



INPI
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Assinado Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE N° PI 0813083-3

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0813083-3

(22) Data do Depósito: 04/04/2008

(43) Data da Publicação do Pedido: 16/10/2008

(51) Classificação Internacional: C08J 5/18.

(30) Prioridade Unionista: US 60/922,764 de 10/04/2007.

(54) Título: PELÍCULA DE POLIETILENO, ARTIGO, MÉTODO PARA PRODUZIR UMA PELÍCULA DE POLIETILENO E PELÍCULA DE MULTICAMADAS

(73) Titular: DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC. Endereço: 2040 Dow Center, Midland, Michigan, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US), 48674

(72) Inventor: SYLVIE DESJARDINS; MARC SPRINGS; PHILLIP HUSTAD; NATHAN WIKER; JESUS NIETO; WAYDE KONZE.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 05/02/2019, observadas as condições legais

Expedida em: 05/02/2019

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

"PELÍCULA DE POLIETILENO, ARTIGO, MÉTODO PARA PRODUZIR UMA PELÍCULA DE POLIETILENO E PELÍCULA DE MULTICAMADAS".

Campo da invenção

[001] A presente invenção refere-se a películas de polietileno, e ao método para produzir as mesmas.

Histórico da invenção

[002] De modo geral, é bem conhecido o uso de polietileno para produzir películas apropriadas para uma variedade de produtos comerciais. Podem ser empregados diferentes métodos para formar tais películas de polietileno. Tais métodos incluem, mas não se limitam a processo de extrusão de película expandida, e processo de extrusão de película vazada. Cada processo tem suas próprias vantagens e desvantagens. A principal diferença entre estes dois processos é a maneira de resfriar uma folha extrudada de polímero fundido.

[003] O processo de extrusão de película expandida é um processo bem conhecido para preparação de películas plásticas. O processo de extrusão de película expandida emprega uma extrusora que aquece, funde, e transporta o polímero fundido e força-o através de uma matriz anular. O polímero fundido é tirado da matriz e moldado numa morfologia em forma de tubo e eventualmente passado através de um par de cilindros de tração ou de laminação. Depois, introduz-se ar comprimido do mandril fazendo com que o tubo aumente seu diâmetro formando assim uma bolha de um tamanho desejado. Introduz-se também ar externo em torno da circunferência da bolha para resfriar a matéria fundida quando ela sai da matriz. Tipicamente, a largura da película varia introduzindo mais ou menos ar interno na bolha aumentando ou diminuindo

dessa maneira o tamanho da bolha. Tipicamente, controla-se a espessura da película aumentando ou diminuindo a velocidade do cilindro de tração ou do cilindro de lamação para controlar a taxa de redução de seção. Depois, murcha-se a bolha em duas camadas dobradas de película imediatamente após passar através dos cilindros de tração ou de lamação. A película resfriada pode então ser processada ainda cortando ou vedando para produzir uma variedade de produtos para consumidor.

[004] Além disso, as propriedades de película podem ser influenciadas pela estrutura molecular do polímero e/ou pelas condições de processamento, por exemplo, razão de ampliação, isto é a razão do diâmetro da bolha expandida para o diâmetro da matriz anular.

[005] Propriedades de película melhoradas tais como propriedades ópticas melhoradas e propriedades mecânicas melhoradas são claramente desejáveis para uma variedade de aplicações. Foram propostas diferentes técnicas para alcançar tais propriedades melhoradas.

[006] A patente U.S. nº 4.346.834 divulga resinas poliolefínicas misturadas para confeccionar sacos com alças para as mãos de parede sem costura a partir de película tubular fina consistindo essencialmente de uma mistura homogênea de HDPE, LLDPE, e LDPE ramificado comum.

[007] A patente U.S. nº 4.377.720 divulga um processo para preparar alfa-olefinas lineares e ceras tendo um M_n total de produto na faixa de 200 a 700 compreendendo pelo menos 90 por cento molar de alfa-olefinas lineares que inclui polimerizar um gás contendo etileno na presença do produto de reação de composto haleto de zircônio com co-catalisador de

alumínio selecionado do grupo consistindo de arilóxidos ou alcóxidos de dialquil alumínio e amidas di-substituídas com alquil alumínio na presença de um diluente numa temperatura de cerca de 50°C a 200°C e uma pressão de etileno acima de cerca de 3,5 MPa, sendo que o M_n do produto de reação é controlado pela razão molar do co-catalisador de alumínio/haleto de Zr, e a razão molar sendo menor que cerca de 1.

[008] A patente U.S. nº 4.533.578 divulga um saco de lixo de 3-camadas preparado por um processo de co-extrusão de película expandida/espuma intercalada. As camadas externas são compostas essencialmente de poliolefinas de alto desempenho tal como polietileno de baixa densidade linear. A camada intermediária de espuma confere ao saco rigidez e integridade estrutural melhorada, um mecanismo de ruptura independente para as camadas externas, e resistência à ruptura na TD melhorada.

[009] A patente U.S. nº 4.579.912 divulga que copolímeros de baixa densidade lineares (LLDPE) são misturados com até cerca de 10 por cento em peso de um polímero aromático, por exemplo, poliestireno ou poli(para-metil-estireno), para dar películas tendo resistência à ruptura na MD melhorada ou resistência à ruptura na MD equivalente e maior rigidez comparados com o LLDPE sozinho.

[010] A patente U.S. nº 4.614.764 divulga que as propriedades de polímeros de etileno lineares, especialmente polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), são melhoradas adicionando um polímero de etileno modificado quimicamente na resina-base. A modificação é provocada pelo uso de um gerador de radicais livres, preferivelmente um composto de peroxi-

orgânico tal como peróxido de benzoila, opcionalmente com um silano insaturado tal como vinil trimetoxissilano.

[011] A patente U.S. nº 4.657.811 divulga uma película plástica de três camadas preparada por um processo de co-extrusão de película expandida/espuma intercalada. As camadas peliculares externas são compostas de poliolefinas de alto desempenho tal como polietileno de baixa densidade linear. A camada intermediária de espuma confere à película rigidez e integridade estrutural melhorada, um mecanismo de ruptura independente para as camadas peliculares externas, e resistência à ruptura na TD melhorada.

[012] A patente U.S. nº 4.716.201 divulga que copolímeros de baixa densidade lineares (LLDPE) são misturados com até cerca de 10 por cento em peso de um polímero aromático, por exemplo, poliestireno ou poli(para-metil-estireno), para dar películas tendo resistência à ruptura na MD melhorada ou resistência à ruptura na MD equivalente e maior rigidez comparados com o LLDPE sozinho.

[013] A patente U.S. nº 5.000.992 divulga um fecho de recipiente plástico, tal como forro de tampa de garrafa ou lacre evidente de violação, que se forma a partir de uma película espumosa de multicamadas co-extrudada. A película de espuma de multicamadas co-extrudada tem pelo menos uma camada de película sólida de uma primeira mistura poliolefínica contendo polietileno de baixa densidade linear, polietileno de baixa densidade, e opcionalmente polietileno de alta densidade, e pelo menos uma camada de espuma de uma segunda mistura poliolefínica contendo polietileno de baixa densidade linear, polietileno de baixa densidade, e opcionalmente etileno/acetato de vinila.

[014] A patente U.S. nº 5.210.167 divulga uma película de copolímero de etileno de baixa densidade linear tendo uma razão M_z/M_w maior que 3,5.

[015] A patente U.S. nº 5.258.463 divulga uma película formada por uma composição de mistura compreendendo um copolímero de etileno de baixa densidade linear e uma quantidade menor de uma olefina contendo de 4 a 10 átomos de carbono.

[016] A patente U.S. nº 5.569.693 divulga uma película de dilatação/adherente apropriada para embrulhar paleta, produzida por um processo de película expandida. Esta película é produzida misturando 40 a 80% em peso de polietileno de baixa densidade linear polimerizado com um comonômero alfa-olefínico tendo uma faixa de índice de fusão de 0,8 a 1,2 e uma faixa de densidade de 0,916 a 0,920 g/cm³; com 60 a 20% em peso de um polietileno semicristalino flexível com um índice de fusão de 0,8 a 2,0 e uma densidade de 0,86 a 0,91 g/cm³; com 3 a 9% em peso de poliolefina líquida e 0,1 a 4,0% em peso de um tensoativo.

[017] A patente U.S. nº 6.204.335 divulga uma película produzida a partir de uma composição compreendendo de cerca de 80 a cerca de 99 por cento em peso, baseado na composição, de um polietileno de ultrabaixa densidade linear e de cerca de 1 a cerca de 20 por cento em peso, baseado na composição, de um polímero de propileno compreendendo de 0 a cerca de 40 por cento em peso de unidades de comonômero olefínico tendo de 2 a 10 átomos de carbono e de cerca de 60 a cerca de 100 por cento em peso de propileno, baseado no polímero de propileno, o polímero de propileno tendo uma viscosidade Thermosel Brookfield de cerca de 1 a cerca de 30.000 mPa.s a

190°C.

[018] A patente U.S. nº 6.340.532 divulga películas de contração fabricadas a partir de resina de polietileno de baixa densidade linear pseudo-homogênea. As resinas pseudo-homogêneas são preparadas com um catalisador Ziegler-Natta, preferivelmente em processo de polimerização em solução de média pressão.

[019] A patente U.S. nº 6.500.901 divulga uma película produzida com uma composição compreendendo de cerca de 80 a 99 por cento em peso, baseado no peso da composição, de um polietileno de ultrabaixa densidade linear e de cerca de 1 a cerca de 20 por cento em peso, baseado no peso da composição, de um polímero de propileno compreendendo de 0 a cerca de 40 por cento em peso de unidades de comonômero olefínico tendo de 2 a 10 átomos de carbono e de cerca de 60 a cerca de 100 por cento em peso de propileno, baseado no polímero de propileno.

[020] A patente U.S. nº 6.696.166 divulga uma película plástica preparada a partir de resina de polietileno de baixa densidade linear pseudo-homogênea em condições específicas de extrusão usando uma matriz de extrusão anular específica.

