   | -     | 2,6    | 11,1   | 9,8    |
| SCB/1000 C   | -     | 3,3    | 15,2   | 13,2   |
| Extração de hexano (% em peso)                       | -     | 0,32   | 0,52   | 0,64   |
| Resistência à fusão (cN)                             | -     | 3,29   | 4,14   | 3,24   |
| Ângulo de fase de passagem VGP (δ <sup>xo</sup> )    | -     | 76,65  | 70,81  | 73,97  |
| SCB/1000C a MW de 200.000 – SCB/1000C a MW de 50.000 | -     | 3,9    | 4,0    | -2,2   |
| Índice de Pseudoplasticidade de (SHI)                | -     | 0,87   | 0,60   | 0,84   |
| 83,0 – 1,25 (CDBI <sub>50</sub> ) /                  | 56,45 | 65,33  | 56,12  | 63,82  |

|  |       |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|
| $(M_w/M_n)$                              |       |       |       |       |
| $80,7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$         | 59,46 | 66,56 | 59,19 | 65,36 |
| $72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ | 5,27  | 5,87  | 4,89  | 4,48  |

Tabela 6

## Propriedades de Película

| No. da Película                   | Comp. 2 | Comp. 3 | Comp. 4 | Comp. 5 |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Intervalo do molde (mils)         | 35      | 35      | 35      | 35      |
| Gauge da película do molde (mils) | 1       | 1       | 1       | 1       |
| Impacto com dardo (g/mil)         | 650     | 473     | 286     | 317     |
| Resistência à punção (J/mm)       | 71      | 63      | 55      | 57      |
| Desgaste MD (g/mil)               | 257     | 107     | 147     | 234     |
| Desgaste TD (g/mil)               | 405     | 448     | 461     | 629     |
| Módulo secante MD a 1% (Mpa)      | 137     | 187     | 156     | 167     |
| Módulo secante TD a 1% (MPa)      | 166     | 208     | 171     | 208     |

|  |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|
| Resistência à tração MD (MPa)                  | 56,6 | 49,9 | 53,8 | 51,6 |
| Resistência à tração TD (MPa)                  | 41,0 | 49,3 | 43   | 47,1 |
| Resistência ao rendimento MD (MPa)             | 9,1  | 10,4 | 9,8  | 10,2 |
| Resistência ao rendimento TD (MPa)             | 9,2  | 10,9 | 9,7  | 10,0 |
| Último alongamento MD (%)                      | 571  | 476  | 593  | 469  |
| Último alongamento TD (%)                      | 654  | 712  | 728  | 770  |
| gloss a 45° (%)                                | 68   | 60   | 61   | 72   |
| névoa (%)                                      | 7,2  | 7,7  | 8,4  | 5,2  |
| Capacidade de vedação em películas de 2.0 mil: |      |      |      |      |
| Temp. de iniciação de vedação (°C)             | 103  | 111  | 108  | 103  |
| Máx. de  | 9,8  | 15,5 | 15,7 | 14,1 |



|   |           |           |      |           |
|---|-----------|-----------|------|-----------|
| resistência de vedação fria (N)           |           |           |      |           |
| Temp. em resistência de vedação máx. (°C) | 125       | 140       | 160  | 130       |
| Parâmetros de Processamento de Película:  |           |           |      |           |
| Temp. de fusão (°F)                       | 445       | 431       | 423  | 429       |
| Pressão extrusora (psi)                   | 4810-4855 | 3970-4015 | 3050 | 4015-4055 |
| Corrente (amp)                            | 51        | 40        | 32   | 40        |
| Voltagem (V)                              | 173       | 190       | 183  | 193       |
| Saída específica (lb/h/rpm)               | 2,381     | 2,50      | 2,56 | 2,44      |
| Energia específica (w/lb/h)               | 88,2      | 76,0      | 58,6 | 77,2      |
| PPA aditivo (ppm)                         | 250       | 250       | 200  | -         |

[0337] Como mostrado nas Tabelas 2 e 5, as composições de copolímero de etileno da presente invenção (inv. 1-6) têm uma relação de fluxo de fusão que é distinta a partir de uma resina preparada com (1,2-(n-propil) (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Cp)Ti(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> (comp. 1) e comercialmente disponível a partir de EXCEED 1018CA<sup>TM</sup> (comp. 2). As resinas da invenção (ver inv. 1-6) têm um MFR (isto é, I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>) maior do que 30,

enquanto que as resinas comparativas 1 e 2, cada uma tem uma relação de fluxo de fusão menor do que 30. Além disso, composições de copolímero da invenção tendo um índice de fusão fracional (inv. 1-5) têm um MFR similar como uma resina Enable 20-05<sup>TM</sup> tendo um índice de fusão fracional (comp. 3), mas um perfil de TREF muito diferente. Do mesmo modo, uma composição de copolímero da invenção tendo um índice de fusão de cerca de 1,2 (inv. 6) tem uma resina Enable 20-10<sup>TM</sup> e um MFR similar tendo um índice de fusão de cerca de 1,1 (comp. 4), mas um perfil de TREF muito diferente. O perfil de TREF das resinas da invenção é multimodal (bimodal ou trimodal com dois ou três picos proeminentes separados por 5°C ou mais), enquanto que as resinas comp. 3 e 4, cada uma tem um único pico evidente nas análises de TREF. As resinas da invenção 1-6 têm um índice de largura da distribuição da composição CDBI<sub>50</sub> menor do que 75% em peso enquanto que resinas comp. 3 e 4, cada uma tem um CDBI<sub>50</sub> maior do que 85%. Comparação das resinas da invenção 1-6, com resinas ELITE (exemplos comparativos 6 e 7) mostra que, embora cada uma pode ter um perfil de TREF multimodal (nota: a resina Elite é um copolímero de etileno e 1-octeno, e a resina da invenção é um copolímero de etileno e 1-hexeno), as resinas da invenção 1-6 têm uma distribuição de peso molecular mais larga ( $M_w/M_n$  maior do que 4,0) e um MFR maior ( $I_{21}/I_2$  maior do que 32). A resina comparativa 8, que é DOWLEX 2045G, e é feita utilizando um catalisador de Ziegler-Natta, tem um perfil de TREF bimodal e um MFR menor do que 30.

[0338]Quando soprado em película, resinas da invenção 05/01 têm bons valores de impacto com dardo, boa rigidez, e são fáceis de processar, como indicado pelo baixo índice de pseudoplasticidade (SHI) e as altas taxas de saída específicas.

[0339]Como mostrado nas Tabelas 3 e 6, o impacto com dardo das resinas de índice de fusão fracionais, resinas da invenção 1, 3-5 são tipicamente mais do que 500 g/mil e são quase tão bom quanto resina comp. 2, que tem uma relação de fluxo de fusão muito menor ( $I_{21}/I_2$ ). Uma exceção é resina inv. 2, que tem um impacto

com dardo de 438 g/mil. As resinas da invenção 1, 3-5 também têm um valor de impacto com dardo maior do que as resinas comparativas de índice de fusão similar e/ou taxa de fluxo de fusão: compare, por exemplo, resina comp. 3 (uma resina do tipo Enable) e resina comp. 5 (uma mistura de fusão de LLDPE e HPLDPE) que têm valores de impacto com dardo de 473 g/mil e 317 g/mil, respectivamente, com resinas da invenção 1, 3, 4 e 5, que têm um valor de impacto com dardo de 638 g/mil, 887 g/mil, 542 g/mil e 684 g/mil, respectivamente.