[021] A patente U.S. nº 6.767.599 divulga um processo para fabricar bolsinhas preenchidas com um material capaz de fluir, usando um aparelho de vedação e enchimento de forma vertical, sendo que a bolsinha é confeccionada com uma película expandida formada a partir de uma mistura compreendendo um polímero de etileno linear com pelo menos uma alfa-olefina de C₄-C₁₀ fabricada num processo de polimerização de catalisador de sítio único, e pelo menos dos seguintes: (a) polímero de etileno linear com pelo menos uma

alfa-olefina de C₄-C₁₀ produzida por um processo de polimerização de catalisador de sítios múltiplos; (b) um polietileno de baixa densidade em alta pressão; e (c) aditivos selecionados do grupo consistindo de estabilizadores, aditivos antiaderentes e auxiliares de extrusão.

[022] A despeito dos esforços de pesquisa para desenvolver películas de polietileno com propriedades melhoradas tais como propriedades mecânicas melhoradas e/ou propriedades ópticas melhoradas, há ainda necessidade de novas películas de polietileno tendo tanto propriedades mecânicas melhoradas como propriedades ópticas melhoradas, e método para produzir as mesmas.

Sumário da invenção

[023] A presente invenção é uma película de polietileno, e método para produzir a mesma. De acordo com a presente invenção, a película de polietileno inclui pelo menos um copolímero de etileno/α-olefina ramificado heterogeneamente tendo uma densidade na faixa de cerca de 0,910 a cerca de 0,930 g/cm³, uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,8 a 3,8, um índice de fusão (I₂) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 g/10 min, e uma razão I₁₀/I₂ na faixa de 6,5 a cerca de 7,8. A película tem uma resistência ao impacto de dardo normalizada maior ou igual a (6666-7012*densidade) g/milipolegada, uma resistência à ruptura normalizada maior ou igual a

$$\left(440 * e^{\frac{-(\text{densidade} - 0,915)^2}{2 * (0,00949)^2}} \right)$$

g/milipolegada, e uma opacidade na faixa de 3 a 10 por cento. De acordo com a presente invenção, o método para produzir a

película de polietileno inclui as seguintes etapas: (1) prover pelo menos um copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente tendo uma densidade na faixa de cerca de 0,910 a cerca de 0,930 g/cm³, uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,8 a 3,8, um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 g/10 min, e uma razão de I_{10}/I_2 na faixa de 6,5 a cerca de 7,8; (2) processar o dito copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente via processo de extrusão de película expandida ou processo de extrusão de película vazada; e (3) formar assim uma película tendo uma resistência ao impacto de dardo normalizada maior ou igual a (6666-7012*densidade) g/milipolegada, uma resistência à ruptura normalizada maior ou igual a

$$\left(\frac{440 * e^{-(densidade - 0,915)^2}}{2 * (0,00949)^2} \right)$$

g/milipolegada, e uma opacidade na faixa de 3 a 10 por cento.

Descrição detalhada da invenção

[024] De acordo com a presente invenção, a película de polietileno inclui pelo menos um copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente tendo uma densidade na faixa de cerca de 0,910 a cerca de 0,930 g/cm³, uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,8 a 3,8, um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 g/10 min, e uma razão I_{10}/I_2 na faixa de 6,5 a cerca de 7,8. A película tem uma resistência ao impacto de dardo normalizada maior ou igual a (6666-7012*densidade) g/milipolegada, uma resistência à ruptura normalizada maior ou igual a:

$$\left(440 * e^{\frac{-(\text{densidade} - 0,915)^2}{2 * (0,00949)^2}} \right)$$

g/milipolegada, e uma opacidade na faixa de 3 a 10 por cento. A película tem uma espessura na faixa de 10 a 75 μm . De acordo com a presente invenção, o método para produzir a película de polietileno inclui as seguintes etapas: (1) prover pelo menos um copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente tendo uma densidade na faixa de cerca de 0,910 a cerca de 0,930 g/cm³, uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,8 a 3,8, um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 g/10 min, e uma razão de I_{10}/I_2 na faixa de 6,5 a cerca de 7,8; (2) processar o dito copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente via processo de extrusão de película expandida ou processo de extrusão de película vazada; e (3) formar assim uma película tendo uma espessura na faixa de 10 a 75 μm , uma resistência ao impacto de dardo normalizada maior ou igual a $(6666 - 7012 * \text{densidade})$ g/milipolegada, uma resistência à ruptura normalizada maior ou igual a

$$\left(440 * e^{\frac{-(\text{densidade} - 0,915)^2}{2 * (0,00949)^2}} \right)$$

g/milipolegada, e uma opacidade na faixa de 3 a 10 por cento.

[025] Quando aqui usado, o termo "copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente" refere-se a um polietileno de baixa densidade linear preparado via um sistema catalisador de multiconstituintes, num único reator, descrito aqui em maiores detalhes mais adiante.

[026] Quando aqui usado, o termo "distribuição de peso molecular" refere-se à razão do peso molecular médio ponderal (M_w) para o peso molecular médio numérico (M_n), isto é

(M_w/M_n), aqui descrita com mais detalhes mais adiante.

[027] Quando aqui usado, o termo "(co)polimerização" refere-se à polimerização de etileno na presença de um comonômero.

[028] O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter, por exemplo, uma densidade na faixa de cerca de 0,910 a cerca de 0,940 g/cm³. Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 0,910 a cerca de 0,940 g/cm³ estão aqui incluídos e divulgados; por exemplo, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter uma densidade na faixa de cerca de 0,910 a cerca de 0,935 g/cm³, ou alternativamente, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter uma densidade na faixa de cerca de 0,910 a cerca de 0,930 g/cm³. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter, por exemplo, uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,8 a 3,8. Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 2,8 a 3,8 estão aqui incluídos e divulgados; por exemplo, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,8 a 3,7; ou alternativamente, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,9 a 3,5. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter, por exemplo, um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 g/10 min. Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 0,3 a 4 g/10 min estão aqui incluídos e divulgados; por exemplo, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 2

g/10 min; ou alternativamente, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 1,5 g/10 min; ou alternativamente, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 1,2 g/10 min. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter, por exemplo, uma razão I_{10}/I_2 na faixa de cerca de 6,5 a cerca de 7,7. Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 6,5 a cerca de 7,7 estão aqui incluídos e divulgados; por exemplo, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter uma razão I_{10}/I_2 na faixa de cerca de 6,5 a cerca de 7,7; ou alternativamente, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter uma razão I_{10}/I_2 na faixa de cerca de 6,5 a cerca de 7,4. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter, por exemplo, uma fração de alta densidade maior ou igual à cerca de 10 por cento. Todos os valores individuais e subfaixas maiores ou iguais a cerca de 10 por cento estão aqui incluídos e divulgados; por exemplo, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter uma fração de alta densidade maior ou igual a cerca de 12 por cento; ou alternativamente, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter uma fração de alta densidade maior ou igual a cerca de 15 por cento.

[029] Quando aqui descrito, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente está essencialmente livre de qualquer ramificação de cadeia longa; ou alternativamente, quando aqui descrito, o copolímero de etileno/ α -olefina

ramificado heterogeneamente está livre de qualquer ramificação de cadeia longa. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter, por exemplo, um índice de amplitude de distribuição de solubilidade na faixa de cerca de 10 a cerca de 25°C. Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 10 a cerca de 25°C estão aqui incluídos e divulgados; por exemplo, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter um índice de amplitude de distribuição de solubilidade na faixa de cerca de 15 a cerca de 25°C, ou alternativamente, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ter um índice de amplitude de distribuição de solubilidade na faixa de cerca de 17 a cerca de 25°C.

[030] O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode incluir qualquer quantidade de um ou mais copolímeros α -olefínicos; por exemplo, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode compreender menos que cerca de 15 por cento em peso de um ou mais comonômeros α -olefínicos, baseado no peso total do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente. Todos os valores individuais e subfaixas menores que 15 por cento em peso estão aqui incluídos e divulgados; por exemplo, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode compreender menos que 10 por cento em peso de um ou mais comonômeros α -olefínicos, baseado no peso total do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente; ou alternativamente, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode compreender menos que 5 por cento em peso de um ou mais comonômeros α -olefínicos, baseado no peso total do

copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode incluir qualquer quantidade de etileno; por exemplo, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode compreender pelo menos cerca de 85 por cento em peso de etileno, baseado no peso total do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente. Todos os valores individuais e subfaixas acima de 85 por cento em peso de etileno estão aqui incluídos e divulgados; por exemplo, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode compreender pelo menos cerca de 90 por cento em peso de etileno, baseado no peso total do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente; ou alternativamente, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode compreender pelo menos cerca de 92 por cento em peso de etileno, baseado no peso total do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente; ou alternativamente, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode compreender pelo menos cerca de 95 por cento em peso de etileno, baseado no peso total do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente.

[031] Tipicamente, os comonômeros α -olefínicos não têm mais que 20 átomos de carbono. Por exemplo, os comonômeros α -olefínicos podem ter de 3 a 10 átomos de carbono, ou alternativamente, os comonômeros α -olefínicos podem ter de 3 a 8 átomos de carbono. Os comonômeros α -olefínicos exemplares incluem, mas não se limitam a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e 4-metil-1-penteno. Por exemplo, os comonômeros α -olefínicos podem ser selecionados do grupo consistindo de

propileno, 1-buteno, 1-hexeno, e 1-octeno, ou alternativamente, por exemplo, os comonômeros α -olefínicos podem ser selecionados do grupo consistindo de 1-hexeno, e 1-octeno.