[0340]Resina da invenção 6 (que tem um índice de fusão de  $I_2$  de cerca de 1,2 g/10 min), tem um impacto com dardo um pouco menor a 225 g/mil do que a da resina comp. 4 a 286 g/ml (que tem um índice de fusão similar  $I_2$ ), mas isto pode ser devido ao fato de que o mesmo também tem uma densidade maior.

[0341]A rigidez das resinas da invenção 1-5, tal como indicado pelo módulo secante TD a 1% e módulo secante MD é similar ou maior em relação às resinas comparativas 2, 3 ou 5. Como mostrado nas Tabelas 3 e 6, as resinas da invenção 1, 3-5 têm um módulo secante MD a 1% maior do que 190 MPa, quando soprado para dentro de uma película de 1 mil. Resinas comparativas 2, 3 e 5 têm um módulo secante MD a 1% de 137, 187, e 167 MPa, respectivamente, quando soprado para dentro de uma película de 1 mil. Resinas da invenção 1-5 têm um módulo secante TD a 1% maior do que 210 MPa, quando soprado para dentro de uma película de 1 mil. Resinas comparativas 2, 3 e 5 têm um módulo secante TD a 1% de 166, 208 e 208 MPa, respectivamente, quando soprado para dentro de uma película de 1 mil. Uma comparação similar entre resina inv. 6 (que tem um índice de fusão de  $I_2$  de cerca de 1,2 g/10 min) com resina comp. 4 (que tem um índice de fusão de  $I_2$  de 1,1 g/10 min), que mostra a resina inv. 6 que tem módulos secantes TD e MD maiores a 1%. Resina inv. 6 tem um módulo secante MD a 1% de 230 MPa e um módulo secante TD a 1% de 255 MPa, enquanto que a resina comp. 4 tem um módulo secante MD a 1% de 156 MPa e um módulo secante TD a 1% de 171 MPa.

[0342]Em termos de capacidade de processamento, as resinas da invenção 1-5 são extrudadas com uma taxa de produção específica maior do que a pressão principal inferior do que a resina comparativa 2, que tem uma relação de fluxo de fusão menor (ver Tabelas 3 e 6). Resinas da invenção 1-5 têm uma taxa de saída específica similar em relação à resina comp. 3, mas geralmente com pressão principal de extrusão inferior (com resina inv. 3 sendo uma exceção). Resina comp. 5 é uma mistura fundida que compreende uma resina de baixa densidade linear LLDPE e 5% em peso de resina de polietileno de baixa densidade alta pressão (HPLDPE), a qual é conhecida para conferir uma capacidade de processamento aperfeiçoada para um LLDPE, devido à presença de ramificação de cadeia longa. No entanto, resinas da invenção 1-5 mostram a saída específica maior, mesmo com pressão principal de extrusão inferior do que a resina comparativa 5 (ver Tabelas 3 e 6).

[0343]Como pode ser visto na Tabela 2, as resinas da invenção tendo um índice de fusão fracional  $I_2$ , resinas da invenção 1-5 têm uma distribuição de comonomero reversa, um perfil de TREF multimodal, um  $CDBI_{50}$  dentro de uma faixa de 45 a 75% em peso, um MFR dentro de uma faixa de 32 a 50, um  $M_w/M_n$  dentro uma faixa de 3,5 a 6,0 e um índice de fusão de  $I_2$  menor do que 1,0 g/10 min. Também mostrado na Tabela 2, a resina da invenção 6 tem uma distribuição de comonomero reversa, um perfil de TREF multimodal, um  $CDBI_{50}$  dentro de uma faixa de 45 a 75% em peso, um MFR dentro da faixa de 32 a 50, um  $M_w/M_n$  dentro de uma faixa de 3,5 a 6,0 e um índice de fusão de  $I_2$  de cerca de 1,2 g/10 min.

[0344]Cada uma das resinas da invenção 1-6 mostradas na Tabela 2 também tem uma ampla distribuição de peso molecular unimodal (ver Figura 2 como representativa dos copolímeros de etileno da invenção).

[0345]Curvas de TREF representativas são mostradas na Figura 1A para a resina da invenção 1 e na Figura 1B para a resina da invenção 3. Uma curva de

GPC representativa é mostrada para a resina da invenção 1 na Figura 2. Uma curva de GPC-FTIR representativa é mostrada por resina da invenção 1 na Figura 3.

[0346]Uma análise de van Gurp-Palmen é um meio pelo qual estudar uma arquitetura de polímero (por exemplo, distribuição de peso molecular, linearidade, etc.) tal como refletido pela morfologia de fusão do polímero. Uma curva de VGP é simplesmente um gráfico do ângulo de fase ( $\delta$ ) versus o módulo complexo ( $G^*$ ), em que os dois parâmetros de reologia são obtidos usando o teste de varrimento de frequência em análises mecânicas dinâmicas (DMA). Uma mudança de uma curva de VGP a partir de uma curva da linha de base ou uma diminuição nos ângulos de fase no meio da faixa do módulo complexo pode indicar alterações na morfologia de fusão do polímero.

[0347]Um gráfico de VGP permite uma determinação do parâmetro de reologia de passagem que é definido como o ponto de interseção obtido entre o ângulo de fase ( $\delta$ ) versus o gráfico de módulo complexo ( $G^*$ ) e um ângulo de fase ( $\delta$ ) versus o gráfico de viscosidade complexa ( $\eta^*$ ). Com base na teoria de viscoelasticidade linear, o parâmetro de reologia de passagem VGP ou "ângulo de fase de passagem" ( $\delta^{X0}$ ) ocorre a uma frequência ( $\omega$ ) que é igual à unidade. É o ângulo de fase, em que o  $G^*$  e o  $\eta^*$  são equivalentes. Por isso, o parâmetro de reologia de passagem VGP pode ser determinado em um único teste de DMA.

[0348]Os gráficos de passagem VGP para as resinas vendidas sob os nomes comerciais Exceed 1018CA (Comp. 2) e Enable (Comp. 3) estão incluídos nas Figuras 4A e 4B, respectivamente. Os gráficos de passagem VGP para a resina da invenção 1 são mostrados na Figura 4B. Os gráficos de passagem VGP para a resina comparativa 1, feitos de acordo com o exemplo comparativo 1, estão incluídos na Figura 4A. Finalmente, a resina vendida com o nome comercial Elite 5400G (Comp. 7) está incluída na Figura 4B. Os pontos de passagem VGP são dependentes da arquitetura do copolímero. De um modo geral, para resinas que são

mais fáceis de processar, tais como um copolímero da invenção 1 e resina comparativa 3, o ângulo de fase VGP em que a passagem ocorre definida como  $\delta^{XO}$  é menor do que para as resinas que são mais difíceis de processar, tais como os copolímeros comparativos 1 e 2 ( comparar as Figuras 4A e 4B). Para as resinas que são mais fáceis de processar, a forma das curvas de viscosidade complexa de ângulo de fase e a forma das curvas de módulo complexo de ângulo de fase, são defletidas e um tanto mais se assemelham às imagens de espelho umas das outras, em relação às curvas obtidas para as resinas que são mais difíceis de processar (comparar as curvas na Figura 4A com as curvas na Figura 4B).

[0349]Como mostrado na Tabela 2, todos os copolímeros de etileno da invenção 1-6 também satisfazem uma ou mais das seguintes relações:

$$i) (M_w/M_n) \geq 72 [(l_{21}/l_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)];$$

$$ii) \delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n); \text{ e}$$

$$iii) \delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n) \text{ a um } \delta^{XO} \text{ de cerca de } 55^\circ \text{ a } 70^\circ;$$

onde  $\delta^{XO}$  é o ângulo de fase de passagem,  $M_w$ ,  $M_n$ ,  $l_{21}$ ,  $l_2$  e  $CDBI_{50}$  são todos como definidos acima. Os dados fornecidos na Tabela 5, mostram que nenhuma das resinas comparativas 1-8 satisfaz a condição: i)  $(M_w/M_n) \geq 72 [(l_{21}/l_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$  e que nenhuma das resinas comparativas 1-4, e 6-8 satisfaz qualquer uma das condições: ii)  $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ , ou iii)  $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  a um  $\delta^{XO}$  de cerca de  $55^\circ$  a  $70^\circ$ .

[0350]Para mais efeitos de comparação, os copolímeros de etileno da invenção 1-6 foram plotados contra várias resinas comerciais conhecidas na Figura 5. A Figura 5 mostra um gráfico da equação:  $(M_w/M_n) = 72 [(l_{21}/l_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ , bem como um gráfico de  $M_w/M_n$  versus valores  $72 [(l_{21}/l_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$  para resinas da invenção 1-6, bem como várias resinas comerciais conhecidas. As resinas comerciais incluídas na Figura 5 para fins de comparação são todas as resinas tendo um índice de fusão de  $l_2$  de 1,5 g/10 min ou menos e uma densidade dentre

0,916 e 0,930 g/cm<sup>3</sup> e que são vendidos sob os nomes comerciais, tais como, Elite™, Exceed™, Marflex™, Starflex™, Dowlex™, SURPASS™, SCLAIR™, NOVAPOL™ e Enable™. Como pode ser visto a partir da Figura 5, nenhuma destas qualidades comerciais satisfaz a condição:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ . Em contraste de todas as resinas da invenção 1-6 que satisfazem a condição:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ . Este trabalho demonstra a arquitetura distinta dos copolímeros de etileno da invenção.

[0351] Para mais efeitos de comparação, os copolímeros de etileno da invenção 1-6 foram plotados contra várias resinas comerciais conhecidas na Figura 6. A Figura 6 mostra um gráfico da equação:  $\delta^{XO} = 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ , bem como um gráfico de  $\delta^{XO}$  versus os valores  $83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  para as resinas da invenção 1-6 e várias resinas comerciais conhecidas. As resinas comerciais incluídas na Figura 6 para fins de comparação são todas as resinas tendo um índice de fusão de  $I_2$  de 1,5 g/10 min ou menos e uma densidade dentre 0,916 e 0,930 g/cm<sup>3</sup> e que são vendidos sob os nomes comerciais, tais como, Elite™, Exceed™, Marflex™, Starflex™, Dowlex™, SURPASS™, SCLAIR™, NOVAPOL™ e Enable™. Como pode ser visto a partir da figura, nenhuma destas qualidades comerciais satisfaz a condição:  $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ . Em contraste, a maior parte das resinas da invenção 1-6 satisfaz a condição:  $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ . Este trabalho demonstra ainda mais a arquitetura distinta dos copolímeros de etileno da invenção.

[0352] Para mais efeitos de comparação, os copolímeros de etileno da invenção 1-6 foram plotados contra várias resinas comerciais conhecidas na Figura 7. A Figura 7 mostra um gráfico da equação:  $\delta^{XO} = 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ , bem como um gráfico dos valores de  $\delta^{XO}$  versus  $80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  para as resinas da invenção 1-6 e diversas resinas comerciais conhecidas. A Figura 7 mostra também que as resinas da invenção e comerciais têm um  $\delta^{XO}$  de cerca de 55° a 70°.

As resinas comerciais incluídas na Figura 7, para fins de comparação são todas as resinas tendo um índice de fusão de  $I_2$  de 1,5 g/10 min ou menos e uma densidade dentre 0,916 e 0,930 g/cm<sup>3</sup> e que são vendidos sob os nomes comerciais, tais como, Elite<sup>TM</sup>, Exceed<sup>TM</sup>, Marflex<sup>TM</sup>, Starflex<sup>TM</sup>, Dowlex<sup>TM</sup>, SURPASS<sup>TM</sup>, SCLAIR<sup>TM</sup>, NOVAPOL<sup>TM</sup> e Enable<sup>TM</sup>. Como pode ser visto a partir da Figura 7, nenhuma destas qualidades comerciais satisfaz a condição, em que  $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  a um  $\delta^{XO}$  de cerca de 55° a 70°. Em contraste, todas as resinas da invenção 1-6 satisfazem a condição, em que  $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  a um  $\delta^{XO}$  de cerca de 55° a 70°. Este trabalho demonstra a arquitetura distinta dos copolímeros de etileno da invenção.

#### APLICABILIDADE INDUSTRIAL

[0353]Copolimerização de etileno com catalisadores de metal de transição é um processo industrial importante, que fornece os polímeros que são utilizados em numerosas aplicações comerciais, tais como, por exemplo, extrusão em película para uso em embalagens para alimentos. A presente invenção proporciona copolímeros de etileno que são relativamente fáceis de processar e que podem ser feitos em película tendo um bom equilíbrio de propriedades físicas, tais como impacto com dardo e rigidez.



## REIVINDICAÇÕES

1. Copolímero de etileno, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende etileno e uma alfa-olefina tendo 3 a 8 átomos de carbono, o copolímero de etileno tendo uma densidade de 0,916 g/cm<sup>3</sup> a 0,936 g/cm<sup>3</sup>, um índice de fusão ( $I_2$ ) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) de 32 a 50, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de 3,6 a 6,5, um perfil de distribuição de comômero reverso conforme determinado por GPC-FTIR, um perfil de TREF multimodal, e um índice de largura da distribuição da composição de CDBI<sub>50</sub> de 50% em peso a 75% em peso, conforme determinado por TREF, e que ainda satisfaz a relação:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ .

2. Copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ainda satisfaz a relação:  $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  a um  $\delta^{XO}$  de 55° a 70°; em que  $\delta^{XO}$  é o ângulo de fase em que o módulo complexo ( $G^*$ ) e a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) são numericamente equivalentes em um gráfico de ângulo fase versus módulo complexo e viscosidade complexa conforme determinado por análise mecânica dinâmica.

3. Copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ainda satisfaz a relação:  $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ ; em que  $\delta^{XO}$  é o ângulo de fase em que o módulo complexo ( $G^*$ ) e a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) são numericamente equivalentes em um gráfico de ângulo de fase versus módulo complexo e complexo de viscosidade como determinado por análise mecânica dinâmica

4. Copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o copolímero de etileno tem um CDBI<sub>50</sub> de 55% em peso a 75% em peso.

5. Copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o copolímero de etileno tem uma densidade de

0,917 g/cm<sup>3</sup> a 0,927 g/cm<sup>3</sup>.

6. Copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o copolímero de etileno tem uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de 4,0 a 6,0.

7. Copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o copolímero tem um perfil de TREF multimodal que compreende duas intensidades máximas que ocorrem a temperaturas de eluição T (baixa) e T (alta); em que T (baixa) é de 65°C a 85°C e T (alta) é de 90°C a 98°C.

8. Copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a alfa-olefina é 1-hexeno.

9. Copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o copolímero de etileno tem uma distribuição de peso molecular médio Z ( $M_z/M_w$ ) de 2,0 a 4,0.

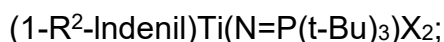
10. Copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o copolímero de etileno tem um T(75) - T(25) de cerca de 5°C a 20°C, conforme determinado por TREF.

11. Processo de polimerização de olefina para produzir um copolímero de etileno, o processo **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende colocar em contato etileno e, pelo menos, uma alfa-olefina tendo de 3 a 8 átomos de carbono, com um sistema catalisador de polimerização em um único reator de fase gasosa; o copolímero de etileno tendo uma densidade de 0,916 g/cm<sup>3</sup> a 0,936 g/cm<sup>3</sup>, um índice de fusão ( $I_2$ ) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) de 32 a 50, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de 3,6 a 6,5, um perfil de distribuição de comonômero reverso conforme determinado por GPC-FTIR, um perfil de TREF multimodal, um índice de largura da distribuição da composição de CDBI<sub>50</sub> de 50% em peso a 75% em peso, conforme determinado por TREF e que satisfaz a

seguinte relação:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ ; em que o sistema catalisador de polimerização compreende um único catalisador de metal de transição, um suporte, um ativador de catalisador, e um modificador de catalisador; e em que o único catalisador de metal de transição é um catalisador de metal de organotransição do Grupo 4.

12. Processo de polimerização de olefina, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de metal de organotransição do Grupo 4 é um catalisador de fosfinimina do Grupo 4.

13. Processo de polimerização de olefina, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de fosfinimina do Grupo 4 tem a fórmula geral:



em que  $R^2$  é um grupo alquil substituído ou não-substituído, um grupo aril substituído ou não-substituído, ou um grupo benzil substituído ou não-substituído, em que os substituintes para o grupo alquil, aril ou benzil são selecionados a partir do grupo que consiste em alquil, aril, alcóxi, arilóxi, alquilaril, arilalquil e substituintes de halogeneto; e em que X é um ligando ativável.

14. Processo de polimerização de olefina, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o ativador de catalisador é um alquilaluminóxano.

15. Processo de polimerização de olefina, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o modificador de catalisador compreende, pelo menos, um composto de amina de cadeia longa.

16. Processo de polimerização de olefina, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o copolímero de etileno ainda satisfaz a relação:  $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  a um  $\delta^{XO}$  de 55° a 70°; em que  $\delta^{XO}$  é o ângulo de fase em que o módulo complexo ( $G^*$ ) e a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) são

numericamente equivalentes em um gráfico de ângulo de fase versus módulo complexo e viscosidade complexa conforme determinado por análise mecânica dinâmica.

17. Processo de polimerização de olefina, de acordo com a reivindicação 11 ou 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o copolímero de etileno ainda satisfaz a relação:  $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ ; em que  $\delta^{XO}$  é o ângulo de fase em que os módulos complexos ( $G^*$ ) e a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) são numericamente equivalentes em um gráfico de ângulo de fase versus módulo complexo e viscosidade complexa conforme determinado por análise mecânica dinâmica.

18. Camada de película tendo um impacto com dardo maior do que 200 g/mil, um módulo secante MD a 1% maior do que 140 MPa, um módulo secante TD a 1% maior do que 175 MPa e uma relação de desgaste MD para desgaste TD de 0,75 ou menos, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a camada de película compreende um copolímero de etileno tendo uma densidade de cerca de 0,916 g/cm<sup>3</sup> a 0,930 g/cm<sup>3</sup>, um índice de fusão ( $I_2$ ) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma relação de fluxo de fusão ( $I_{21}/I_2$ ) de 32 a 50, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de 3,6 a 6,5, um perfil de distribuição de comonômero reverso conforme determinado por GPC-FTIR, um perfil de TREF multimodal, um índice de largura da distribuição da composição de CDBI<sub>50</sub> de 50% em peso a 75% em peso, conforme determinado por TREF, e que satisfaz a seguinte relação:  $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ .

19. Camada de película, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a camada de película tem uma relação de desgaste MD ao desgaste TD de 0,45 ou menos.

20. Camada de película, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a camada de película tem um impacto com dardo maior do que 500 g/mil.

21. Camada de película, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o copolímero de etileno ainda satisfaz a relação:  $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$  a um  $\delta^{XO}$  de 55° a 70°; em que  $\delta^{XO}$  é o ângulo de fase em que o módulo complexo ( $G^*$ ) e a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) são numericamente equivalentes em um gráfico de ângulo fase versus módulos complexos e viscosidade complexa conforme determinado por análise mecânica dinâmica.

22. Camada de película, de acordo com a reivindicação 18 ou 21, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o copolímero de etileno ainda satisfaz a relação:  $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ ; em que  $\delta^{XO}$  é o ângulo de fase em que o módulo complexo ( $G^*$ ) e a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) são numericamente equivalentes em um gráfico de ângulo fase versus módulo complexo e viscosidade complexa conforme determinado por análise mecânica dinâmica.