[032] O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente ainda pode ser misturado com outros aditivos. Tais aditivos incluem, mas não se limitam a agentes antiestáticos, realçadores de cor, corantes, lubrificantes, cargas, pigmentos, antioxidantes, auxiliares de processamento, estabilizadores, neutralizadores, misturas dos mesmos, e combinações dos mesmos. Antioxidantes exemplares incluem, mas não se limitam a 3,5-diterciobutil-4-hidroxi hidrocinamato, obtinível comercialmente de Ciba Specialty Chemicals Company, com a denominação comercial IRGANOX® 1010; fosfito de tris(2,4-diterciobutil fenila), obtinível comercialmente de Ciba Specialty Chemicals Company, com a denominação comercial IRGAFOS® 168; e ácido 3-(3',5'-diterciobutil-4'-hidroxifenil)propiônico, obtinível comercialmente de Ciba Specialty Chemicals Company, com a denominação comercial IRGANOX® 1076. Neutralizadores exemplares incluem, mas não se limitam a, estearato de cálcio. A mistura pode conter quaisquer quantidades de tais aditivos. A mistura pode compreender menos que cerca de 10 por cento em peso de um ou mais de tais aditivos, baseado no peso da mistura. Todos os valores individuais e subfaixas menores que cerca de 10 por cento em peso estão aqui incluídos e divulgados; por exemplo, a mistura pode compreender menos que 8 por cento em peso de um ou mais de tais aditivos, baseado no peso da mistura; ou alternativamente, a mistura pode compreender menos que 5 por

cento em peso de um ou mais de tais aditivos, baseado no peso da mistura; ou alternativamente, a mistura pode compreender menos que 1 por cento em peso de um ou mais de tais aditivos, baseado no peso da mistura.

[033] O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente ainda pode ser misturado com outros polímeros. Tais outros polímeros são geralmente conhecidos daqueles habilitados na técnica. Podem ser formadas misturas compreendendo o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente via quaisquer métodos convencionais. Por exemplo, os polímeros selecionados podem ser misturados fundidos via uma extrusora de uma ou duas hélices, ou um misturador, por exemplo, um misturador Banbury, um misturador Haake, um misturador interno Barbender.

[034] Em geral, as misturas contendo o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente podem compreender pelo menos 40 por cento em peso do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente, baseado no peso total da mistura. Todos os valores individuais e subfaixas de pelo menos 40 por cento em peso estão aqui incluídos e divulgados; por exemplo, a mistura pode compreender pelo menos 50 por cento em peso do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente, baseado no peso total da mistura; ou alternativamente, a mistura pode compreender pelo menos 60 por cento em peso do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente, baseado no peso da mistura; ou alternativamente, a mistura pode compreender pelo menos 70 por cento em peso do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente, baseado no peso total da mistura; ou alternativamente, a mistura pode

compreender pelo menos 80 por cento em peso do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente, baseado no peso total da mistura; ou alternativamente, a mistura pode compreender pelo menos 90 por cento em peso do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente, baseado no peso total da mistura; ou alternativamente, a mistura pode compreender pelo menos 95 por cento em peso do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente, baseado no peso total da mistura.

[035] Para produzir o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente podem ser empregados diferentes métodos de reação de (co)polimerização. Pode ser empregado qualquer método convencional de reação de (co)polimerização para produzir o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente. Tais métodos convencionais de reação de (co)polimerização de etileno incluem, mas não se limitam a, método de (co)polimerização em fase de solução, método de (co)polimerização em fase gasosa, ou método de (co)polimerização em fase de pasta semifluida empregando reatores convencionais, por exemplo, reator de circulação, reator esférico, reator de gás, reator de tanque agitado, ou reator de batelada. Numa incorporação, produz-se o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente via método de (co)polimerização em fase de solução empregando um único reator de circulação ou um único reator esférico.

[036] Pode-se preparar o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente via um sistema catalisador de multiconstituintes, descrito em mais detalhes mais adiante, apropriado para (co)polimerizar etileno e um ou mais comonômeros α -olefínicos num único reator de circulação ou

esférico operando numa condição de solução.

[037] Num método de (co)polimerização em fase de solução empregando um reator de circulação, a (co)polimerização ocorre num solvente parafínico em pressões relativamente baixas. Combinam-se os monômeros de etileno e um ou mais comonômeros α -olefínicos com um solvente, por exemplo ISOPAR® E. As correntes de alimentação são purificadas de impurezas polares tais como água, monóxido de carbono, compostos sulfurosos, e compostos insaturados tal como acetileno antes de entrarem no reator. A corrente de alimentação entra no reator de circulação pelo fundo, pelo topo, ou tanto pelo fundo como pelo topo. A misturação ocorre via circulação das correntes de alimentação através das alças do reator. Um sistema catalisador de multiconstituintes, descrito em mais detalhes mais adiante, facilita a (co)polimerização do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente. Os constituintes do sistema catalisador de multiconstituintes podem ser combinados antes de entrarem no reator de circulação; ou alternativamente, os constituintes individuais do sistema catalisador de multiconstituintes podem ser alimentados individualmente no reator de circulação, formando assim o sistema catalisador de multiconstituintes no reator de circulação. A pressão de reator varia de cerca de 300 a cerca de 1000 psi. Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 300 a cerca de 1000 psi aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a faixa de pressão pode ser de cerca de 300 a cerca de 750 psi. A temperatura de reator varia de cerca de 165 a cerca de 250°C. Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 165 a cerca de 250°C aqui estão incluídos e divulgados; por

exemplo, a faixa de temperatura pode ser de cerca de 165 a cerca de 220°C. A conversão global de etileno está na faixa de cerca de 80 a cerca de 98 por cento. Após o polímero fundido sair do reator de circulação, o polímero fundido é transportado para um primeiro desvolatilizador onde a maior parte do solvente, e os monômeros de etileno e um ou mais comonômeros α -olefínicos são removidos da solução polimérica, e depois reciclados. Depois, a solução polimérica pode ser transportada via um pré-aquecedor para um desvolatilizador a vácuo onde se remove o solvente residual restante. A corrente reciclada é então purificada antes de entrar novamente no reator. O polímero fundido é transportado para uma extrusora, e podem ser adicionados aditivos e/ou estabilizadores e misturados no polímero fundido. O polímero é pelotizado. As pelotas são transferidas para recipiente de extração de pelotas onde se removem os últimos traços de solvente. As pelotas acabadas dos copolímeros de etileno/ α -olefina ramificados heterogeneamente são então transferidas para silos de misturação ou armazenamento.

[038] O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ser moldado nas películas inventivas de polietileno. A película inventiva de polietileno pode ter quaisquer propriedades ópticas, isto é brilho ou opacidade. Por exemplo, a película inventiva de polietileno pode ter um brilho na faixa de cerca de 50 a cerca de 85. Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 50 a cerca de 85 aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a película inventiva de polietileno pode ter um brilho na faixa de cerca de 60 a cerca de 85; ou alternativamente, a película inventiva de polietileno pode ter um brilho na faixa de cerca

de 65 a cerca de 85. A película inventiva de polietileno da presente invenção pode ter ainda uma opacidade na faixa de cerca de 3 a cerca de 15 por cento. Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 3 a cerca de 15 por cento aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a película inventiva de polietileno pode ter uma opacidade na faixa de cerca de 3 a cerca de 8 por cento; ou alternativamente, a película inventiva de polietileno pode ter uma opacidade na faixa de cerca de 3 a cerca de 6 por cento. Por exemplo, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência ao impacto de queda de dardo normalizada de pelo menos 75 g/milipolegada. Todos os valores individuais e subfaixas de pelo menos 75 g/milipolegada aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência ao impacto de queda de dardo normalizada de pelo menos 145 g/milipolegada; ou alternativamente, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência ao impacto de queda de dardo normalizada de pelo menos 215 g/milipolegada; ou alternativamente, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência ao impacto de queda de dardo normalizada de pelo menos 285 g/milipolegada. Alternativamente, por exemplo, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência ao impacto de queda de dardo normalizada de pelo menos 99 g/milipolegada. Todos os valores individuais e subfaixas de pelo menos 99 g/milipolegada aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência ao impacto de queda de dardo normalizada de pelo menos 169 g/milipolegada; ou alternativamente, a película inventiva de polietileno pode

ter uma resistência ao impacto de queda de dardo normalizada de pelo menos 239 g/milipolegada; ou alternativamente, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência ao impacto de queda de dardo normalizada de pelo menos 309 g/milipolegada. Noutra alternativa, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência ao impacto de queda de dardo normalizada A maior ou igual a $(6666 - 7012 * \text{densidade})$ g/milipolegada, sendo que a densidade é a densidade do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente. Noutra alternativa, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência ao impacto de queda de dardo normalizada A maior ou igual a $(6690 - 7012 * \text{densidade})$ g/milipolegada, sendo que a densidade é a densidade do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente. A película inventiva de polietileno pode ter, por exemplo, uma resistência à punção na faixa de cerca de 150 a cerca de 400 pé-libra/polegada³. Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 150 a cerca de 400 pé-libra/polegada³ aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência à punção na faixa de cerca de 150 a cerca de 350 pé-libra/polegada³; ou alternativamente, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência à punção na faixa de cerca de 150 a cerca de 300 pé-libra/polegada³. A película inventiva de polietileno pode ter, por exemplo, uma resistência à ruptura Elmendorf normalizada na direção de máquina de pelo menos 14 g/milipolegada. Todos os valores individuais e subfaixas de pelo menos 14 g/milipolegada aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência à ruptura Elmendorf normalizada na

direção de máquina de pelo menos 126 g/milipolegada; ou alternativamente, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência à ruptura Elmendorf normalizada na direção de máquina de pelo menos 383 g/milipolegada; ou alternativamente, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência à ruptura Elmendorf normalizada na direção de máquina de pelo menos 385 g/milipolegada. Na alternativa, película inventiva de polietileno pode ter, por exemplo, uma resistência à ruptura Elmendorf normalizada na direção de máquina de pelo menos 15 g/milipolegada. Todos os valores individuais e subfaixas de pelo menos 15 g/milipolegada aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência à ruptura Elmendorf normalizada na direção de máquina de pelo menos 135 g/milipolegada; ou alternativamente, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência à ruptura Elmendorf normalizada na direção de máquina de pelo menos 409 g/milipolegada; ou alternativamente, a película inventiva de polietileno pode ter uma resistência à ruptura Elmendorf normalizada na direção de máquina de pelo menos 420 g/milipolegada. Noutra alternativa, a película inventiva de polietileno pode ter, por exemplo, uma resistência à ruptura Elmendorf normalizada na direção de máquina maior ou igual a

$$\left(440 * e^{\frac{-(\text{densidade} - 0,915)^2}{2 * (0,00949)^2}} \right)$$

g/milipolegada, sendo que a densidade é a densidade do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente. Noutra alternativa, a película inventiva de polietileno pode ter, por exemplo, uma resistência à ruptura Elmendorf

normalizada na direção de máquina maior ou igual a

$$\left(470 * e^{\frac{-(densidade - 0,915)^2}{2 * (0,00949)^2}} \right)$$

g/milipolegada, sendo que a densidade é a densidade do copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente. A película inventiva de polietileno pode ter, por exemplo, uma espessura na faixa de cerca de 10 a cerca de 250 μm . Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 10 a cerca de 250 μm aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a película inventiva de polietileno pode ter, por exemplo, uma espessura na faixa de cerca de 10 a cerca de 150 μm ; ou alternativamente, a película inventiva de polietileno pode ter, por exemplo, uma espessura na faixa de cerca de 10 a cerca de 75 μm .

[039] Para formar a película inventiva podem ser empregados diferentes métodos; por exemplo, a película inventiva pode ser formada via processo de extrusão de película expandida, processo de extrusão de película vazada, calandragem, ou co-extrusão.

[040] Em processo de extrusão de película expandida, provê-se um copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente tem uma densidade na faixa de cerca de 0,910 a 0,930 g/cm³, uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,8 a 3,8, um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 g/10 min, e uma razão I_{10}/I_2 na faixa de cerca de 6,5 a cerca de 7,8. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente é extrudado fundido através de uma matriz circular anular formando assim um tubo. O tubo é expandido por ar, por

exemplo, duas ou três vezes seu diâmetro, e ao mesmo tempo, o ar frio resfria o disco até um estado sólido. O grau de expansão ou de estiramento determina o balanço de propriedades de tração e impacto. Um anel resfriado por ar interno também pode ser usado, a fim de aumentar taxas de produtividade operacional e qualidade óptica. É essencial resfriamento rápido a fim de se obter a estrutura cristalina necessária para dar películas polidas e transparentes. O tubo de película é então murchado numa estrutura de cilindros em forma de V e é apertado na extremidade da estrutura para prender o ar dentro da bolha. Os cilindros de aperto também tiram a película da matriz. A taxa de tração é controlada para balancear as propriedades físicas com as propriedades transversais atingidas pela razão expansão/tração. O tubo pode ser bobinado como tal ou pode ser cortado ao comprido e bobinado como uma camada de uma só película em sobre um ou mais cilindros. O tubo também pode ser processado diretamente em sacos.

[041] Numa alternativa, isto é, processo de extrusão de película expandida, provê-se um copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente tem uma densidade na faixa de cerca de 0,910 a 0,930 g/cm³, uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,8 a 3,8, um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 g/10 min, e uma razão I_{10}/I_2 na faixa de cerca de 6,5 a cerca de 7,8. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente é então misturado uniformemente com outros polímeros ou aditivos, descritos acima, num misturador de alta intensidade. A mistura é extrudada fundida através de

uma matriz circular anular formando assim um tubo. O tubo é expandido por ar, por exemplo, duas ou três vezes seu diâmetro, e ao mesmo tempo, o ar frio resfria o disco até um estado sólido. O grau de expansão ou de estiramento determina o balanço de propriedades de tração e impacto. Um anel resfriado por ar interno também pode ser usado, a fim de aumentar taxas de produtividade operacional e qualidade óptica. É essencial resfriamento rápido a fim de se obter a estrutura cristalina necessária para dar películas polidas e transparentes. O tubo de película é então murchado numa estrutura de cilindros em forma de V e é apertado na extremidade da estrutura para prender o ar dentro da bolha. Os cilindros de aperto também tiram a película da matriz. A taxa de tração é controlada para balancear as propriedades físicas com as propriedades transversais atingidas pela razão expansão/tração. O tubo pode ser bobinado como tal ou pode ser cortado ao comprido e bobinado como uma camada de uma só película em sobre um ou mais cilindros. O tubo também pode ser processado diretamente em sacos.

[042] Noutra alternativa, isto é, processo de extrusão de película vazada, provê-se um copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente tem uma densidade na faixa de cerca de 0,910 a 0,930 g/cm³, uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,8 a 3,8, um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 g/10 min, e uma razão I_{10}/I_2 na faixa de cerca de 6,5 a cerca de 7,8. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente é extrudado fundido através de uma matriz de ranhura formando assim um perfil plano fino, isto é uma tela quente, que

depois é resfriado rapidamente até um estado sólido contatando a tela quente muito rapidamente num tambor ou cilindro refrigerado. Um banho líquido de resfriamento rápido pode ser usado em lugar do ou contíguo ao cilindro refrigerado. A tela pode ser reduzida em espessura aumentando a velocidade do cilindro de refrigeração em relação à velocidade de extrusão. Em resfriamento rápido por cilindro de refrigeração, pode ser necessário fixar a tela quente ao tambor para eliminar bolsas de ar, ondulações superficiais, e outros defeitos. Pode-se empregar jato de ar cortante muito próximo do fundido emergente, ou fixação eletrostática, onde se estabelece um campo de alta voltagem, para forçar a tela contra o tambor. Pode-se usar ajuda de vácuo sob a tela ou cilindros de resfriamento rápido, cobertos para controlar a atmosfera próxima da matriz e dos cilindros de resfriamento rápido. Telas mais espessas ou velocidades maiores de linha podem requerer o uso de múltiplos cilindros de resfriamento. A película resfriada rapidamente ainda pode ser processada; por exemplo, a película resfriada rapidamente pode ser esticada uniaxialmente, biaxialmente, revestida, ou tratada com descarga de coroa para melhorar aderência. De modo geral, para estes processos, alimenta-se a película diretamente na linha. As bordas irregulares podem ser aparadas e a película pode então se bobinada em cilindros mestres para subsequente corte ao comprido em cilindros mais estreitos, ou pode ser bobinada diretamente para transportar para os clientes.

[043] Noutra alternativa, isto é, processo de extrusão de película vazada, provê-se um copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente tem uma densidade na

faixa de cerca de 0,910 a 0,930 g/cm³, uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,8 a 3,8, um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 g/10 min, e uma razão I_{10}/I_2 na faixa de cerca de 6,5 a cerca de 7,8. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente é então misturado uniformemente com outros polímeros ou aditivos, descritos acima, num misturador de alta intensidade. A mistura é extrudada através de uma matriz de ranhura formando assim um perfil plano fino, isto é uma tela quente, que depois é resfriado rapidamente até um estado sólido contatando a tela quente muito rapidamente num tambor ou cilindro refrigerado. Um banho líquido de resfriamento rápido pode ser usado em lugar do ou contíguo ao cilindro refrigerado. A tela pode ser reduzida em espessura aumentando a velocidade do cilindro de refrigeração em relação à velocidade de extrusão. Em resfriamento rápido por cilindro de refrigeração, pode ser necessário fixar a tela quente ao tambor para eliminar bolsas de ar, ondulações superficiais, e outros defeitos. Pode-se empregar jato de ar cortante muito próximo do fundido emergente, ou fixação eletrostática, onde se estabelece um campo de alta voltagem, para forçar a tela contra o tambor. Pode-se usar ajuda de vácuo sob a tela ou cilindros de resfriamento rápido, cobertos para controlar a atmosfera próxima da matriz e dos cilindros de resfriamento rápido. Telas mais espessas ou maiores velocidades de linha podem requerer o uso de múltiplos cilindros de resfriamento. A película resfriada rapidamente ainda pode ser processada; por exemplo, a película resfriada rapidamente pode ser esticada uniaxialmente, biaxialmente, revestida, ou tratada com descarga de coroa para melhorar aderência. De modo geral,

para estes processos, alimenta-se a película diretamente na linha. As bordas irregulares podem ser aparadas e a película pode então se bobinada em cilindros mestres para subsequente corte ao comprido em cilindros mais estreitos, ou pode ser bobinada diretamente para transportar para os clientes.

[044] Noutra alternativa, isto é, processo de co-extrusão, camadas múltiplas de polímeros, em que pelo menos uma camada sendo de um copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente tendo uma densidade na faixa de cerca de 0,910 a 0,930 g/cm³, uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,8 a 3,8, um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 g/10 min, e uma razão I_{10}/I_2 na faixa de cerca de 6,5 a cerca de 7,8, são combinadas para formar uma película de multicamadas. Um bloco de combinação pode ser empregado para combinar as múltiplas camadas de polímeros. Aberturas paralelas dentro do bloco de combinação são alimentadas de duas ou mais extrusoras, uma para cada polímero. Os fundidos poliméricos são forçados a fluir através da matriz, e sobre um tambor de resfriamento rápido. A película pode então ser processada convencionalmente, ou pode depois ser orientada. Os tipos mais comuns de co-extrusão são AB, ABA, ou ABC onde A é um sistema polimérico, B é outro (do mesmo tipo de polímero ou diferente), e C é um terceiro tipo de polímero.

[045] Onde dois polímeros não puderem aderir suficientemente, é possível extrudar uma camada adesiva ou de amarração na co-extrusão. Resinas ionoméricas são frequentemente usadas como camadas de amarração. O núcleo interno pode ser uma resina espumosa com camadas superficiais de resinas de acabamento superior. Películas co-extrudadas

eliminam, frequentemente, a necessidade de processos de lamação caros.

[046] Noutra alternativa, isto é, processo de co-extrusão, múltiplas camadas de polímeros, em que pelo menos uma camada é uma mistura polimérica incluindo pelo menos um copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente tendo uma densidade na faixa de cerca de 0,910 a 0,930 g/cm³, uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,8 a 3,8, um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 g/10 min, e uma razão I_{10}/I_2 na faixa de cerca de 6,5 a cerca de 7,8, são combinadas para formar uma película de multicamadas. Um bloco de combinação pode ser empregado para combinar as múltiplas camadas de polímeros. Aberturas paralelas dentro do bloco de combinação são alimentadas de duas ou mais extrusoras, uma para cada polímero. Os fundidos poliméricos são forçados a fluir em modo laminar através da matriz, e sobre o tambor de resfriamento rápido. A película pode então ser processada convencionalmente, ou pode depois ser orientada. Os tipos mais comuns de co-extrusão são AB, ABA, ou ABC onde A é um sistema polimérico, B é outro (do mesmo tipo de polímero ou diferente), e C é um terceiro tipo de polímero. Onde dois polímeros não puderem aderir suficientemente, é possível extrudar uma camada adesiva ou de amarração na co-extrusão. Resinas ionoméricas são frequentemente usadas como camadas de amarração. O núcleo interno pode ser uma resina espumosa com camadas superficiais de resinas de acabamento superior. Películas co-extrudadas eliminam, frequentemente, a necessidade de processos de lamação caros.