Fig. 1A

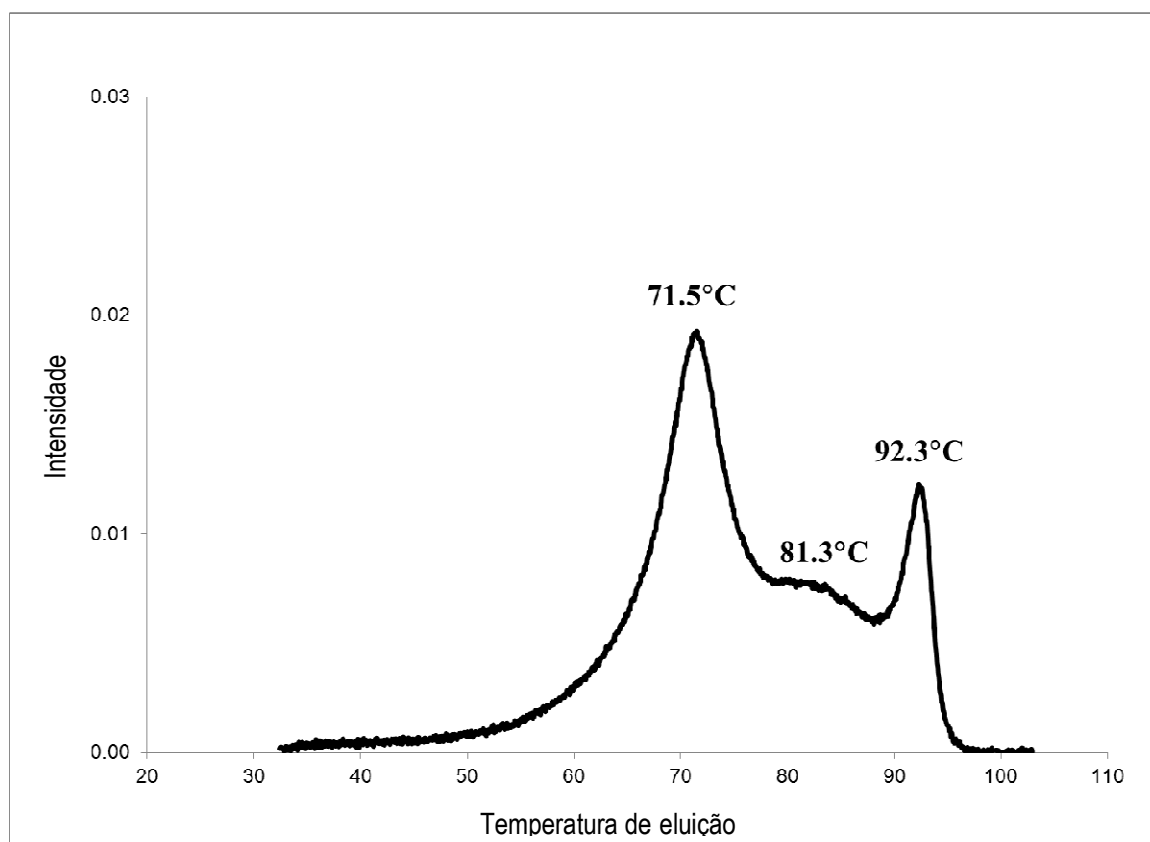


Fig. 1B

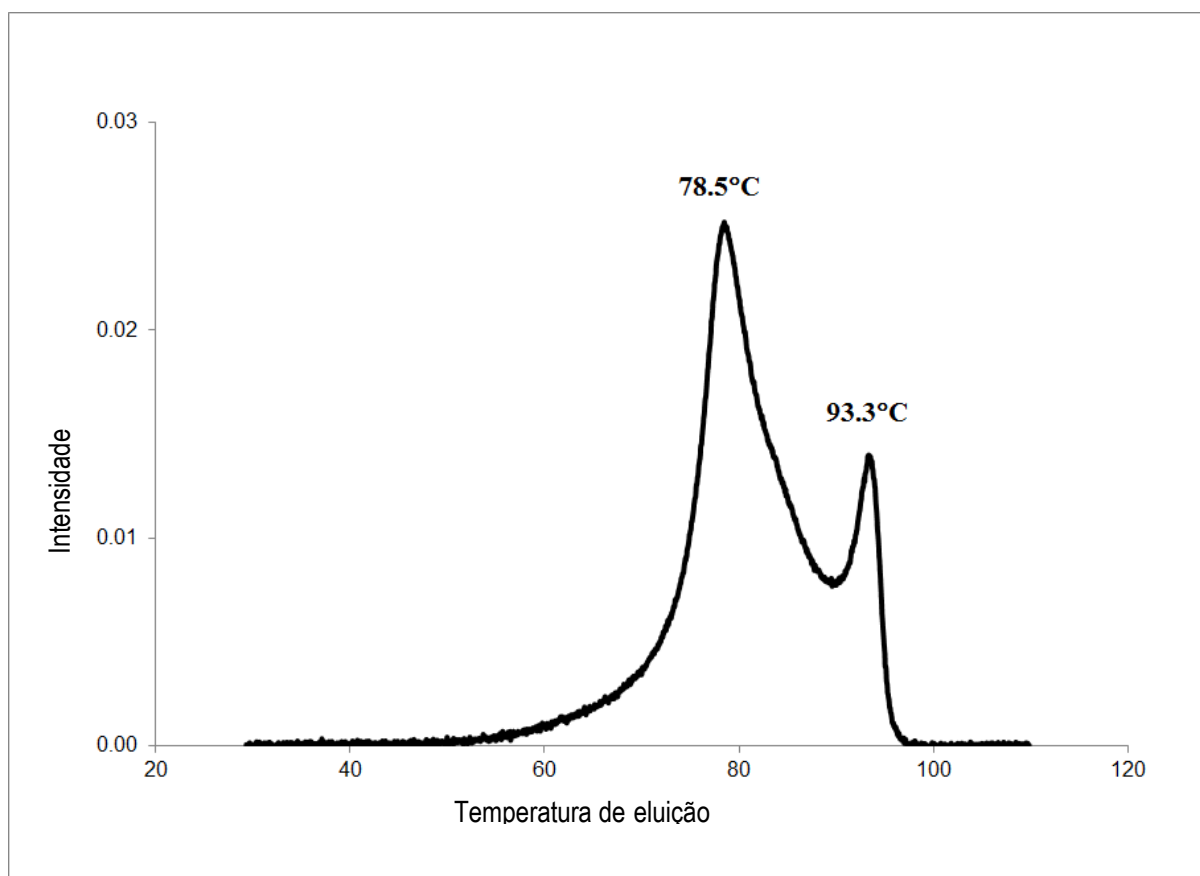