[047] Noutra alternativa, isto é, processo de co-

extrusão, múltiplas camadas de polímeros, em que pelo menos uma camada é uma mistura polimérica incluindo pelo menos um copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente tendo uma densidade na faixa de cerca de 0,910 a 0,930 g/cm³, uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,8 a 3,8, um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 g/10 min, e uma razão I_{10}/I_2 na faixa de cerca de 6,5 a cerca de 7,8, são combinadas para formar uma película de multicamadas. Pode-se empregar uma matriz de tubagem coletora de derivação múltipla para levar juntas as correntes de fundidos para dentro da matriz combinando assim as múltiplas camadas de polímeros. Tubagens coletoras de derivação múltipla podem ser planas ou tubulares. Os fundidos poliméricos são forçados a fluir em modo laminar através da matriz de tubagem coletora de derivação múltipla, e sobre o tambor de resfriamento rápido. A película pode então ser processada convencionalmente, ou pode depois ser orientada. Os tipos mais comuns de co-extrusão são AB, ABA, ou ABC onde A é um sistema polimérico, B é outro (do mesmo tipo de polímero ou diferente), e C é um terceiro tipo de polímero. Onde dois polímeros não puderem aderir suficientemente, é possível extrudar uma camada adesiva ou de amarração na co-extrusão. Resinas ionoméricas são frequentemente usadas como camadas de amarração. O núcleo interno pode ser uma resina espumosa com camadas superficiais de resinas de acabamento superior. Películas co-extrudadas eliminam, frequentemente, a necessidade de processos de laminação caros.

[048] Noutra alternativa, isto é, processo de co-extrusão, múltiplas camadas de polímeros, em que pelo menos uma camada é uma mistura polimérica incluindo pelo menos um

copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente tendo uma densidade na faixa de cerca de 0,910 a 0,930 g/cm³, uma distribuição de peso molecular na faixa de cerca de 2,8 a 3,8, um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 g/10 min, e uma razão I_{10}/I_2 na faixa de cerca de 6,5 a cerca de 7,8, são combinadas para formar uma película de multicamadas. Pode-se empregar uma matriz de tubagem coletora de derivação múltipla para levar juntas as correntes de fundidos para dentro da matriz combinando assim as múltiplas camadas de polímeros. Tubagens coletoras de derivação múltipla podem ser planas ou tubulares. Os fundidos poliméricos são forçados a fluir em modo laminar através da matriz de tubagem coletora de derivação múltipla, e sobre o tambor de resfriamento rápido. A película pode então ser processada convencionalmente, ou pode depois ser orientada. Os tipos mais comuns de co-extrusão são AB, ABA, ou ABC onde A é um sistema polimérico, B é outro (do mesmo tipo de polímero ou diferente), e C é um terceiro tipo de polímero. Onde dois polímeros não puderem aderir suficientemente, é possível extrudar uma camada adesiva ou de amarração na co-extrusão. Resinas ionoméricas são frequentemente usadas como camadas de amarração. O núcleo interno pode ser uma resina espumosa com camadas superficiais de resinas de acabamento superior. Películas co-extrudadas eliminam, frequentemente, a necessidade de processos de lamação caros.

[049] Noutra alternativa, isto é, processo de calandragem, provê-se um copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente tem uma densidade na faixa de cerca de 0,910 a 0,930 g/cm³, uma distribuição de

peso molecular na faixa de cerca de 2,8 a 3,8, um índice de fusão (I_2) na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 4 g/10 min, e uma razão I_{10}/I_2 na faixa de cerca de 6,5 a cerca de 7,8. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente é aquecido sobre cilindros quentes e comprimidos entre dois ou mais cilindros paralelos formando uma folha ou tela fina. Na alternativa, o copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente pode ser misturado com outros polímeros ou aditivos e depois alimentado num cilindro de laminação entre cilindros aquecidos de temperatura controlada. A massa polimérica é ainda trabalhada no laminador e flui como uma folha uniforme quando passa através do laminador. A tela é laminada novamente e laminada numa película ou folha mais fina, e sofrer uma tal terceira etapa. Uma vez que a superfície da película tende a adquirir a natureza dos cilindros de laminação aquecidos, podem ser obtidas superfícies especiais tais como altamente polidas, foscas, ou estampadas mudando os cilindros na calandra.

Descrição geral do sistema catalisador de multiconstituintes

[050] Quando aqui usado, o sistema catalisador de multiconstituintes refere-se a uma composição de catalisador Ziegler-Natta incluindo um pro-catalisador contendo magnésio e titânio e um co-catalisador. O co-catalisador compreende um composto selecionado do grupo consistindo de (terciobutil dimetil siloxi)di(isobutil)alumínio, (terciobutil dimetil siloxi)di(n-octil)alumínio, pentafluoro fenoxi di(isobutil)alumínio, pentafluoro fenoxi di(n-octil)alumínio, fenoxi di(isobutil)alumínio, (3,5-dimetil-2,4-pirazol-1-il)di(etil)alumínio, (3,5-dimetil-2,4-pirazol-1-il)di(n-octil)alumínio, e dodeciloxi di(n-octil)alumínio ou a mistura

formada por reação de quantidades molares aproximadamente iguais de terciobutil di(metil)hidroxissilano com tri(isobutil)alumínio ou tri(n-octil)alumínio, fenol com tri(isobutil)alumínio, 3,5-dimetil-1,4-pirazol com trietil alumínio ou tri(n-octil)alumínio, ou dodecanol com tri(n-octil)alumínio. O pro-catalisador pode, por exemplo, compreender o produto de reação de dicloreto de magnésio, um di-haleto de alquil alumínio, e um alcóxido de titânio.

[051] Os precursores de pro-catalisador de polimerização olefínica compreendem o produto resultante da combinação de: (A) um haleto de magnésio preparado contatando: (1) pelo menos um componente de magnésio solúvel em hidrocarboneto representado pela fórmula geral $R_2Mg.xAlR'_3$ na qual cada R é independentemente um grupo hidrocábila ou hidrocábiloxi tendo de 1 a cerca de 20, preferivelmente de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, cada R' é, independentemente um grupo haleto, hidrocábila ou hidrocábiloxi tendo de 1 a cerca de 20, preferivelmente de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, grupo



R'' é um grupo hidrocábila ou hidrocábiloxi tendo de 1 a cerca de 20, preferivelmente de 1 a cerca de 10 átomos de carbono; e x tem um valor tal que a razão atômica de Al:Mg seja de cerca de 0,025:1 a cerca de 0,25:1, preferivelmente de cerca de 0,025:1 a cerca de 0,125:1; e (2) pelo menos uma fonte de haleto metálico ou não-metálico em condições tais que a temperatura de reação não ultrapasse cerca de 60°C, preferivelmente não ultrapasse cerca de 40°C, e muito preferivelmente não ultrapasse cerca de 35°C; (B) pelo menos

um composto de metal de transição representado pela fórmula $Tm(OR)_yX_{y-x}$ na qual Tm é um metal dos Grupos IVB, VB, VIB ou VIII da Tabela Periódica; R é um grupo hidrocarbila tendo de 1 a cerca de 20, preferivelmente de 1 a cerca de 10 átomos de carbono ou um grupo



no qual R'' é um grupo hidrocarbila ou hidrocarbiloxi tendo de 1 a cerca de 20, preferivelmente de 1 a cerca de 10 átomos de carbono; cada x e y tem, independentemente valores de zero até a valência de Tm e $x+y$ tem um valor igual à valência de Tm; (C) uma fonte adicional de haleto se uma quantidade insuficiente de componente (A-2) estiver presente para prover a razão X:Mg em excesso desejada; (D) um composto orgânico de alumínio, se os componentes (A-1) e (C) não estiverem presentes em quantidades suficientes para prover a razão Al:Tm desejada; e sendo que (1) a razão atômica Mg:Tm é de cerca de 2:1 a cerca de 200:1, preferivelmente de cerca de 5:1 a cerca de 70:1, muito preferivelmente de cerca de 10:1 a cerca de 50:1; (2) a razão atômica Al:Tm é de cerca de 0,1:1 a cerca de 200:1, preferivelmente de cerca de 1:1 a cerca de 50:1, muito preferivelmente de cerca de 3:1 a cerca de 30:1; e (3) a razão X:Mg em excesso é de cerca de 0,001:1 a cerca de 100:1, preferivelmente de cerca de 0,01:1 a cerca de 50:1, muito preferivelmente de cerca de 0,1:1 a cerca de 5:1.

[052] Define-se o termo excesso de X como aquela quantidade de haleto acima da quantidade necessária para converter os grupos R ligados a um átomo de magnésio no componente (A) num haleto.

[053] Componentes de magnésio apropriados que podem ser

aqui empregados incluem, por exemplo, aqueles representados pela fórmula geral $R_2Mg \cdot xAlR'_3$ na qual cada R é independentemente um grupo hidrocarbila ou hidrocarbiloxi tendo de 1 a cerca de 20, preferivelmente de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, cada R' é, independentemente um grupo haleto, hidrocarbila ou hidrocarbiloxi tendo de 1 a cerca de 20, preferivelmente de 1 a cerca de 10 átomos de carbono, grupo



R'' é um grupo hidrocarbila ou hidrocarbiloxi tendo de 1 a cerca de 20, carbono; e x um valor tal que a razão atômica de Al:Mg seja de cerca 0,025:1 a cerca de 0,25:1, preferivelmente de cerca de 0,025:1 a cerca de 0,125:1.