Fig. 2

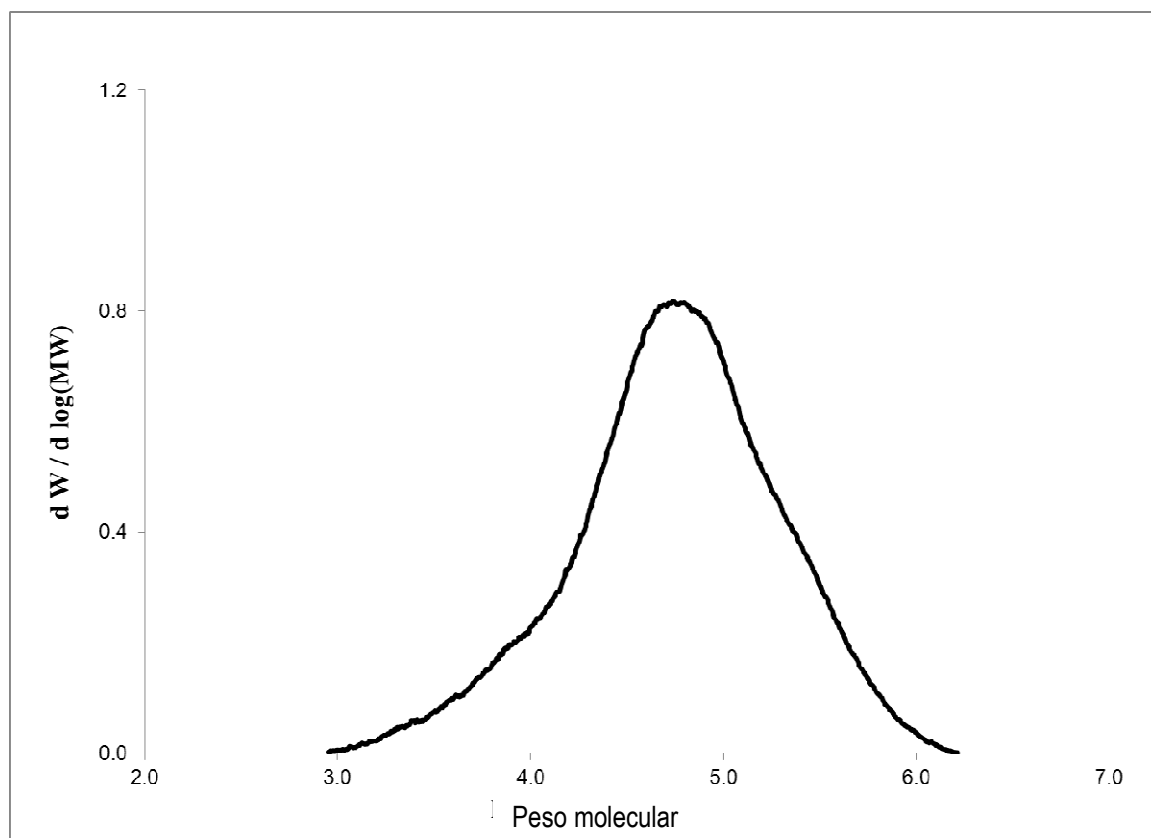




Fig. 3

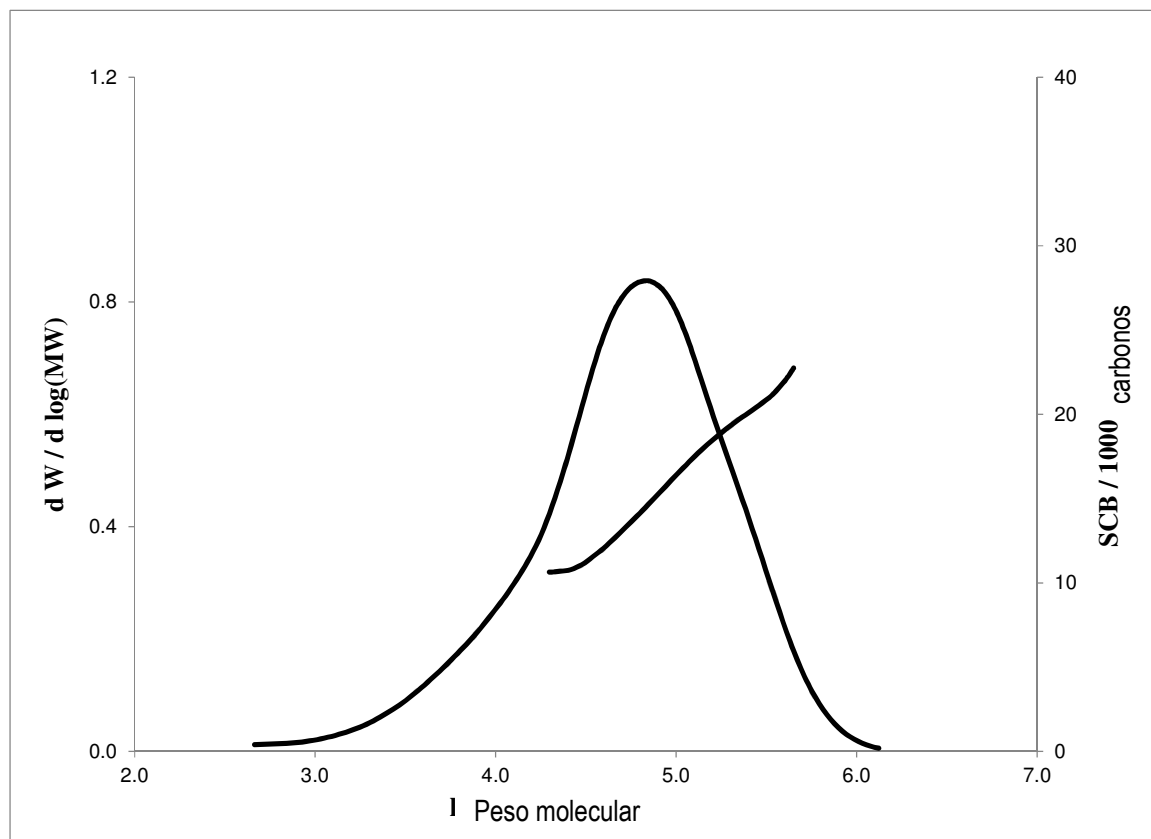