[054] Compostos orgânicos particularmente apropriados que podem ser empregados para formar tal componente de magnésio incluem, por exemplo, n-butil secbutil magnésio, di-isopropil magnésio, di-n-hexil magnésio, isopropil n-butil magnésio, etil n-hexil magnésio, etil n-butil magnésio, di-n-octil magnésio, butil octil magnésio e outros nos quais o grupo alquila tem de 1 a 20 átomos de carbono. Diariás de magnésio exemplares incluem difenil magnésio, dibenzil magnésio, e ditolil magnésio. Compostos orgânicos de magnésio apropriados incluem também alcóxidos e arilóxidos de magnésio e haletos de aril e alquil magnésio, sendo mais desejáveis os compostos orgânicos de magnésio livres de halogênio.

[055] Compostos de alumínio apropriados que podem ser empregados para preparar o componente de magnésio incluem,

por exemplo, trietil alumínio, triisobutil alumínio, trimetil alumínio, tri-n-butil alumínio, etóxido de dietil alumínio, sesquicloreto de etil alumínio, cloreto de dietil alumínio, octoato de dietil alumínio, octoato cloreto de etil alumínio, cloreto etóxido de etil alumínio, misturas dos mesmos e similares.

[056] Os componentes de magnésio se formam imediatamente após misturar um composto orgânico de magnésio e um composto de alumínio, preferivelmente num meio de hidrocarboneto.

[057] Dentre as fontes de haleto que podem ser aqui empregadas estão haletos metálicos e haletos não-metálicos ativos.

[058] Haletos não-metálicos apropriados são representados pela fórmula $R'X$ na qual R' é hidrogênio ou um radical orgânico monovalente ativo e X é um halogênio. Haletos não-metálicos particularmente apropriados incluem, por exemplo, haletos de hidrogênio e haletos orgânicos ativos tais como haletos de t-alquila, haletos de benzila, haletos de alila e outros haletos de hidrocarbila ativos nos quais hidrocarbila é tal como definido acima. Haleto orgânico ativo significa um haleto de hidrocarbila que contém pelo menos um halogênio instável ativo, isto é perdido facilmente para outro composto, como o halogênio de cloreto de secbutila, preferivelmente tão ativo como cloreto de terciobutila. Além dos mono-haletos orgânicos, entenda-se que di-haletos, tri-haletos e outros poli-haletos orgânicos que sejam ativos tal como definido anteriormente também são apropriadamente empregados. Exemplos de haletos não-metálicos ativos preferidos incluem cloreto de hidrogênio, brometo de hidrogênio, cloreto de terciobutila, brometo de tercioamila,

cloreto de alila, cloreto de benzila, cloreto de crotila, cloreto de metil vinil carbinila, brometo de α -fenil etila, cloreto de difenil metila e similares. São muito preferidos: cloreto de hidrogênio, cloreto de terciobutila, cloreto de alila e cloreto de benzila.

[059] Haletos metálicos apropriados que podem ser aqui empregados incluem aqueles representados pela fórmula $MR_{y-a}X_a$ na qual M é um metal dos grupos IIB, IIIA ou IVA da Tabela Periódica dos Elementos de Mendeleev, R é um radical orgânico monovalente, X é halogênio, y tem um valor correspondente à valência de M e a tem um valor de 1 a y. Os haletos metálicos preferidos são haletos de alumínio da fórmula $AlR_{3-a}X_a$ na qual R é independentemente um grupo hidrocarbila aqui definido anteriormente tal como alquila; X é halogênio e a é um número de 1 a 3. Os haletos de alquil alumínio são muito preferidos tais como sesquicloreto de etil alumínio, cloreto de dietil alumínio, dicloreto de etil alumínio, e brometo de dietil alumínio, sendo especialmente preferido o dicloreto de etil alumínio. Alternativamente, o haleto metálico tal como cloreto estânico, tricloreto de alumínio ou uma combinação de tricloreto de alumínio com um haleto de alquil alumínio ou um composto de trialquil alumínio pode ser apropriadamente empregada.

[060] Compostos de metal de transição apropriados que podem ser empregados aqui incluem, por exemplo, aqueles representados pelas fórmulas gerais $Tm(OR)_y(X)_x$ ou $Tm(OR)_{x-2}O$ nas quais Tm é um metal de transição de Grupos IVB, VB, VIB, VIIB ou VIII da Tabela Periódica dos Elementos publicada por Sargent-Welch Scientific Company com número de catálogo S-18806; cada R é hidrocarbila ou grupo



descrito anteriormente; R'' é um grupo hidrocarbila ou hidrocarbiloxi tendo de 1 a cerca de 20, preferivelmente de 1 a cerca de 10 átomos de carbono; X é um halogênio, preferivelmente cloro ou bromo; x tem um valor de zero a um valor igual à valência de Tm ; y tem um valor de zero a um valor igual à valência de Tm e a soma de $x+y$ é igual à valência de Tm . Compostos de metais de transição particularmente apropriados incluem, por exemplo, tetracloreto de titânio, tetracloreto de vanádio, tetracloreto de zircônio, tetra(isopropoxi)titânio, tetrabutoxi titânio, dibrometo de dietoxi titânio, dicloreto de dietoxi titânio, tetrafenoxi titânio, óxido de tri-isopropoxi vanádio, tetra-n-propóxido de zircônio, misturas dos mesmos e similares.

[061] Outros compostos de titânio apropriados que podem ser empregados como o componente de metal de transição incluem aqueles complexos e/ou compostos de titânio resultantes de reagir: (A) pelo menos um composto de titânio representado pela fórmula $Ti(OR)_xX_{4-x}$ na qual R é independentemente um grupo hidrocarbila tendo de 1 a cerca de 20, preferivelmente de 1 a cerca de 10, muito preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 4 átomos de carbono; X é halogênio e x tem um valor de zero a 4; com (B) pelo menos um composto contendo pelo menos um grupo hidroxila aromático.

[062] Os componentes de pro-catalisador anteriores se combinam em proporções suficientes para prover razões atômicas tais como mencionadas anteriormente.

[063] Outros componentes presentes na zona de

polimerização dever estar essencialmente livres de impurezas que reajam com alquilas de alumínio. Caso contrário, quantidades adicionais de um composto organometálico tal como descrito anteriormente, preferivelmente um composto orgânico de alumínio deve ser usado para reagir com tais impurezas. Além disso, entenda-se que no catalisador o composto de alumínio deve estar na forma de trialquil alumínio ou haleto de alquil alumínio contanto que o haleto de alquil alumínio esteja essencialmente livre de di-haleto de alquil alumínio. Nos compostos de alumínio mencionados acima, os grupos alquila têm independentemente de 1 a cerca de 20, preferivelmente de 1 a cerca de 10 átomos de carbono.

[064] Quando se empregam quantidades adicionais de composto de alumínio, elas podem ser adicionadas ao catalisador supramencionado durante a sua preparação ou o catalisador deficiente de alumínio pode ser misturado com o composto de alumínio apropriado antes de entrar no reator de polimerização ou, alternativamente, o catalisador deficiente de alumínio e o composto de alumínio podem ser adicionados no reator de polimerização como adições ou correntes separadas.

[065] Preferivelmente, prepara-se o produto de reação de pro-catalisador anterior na presença de um diluente inerte. As concentrações de componentes catalíticos são preferivelmente tais que quando os componentes essenciais do produto de reação catalítica se combinarem, a pasta semifluida resultante será de cerca de 0,005 a cerca de 1,0 molar (mol/L) com respeito ao magnésio. Como exemplos de diluentes orgânicos inertes apropriados podem ser mencionados: etano liquefeito, propano, isobutano, n-butano, n-hexano, os vários hexanos isoméricos, iso-octano, misturas

parafínicas de alcanos tendo de 8 a 12 átomos de carbono, ciclohexano, metil ciclopentano, dimetil ciclohexano, dodecano, solventes industriais compostos de hidrocarbonetos aromáticos ou saturados tais como querosene, naftas, etc., especialmente quando livres de quaisquer compostos olefínicos e outras impurezas, e especialmente aqueles tendo pontos de ebulição de cerca de -50°C a cerca de 200°C. Incluem-se também como diluentes inertes apropriados: benzeno, etilbenzeno, cumeno, decalina e similares.

[066] Prepara-se vantajosamente a misturação dos componentes de pro-catalisador para prover o produto de reação catalítica desejado numa atmosfera inerte tal como de nitrogênio, argônio ou de outro gás inerte em temperaturas na faixa de cerca de -100°C a cerca de 200°C, preferivelmente de cerca de -20°C a cerca de 100°C, desde que o suporte de haleto de magnésio seja preparado tal que a temperatura de reação não ultrapasse cerca de 60°C. Na preparação do produto de reação catalítica não é necessário separar componentes solúveis em hidrocarbonetos de componentes insolúveis em hidrocarbonetos do produto de reação.

[067] A fim de maximizar a eficiência de catalisador, prepara-se o pro-catalisador misturando os componentes do pro-catalisador num diluente líquido inerte na seguinte ordem especialmente preferida: componente orgânico de magnésio, fonte de haleto, fonte de haleto adicional, se requerido, o composto de metal de transição e composto de alumínio adicional, se exigido.

[068] A composição de pro-catalisador serve como um componente da composição de catalisador Ziegler-Natta, em combinação com um co-catalisador, e opcionalmente com um ou

mais modificadores de polimerização. Preferivelmente, emprega-se o co-catalisador numa razão molar baseada em titânio no pro-catalisador de 1:1 a 100:1, mas mais preferivelmente numa razão molar de 2:1 a 50:1.

[069] Produz-se o catalisador de polimerização olefínica por qualquer procedimento apropriado para contatar o pro-catalisador com o co-catalisador. Os componentes de car ou combinações dos mesmos podem ser pré-contatados antes da polimerização para formar um catalisador pré-ativado, ou os componentes pode ser contatados simultaneamente com contato com um monômero olefínico num reator apropriado. Numa modificação, os componentes de catalisador são simplesmente misturados num recipiente apropriado e o catalisador pré-formado assim produzido é introduzido no reator de polimerização quando se desejar o inicio de polimerização para propósitos de peneiramento de catalisador. Numa modificação alternativa, os componentes de catalisador são introduzidos separadamente no reator de polimerização, e forma-se o catalisador no sítio.