Fig. 4A

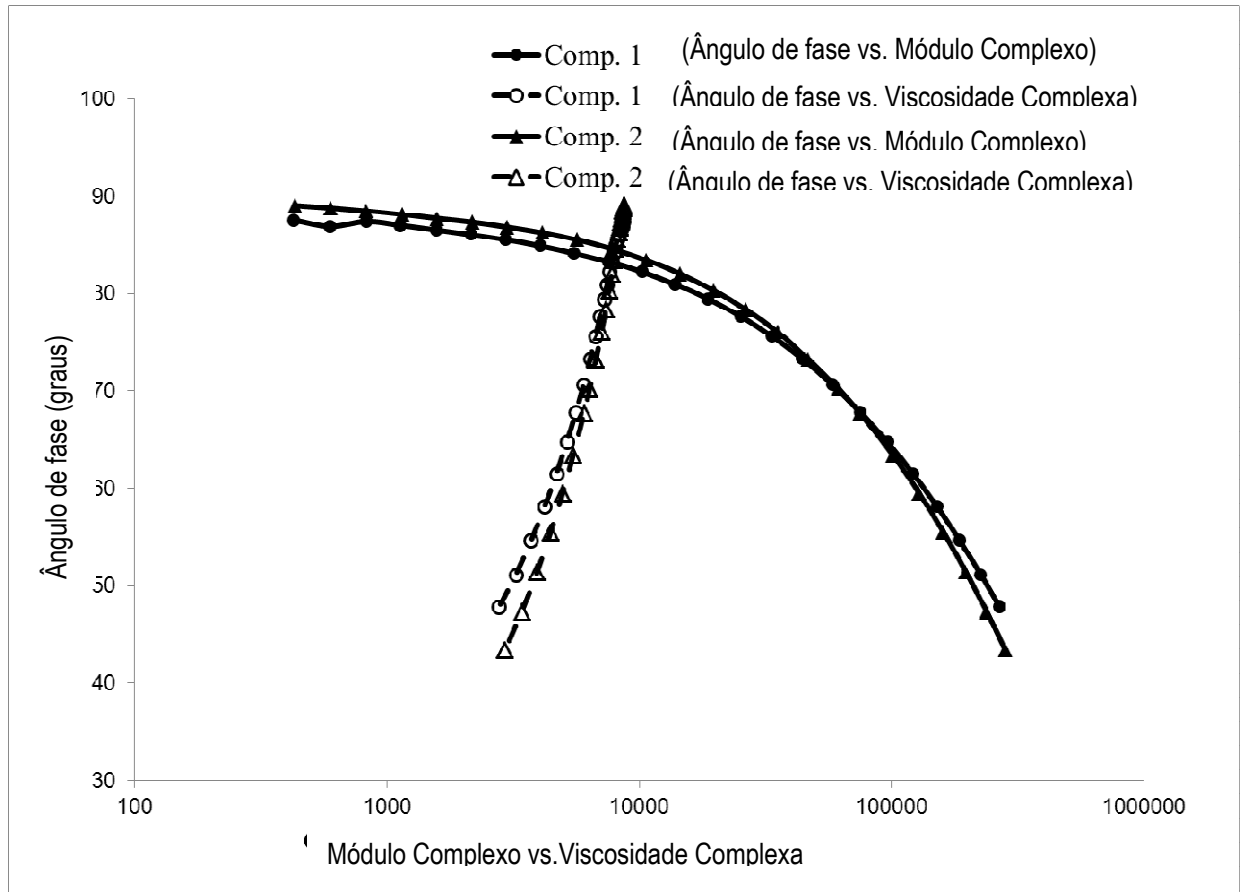
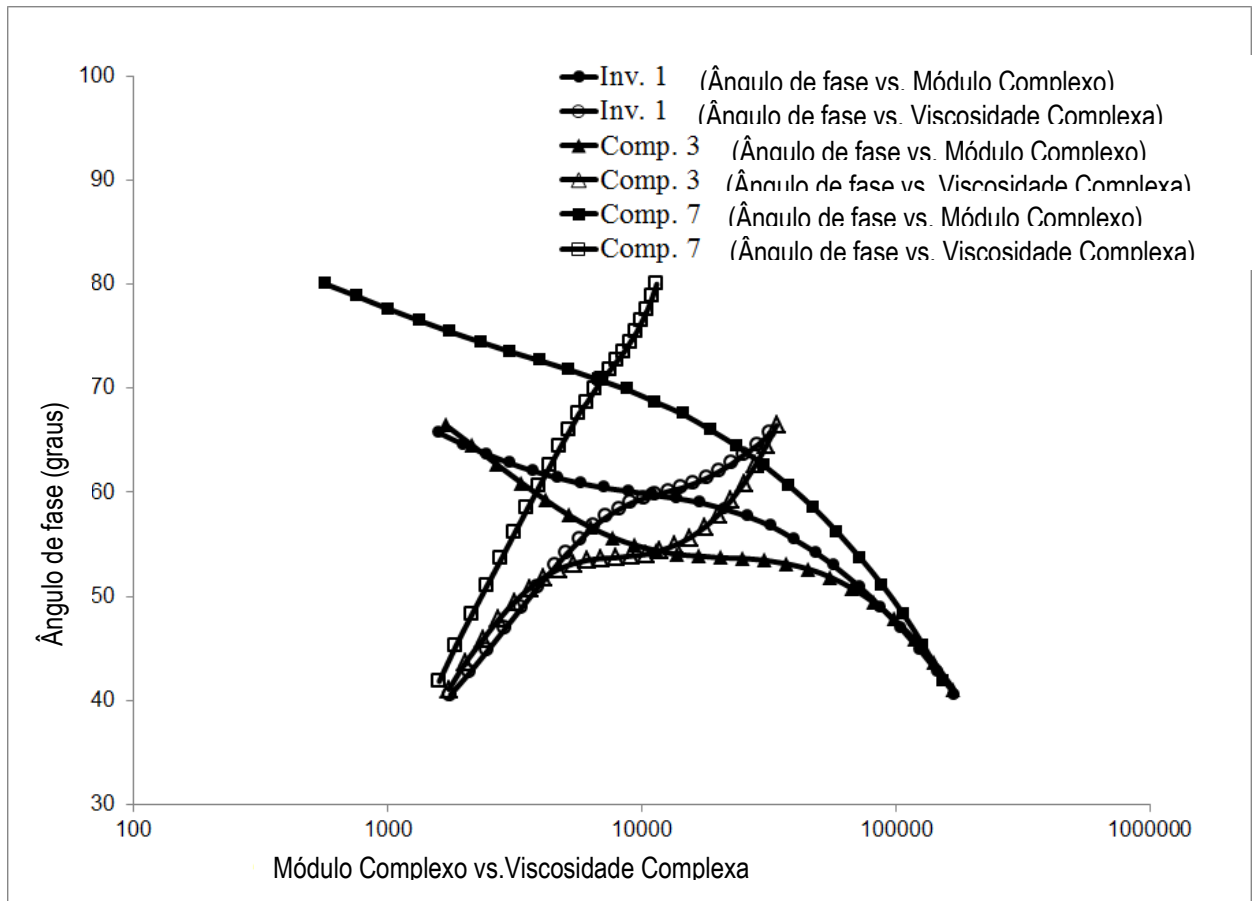