[070] No sentido mais geral, as composições de catalisador para uso na presente invenção compreendem o produto de reação de pelo menos dois reagentes, especialmente um ou mais ácidos de Lewis contendo metal com um ou mais reagentes protonadores orgânicos. Aqueles habilitados na técnica devem compreender que o produto resultante pode conter uma mistura de espécies, incluindo equilíbrios entre várias espécies e compostos dinâmicos de interconversão. Numa incorporação, para uso prefere-se a mistura reagente formada combinando os reagentes anteriores num diluente apropriado, preferivelmente um hidrocarboneto tal como hexano ou heptano,

em vez do próprio produto de reação purificado e/ou isolado.

[071] Ácidos de Lewis apropriados são compostos da fórmula: $[M^4A^{1x'}G_{y'}]_{z'}$, na qual: M^4 é um metal dos Grupos 2-13, Ge, Sn, ou Bi; A^1 é independentemente um ligante aniônico ou polianiônico; x' é um número maior que zero e menor ou igual a 6; G é uma base de Lewis neutra, ligada opcionalmente a A^1 ; y' é um número de 0-4; z' é um número de 1 a 10.

[072] Preferivelmente, os ácidos de Lewis são compostos da fórmula geral: $M^4A^{1x'}G_{y'}$, na qual M^4 é um metal dos Grupos 2-13, Ge, Sn, ou Bi; A^1 é independentemente um ligante aniônico; x' é um número inteiro e igual à valência de M^4 ; G é uma base de Lewis neutra, ligada opcionalmente a A^1 ; y' é um número de 0-4. Mais preferivelmente, M^4 é Mg, B, Ga, Al, ou Zn; A^1 é hidrocarbila de C_{1-20} ou hidrocarbila inertemente substituído, especialmente alquila de C_{1-12} ou arila. Substituintes inertes preferidos incluem haleto, trimetilsilila, haloarila, e haloalquila. Muitíssimo preferivelmente, M^4 é alumínio.

[073] Os reagentes protonadores usados na presente invenção para formar os co-catalisadores incluem compostos da fórmula: $[(H-J^1)_{z''}A^2]_{z'''}$, na qual: J^1 é NA³, PA³, S, ou O, z'' é 1 ou 2, A^2 é hidrocarbila de C_{1-20} ou hidrocarbila inertemente substituído, tri(hidrocarbila de C_{1-10})silila, ou um derivado polivalente dos mesmos, A^3 é hidrogênio, hidrocarbila de C_{1-20} ou hidrocarbila inertemente substituído, ou uma ligação covalente (quando A^2 for um grupo ligante bivalente e z'' for um); e z''' é um número de 1 a 10.

[074] Reagentes protonadores preferidos incluem compostos da fórmula: $(H-J^1)_{z''}A^2$, na qual J^1 é NA³, PA³, S, ou O, z'' é 1 ou 2, A^2 é hidrocarbila de C_{1-20} ou hidrocarbila inertemente

substituído, tri(hidrocarbila de C₁₋₄)silila, ou um derivado polivalente dos mesmos, especialmente alquila de C₁₋₁₂, 1,4-butileno, tri(alquila de C₁₋₄)silila ou arila, e A³ é hidrogênio, hidrocarbila de C₁₋₂₀ ou hidrocarbila inertemente substituído, ou uma ligação covalente. São substituintes inertes preferidos: haleto, trimetil-silila, haloarila, ou haloalquila.

[075] São co-catalisadores especialmente desejados para uso de acordo com a presente invenção os produtos de reação de tri(alquila de C₁₋₂₀)hidroxissilanos, álcoois aromáticos fluorados, ou derivados inertemente substituídos dos mesmos, especialmente fenóis fluorados, com compostos de triidrocárbil alumínio, especialmente compostos de tri(alquila de C₂₋₂₀)alumínio, muito especialmente compostos de tri(n-alquila de C₄₋₈)alumínio. Muito desejavelmente, os co-catalisadores são os derivados de siloxi dialquil alumínio correspondentes, derivados de ariloxi dialquil alumínio ou misturas dos mesmos. O técnico habilitado compreenderá que a mistura reagente real compreende um equilíbrio de produtos possíveis, do qual os anteriores compreendem um componente.

[076] Uma descrição específica do sistema catalisador de multiconstituintes

[077] Um sistema catalisador de multiconstituintes exemplar inclui uma composição de catalisador Ziegler-Natta incluindo um pro-catalisador contendo magnésio e titânio e um co-catalisador. O pro-catalisador é um catalisador Ziegler-Natta de MgCl₂ suportado em titânio caracterizado por uma razão molar de Mg:Ti de 40:1,5. O co-catalisador é um composto de alquil alumínio modificado. Prepara-se o co-catalisador reagindo 3,5-dimetil pirazol (DMP) com tri-n-

octil alumínio num hidrocarboneto solvente, resultando em 3,5-dimetil-pirazol-di-n-octil alumínio, onde a razão molar de DMP:Al é de cerca de 0,95:1. O pro-catalisador pode ter uma razão de Ti:Al entre 1,0:40 a 3,0:40, preferivelmente de 1,5:40. O pro-catalisador e os componentes de catalisador podem ser contatados, ou antes, de entrarem no reator ou no reator. Por exemplo, o pro-catalisador pode ser qualquer outro catalisador Ziegler-Natta baseado em titânio. A razão molar de Al:Ti de componente pro-catalisador para componente co-catalisador pode ser de cerca de 2 a cerca de 50; alternativamente, ela pode ser de cerca de 6 a cerca de 18. O co-catalisador de trialquil alumínio pode ser modificado por outros pirazóis monossubstituídos, pirazóis dissustituidos, pirazóis trissubstituídos, terciobutil dimetil silanol, ou outros silanóis. O grupo alquila no alumínio pode ser de C₂-C₁₈.

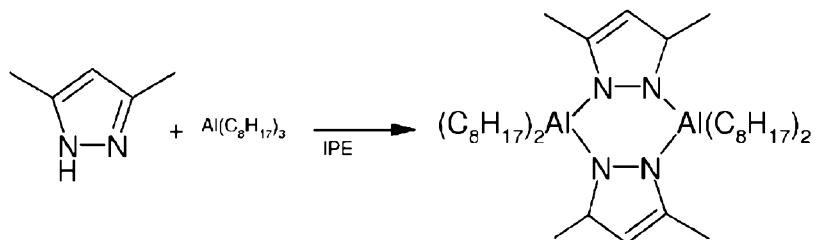
[078] O pro-catalisador pode ter uma razão de Ti:Mg entre 1,0:40 a 3,0:40, preferivelmente de 1,5:40. O pro-catalisador e os componentes de co-catalisador podem ser contatados ou antes de entrarem no reator ou no reator. A razão molar de Al:Ti de componente pro-catalisador para componente co-catalisador pode ser de cerca de 2 a cerca de 50; alternativamente, ela pode ser de cerca de 6 a cerca de 18.

Exemplos

[079] Entenda-se que a presente invenção é operável na ausência de qualquer componente que não tenha sido especificamente divulgado. Provêm-se os exemplos seguintes a fim de ilustrar adicionalmente a invenção e não serão construídos como limitativos da mesma.

Catalisador de multiconstituintes

[080] Preparou-se um sistema catalisador de multiconstituintes de acordo com o seguinte procedimento. Adicionou-se uma solução contendo cerca de 24 por cento em peso de tri-n-octil alumínio em heptano numa pasta semifluida de 3,5-DMP-H (3,5-dimetil pirazol) sólido em ISOPAR® E. Controlou-se a adição da solução contendo cerca de 24 por cento em peso de tri-n-octil alumínio em heptano tal que a temperatura dos reagentes permanecesse abaixo de 40°C. À medida que a adição de solução prosseguia, os sólidos se dissolveram lentamente. Agitou-se a solução por cerca de duas horas, gerando assim 7,7 kg do sistema catalisador de multiconstituintes 0,3M (1,15 por cento em peso de Al, 11508 ppm de Al) tal como mostrado abaixo.



Exemplo inventivo 1

[081] Prepararam-se os Exemplos 1 e 2 de acordo com os seguintes procedimentos:

[082] Prepararam-se copolímeros de etileno/α-olefina ramificados heterogeneamente usando um sistema catalisador de multiconstituintes, tal como citado acima, apropriado para (co)polimerizar etileno e um ou mais comonômeros α-olefínicos, por exemplo, 1-octeno, num único reator de circulação numa condição de solução. Combinaram-se os monômeros de etileno e comonômeros de 1-octeno com um solvente, por exemplo, ISOPAR® E, obtidível comercialmente de ExxonMobil. Purificaram-se as correntes de alimentação de

impurezas polares tais como água, monóxido de carbono, compostos sulfurosos, e compostos insaturados tal como acetileno antes de entrarem no reator. O reator foi um reator tipo circulação (loop) percorrido por vapor d'água de 42,5 galões. Atingiu-se a misturação via circulação da solução de polímero/catalisador através das alças. A alimentação entrou no reator tanto por baixo como por cima. A temperatura do reator foi de cerca de 195°C, e a pressão do reator de cerca de 725 psi. Após a solução polimérica deixar o reator, removeu-se o solvente com monômeros de etileno e comonômeros de 1-octeno não-convertidos da solução polimérica via um sistema desvolatilizador de dois estágios, e depois reciclada. Purificou-se a corrente reciclada antes de entrar novamente no reator. Alimentou-se o polímero fundido numa extrusora, e pelotizou-se o polímero. As pelotas foram transferidas para recipientes de extração de pelotas onde se removera, os últimos traços do solvente. As pelotas acabadas foram então transferidas para silos de armazenagem. O tempo de permanência médio de catalisador foi de cerca de 7,5 minutos. As propriedades dos copolímeros de etileno/α-olefina ramificados heterogeneamente estão listadas na Tabela I.