Fig. 4B



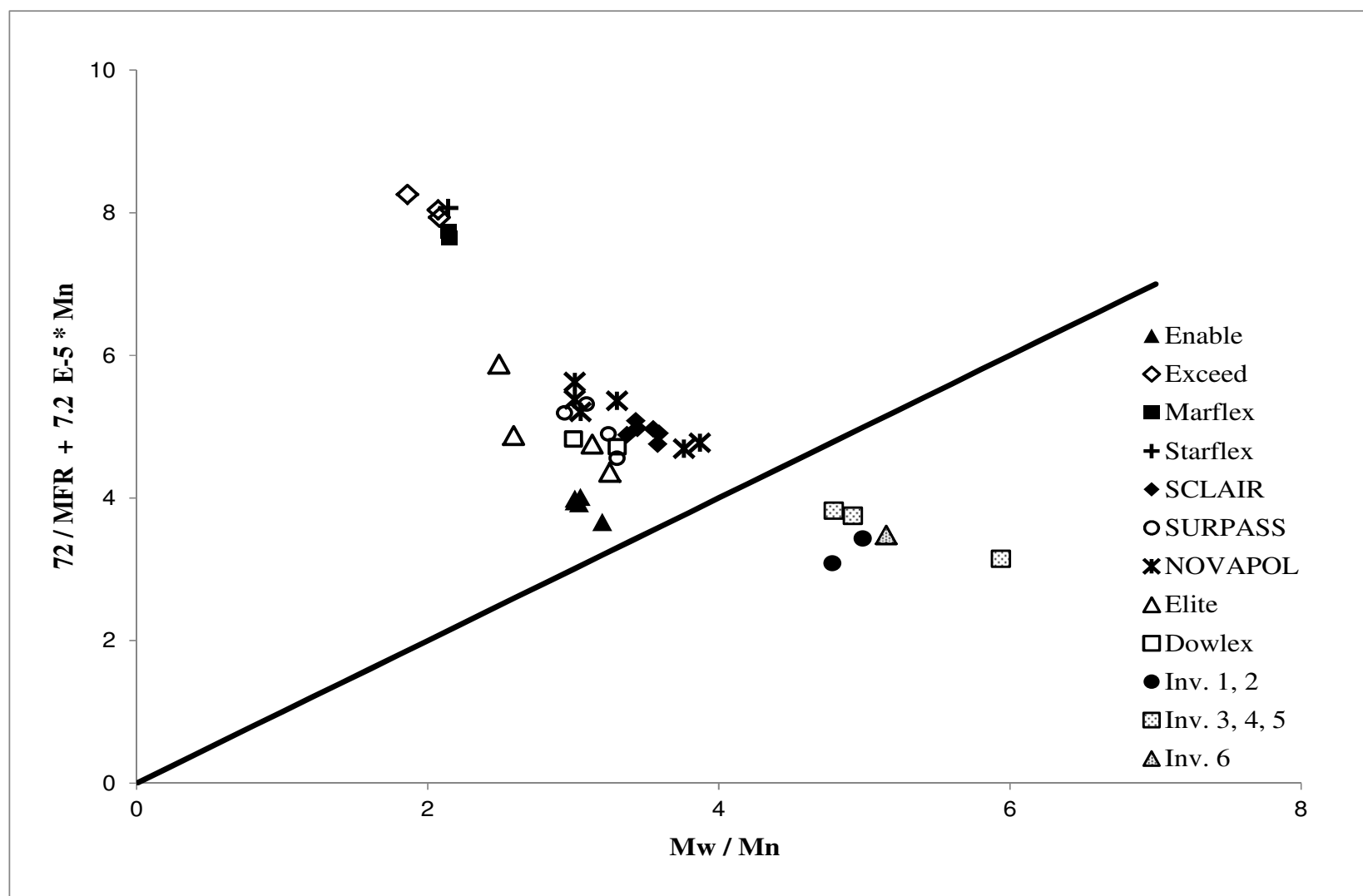


Fig. 5

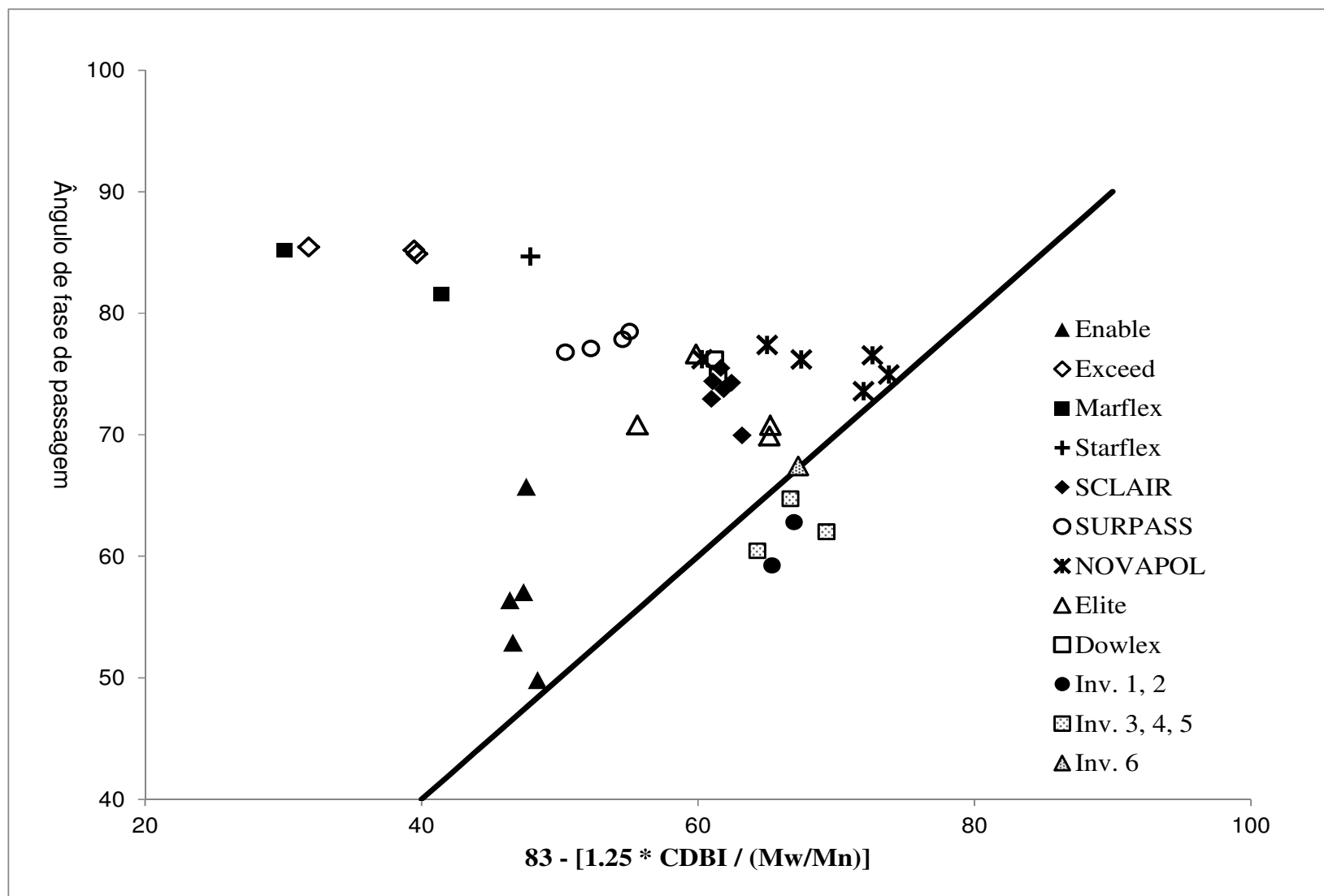


Fig. 6

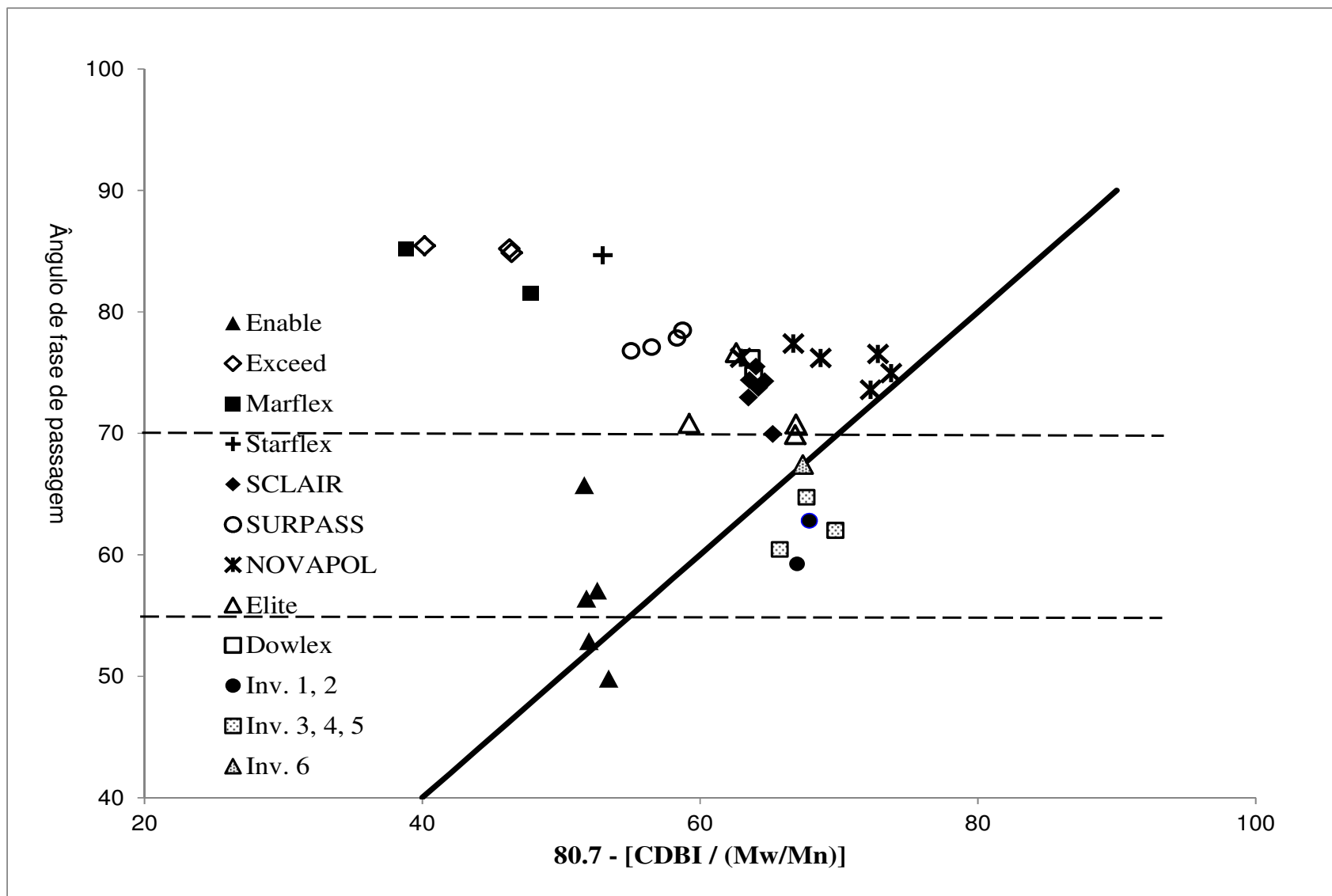


Fig. 7