[083] Os copolímeros de etileno/α-olefina ramificados heterogeneamente inventivos foram processados ainda via processo de extrusão de película expandida numa linha Gloucester com uma matriz Sano 6 polegadas de diâmetro. A matriz tinha uma fenda de 70 milipolegadas. A película foi expandida com uma razão de ampliação de cerca de 2,5 e uma altura de linha congelada de cerca de 30 polegadas. A largura na posição horizontal da película foi de cerca de 23,5

polegadas, enquanto que a espessura da película foi de cerca de 2 milipolegadas. As condições de processo de extrusão de película expandida são listadas ainda na Tabela II. O copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente foi extrudado fundido através de uma matriz circular anular. O fundido quente emergiu da matriz formando assim um tubo. O tubo foi expandido por ar, e ao mesmo, o ar frio resfriou a tela até um estado sólido. Depois, murchou-se o tubo dentro de uma estrutura em forma de V de cilindros e foi apertado na extremidade da estrutura para prender os ar dentro da bolha. Os cilindros de laminação também puxaram a película para fora da matriz. O tubo foi cortado e bobinado como uma só camada de película sobre um cilindro. As propriedades das películas inventivas 1 e 2 estão listadas na Tabela III.

Exemplo Comparativo A

[084] Produziu-se o Exemplo Comparativo A, um polietileno de baixa densidade linear, via um co-catalisador de trietil alumínio nas mesmas condições do Exemplo 1. As propriedades do Exemplo Comparativo A estão listadas na Tabela I. O Exemplo Comparativo A foi processado via processo de extrusão de película expandida, tal como acima descrito. As condições de processo de extrusão de película expandida estão listadas na Tabela II. O Exemplo Comparativo A foi extrudado fundido através de uma matriz circular anular. O fundido quente emergiu da matriz formando assim um tubo. O tubo foi expandido por ar, e ao mesmo, o ar frio resfriou a tela até um estado sólido. Depois, murchou-se o tubo dentro de uma estrutura em forma de V de cilindros e foi apertado na extremidade da estrutura para prender os ar dentro da bolha. Os cilindros de laminação também puxaram a película para fora

da matriz. O tubo foi cortado e bobinado como uma só camada de película sobre um cilindro. As propriedades da película comparativa A estão listadas na Tabela III.

Exemplo Comparativo B

[085] O Exemplo Comparativo B é um polietileno de baixa densidade linear obtenível comercialmente, DOWLEX™ 2045G, obtido de The Dow Chemical Company. As propriedades de DOWLEX™ 2045G estão listadas na Tabela I. O DOWLEX™ 2045G foi processado via processo de extrusão de película expandida, tal como acima descrito. As condições de processo de extrusão de película expandida estão listadas na Tabela II. O DOWLEX™ 2045G foi extrudado fundido através de uma matriz circular anular. O fundido quente emergiu da matriz formando assim um tubo. O tubo foi expandido por ar, e ao mesmo, o ar frio resfriou a tela até um estado sólido. Depois, murchou-se o tubo dentro de uma estrutura em forma de V de cilindros e foi apertado na extremidade da estrutura para prender o ar dentro da bolha. Os cilindros de laminação também puxaram a película para fora da matriz. O tubo foi cortado e bobinado como uma só camada de película sobre um cilindro. As propriedades da película comparativa B estão listadas na Tabela III.

Exemplo Comparativo C

[086] Produziu-se o Exemplo Comparativo C, um polietileno de baixa densidade linear, via um co-catalisador de trietil alumínio nas mesmas condições do Exemplo 2. As propriedades do Exemplo Comparativo C estão listadas na Tabela I. O Exemplo Comparativo C foi processado via processo de extrusão de película expandida, tal como acima descrito. As condições de processo de extrusão de película expandida estão listadas na Tabela II. O Exemplo Comparativo C foi extrudado fundido

através de uma matriz circular anular. O fundido quente emergiu da matriz formando assim um tubo. O tubo foi expandido por ar, e ao mesmo, o ar frio resfriou a tela até um estado sólido. Depois, murchou-se o tubo dentro de uma estrutura em forma de V de cilindros e foi apertado na extremidade da estrutura para prender o ar dentro da bolha. Os cilindros de laminação também puxaram a película para fora da matriz. O tubo foi cortado e bobinado como uma só camada de película sobre um cilindro. As propriedades da película comparativa C estão listadas na Tabela III.

Métodos de teste

[087] Os métodos de teste aqui empregados incluem os seguintes:

[088] Mediu-se densidade (g/cm^3) de acordo com ASTM-D 792-03, Método B, em isopropanol. Mediram-se amostras dentro dos limites de 1 hora de moldagem após acondicionamento em banho de isopropanol a 23°C por 8 min para atingir equilíbrio térmico antes da mensuração. As amostras foram moldadas por compressão de acordo com ASTM-D-4703-00, Anexo A, com um período de aquecimento inicial de 5 min a cerca de 190°C e uma taxa de resfriamento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ por Procedimento C. Resfriou-se a amostra até 45°C na prensa com resfriamento contínuo até "frio ao toque".

[089] Mediu-se o índice de fusão (I_2) (dg/min) a 190°C sob carga de 2,16 kg de acordo com ASTM-D-1238-03.

[090] Mediu-se o índice de fusão (I_{10}) (dg/min) a 190°C sob carga de 10,0 kg de acordo com ASTM-D-1238-03.

[091] As distribuições de ramificações foram determinadas via fracionamento por análise de cristalização (CRYSTAF) abaixo descrita. Executou-se o fracionamento por análise de

cristalização (CRYSTAF) via uma unidade de CRYSTAF 200 obtidível comercialmente de PolymerChar, Valência, Espanha. As amostras foram dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66 mg/mL) por 1 hora e estabilizadas a 95°C por 45 minutos. As temperaturas de amostragem variam de 95 a 30°C numa taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Usa-se um detector infravermelho para medir as concentrações de solução polimérica. Mediú-se a concentração solúvel cumulativa quando o polímero cristaliza durante diminuição de temperatura. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

[092] A temperatura de pico de CRYSTAF e a área são identificadas pelo módulo de análise de pico incluindo no software CRYSTAF (versão 2001.b de PolymerChar, Valência, Espanha). A rotina de descobrimento de pico de CRYSTAF identifica uma temperatura de pico como um máximo na dW/dT e a área entre as inflexões positivas mais largas num dos dois lados do pico identificado na curva de derivada. Para calcular a curva CRYSTAF, os parâmetros de processamento preferidos são com um limite de temperatura de 70°C e com parâmetros de suavização de curvas acima do limite de temperatura de 0,1, e abaixo do limite de temperatura de 0,3.

[093] O índice de amplitude de distribuição de solubilidade (SBDI) é o valor estatístico para a amplitude do método CRYSTAF que é calculado baseado nas seguintes fórmulas:

$$SDBI = \sqrt[4]{(T - T_w)^4 \cdot w(T) dT}$$

$$T_w = \int T \cdot w(T) dT$$

$$\int w(T) dT = 1$$

nas quais T é temperatura, w é fração ponderal, e T_w é temperatura média de fração ponderal.

[094] Determinou-se ramificação de cadeia longa de acordo com métodos conhecidos na técnica, tais como cromatografia de permeação em gel acoplada com detector de espalhamento de luz laser de baixo grau (GPC-LALLS) e cromatografia de permeação em gel acoplada com detector de viscosímetro diferencial (GPC-DV).

[095] Peso molecular médio ponderal (M_w) e peso molecular médio numérico (M_n) foram determinados de acordo com métodos conhecidos na técnica usando GPC convencional, descrito mais detalhadamente abaixo.

[096] O sistema cromatográfico de permeação em gel consiste ou de um instrumento de Polymer Laboratories Modelo PL-210 ou de um instrumento de Polymer Laboratories Modelo PL-220. Os compartimentos de coluna e carrossel foram operados a 140°C. Foram usadas três colunas de 10 microns mistas B de Polymer Laboratories. O solvente foi 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras foram preparadas numa concentração de 0,1 g de polímero em 50 mL de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). As amostras foram preparadas agitando levemente por 2 horas a 160°C. O volume de injeção usado foi de 100 microlitros e a taxa de fluxo foi de 1,0 mL/min.

[097] A calibração do conjunto de colunas de GPC foi executado com 21 padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, arranjados em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma dezena de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões foram adquiridos de Polymer

Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Os padrões de poliestireno foram preparados em 0,025 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares maiores ou iguais a 1.000.000, e 0,05 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Os padrões de poliestireno foram dissolvidos a 80°C com agitação suave por 30 minutos. As misturas de padrões estreitos foram usadas primeiro e em ordem decrescente do componente de peso molecular mais elevado para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno foram convertidos para pesos moleculares de polietileno usando a equação seguinte (descrita em Williams e Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = 0,431 (M_{\text{poliestireno}})$$

[098] Os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno foram executados usando o software TriSEC Viscotek versão 3.0.

[099] Mediú-se a fração de alta densidade (porcentual) via análise por fracionamento de eluição com elevação de temperatura analítica (descrita em U.S. 4.798.081 e aqui abreviada como "ATREF"), que se descreve adiante em detalhes adicionais. A análise por fracionamento de eluição com elevação de temperatura analítica (ATREF) foi executada de acordo com o método descrito na patente U.S. nº 4.798.081 e em Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobeloch, D.C.; Peat, I. R.: Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers (Determinação de distribuições de ramificação e polietileno e copolímeros de etileno), J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982), que aqui se incorporam totalmente por referência. A composição a ser analisada foi

dissolvida em triclorobenzeno e permitida cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (grânulos de aço inoxidável) reduzindo lentamente a temperatura para 20°C numa taxa de resfriamento de 0,1 °C/min. A coluna foi equipada com um detector infravermelho. Depois, gerou-se uma curva de cromatogramas de ATREF eluindo a amostra de polímero cristalizado da coluna aumentando lentamente a temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120°C numa taxa de 1,5 °C/min.

[100] Determinou-se a opacidade de acordo com ASTM-D 1003.

[101] Determinou-se brilho a 45° de acordo com ASTM-2457.

[102] Mediu-se resistência à ruptura Elmendorf de acordo com ASTM-D 1922.

[103] Mediu-se resistência à punção de acordo com ASTM D 5748-95 exceto que a sonda é uma esfera de aço inoxidável polido de 0,5 polegada e a distância máxima de percurso é de 7,5 polegadas.

[104] Mediu-se a resistência ao impacto de dardo de acordo com ASTM-D 1709-04, Método A.

[105] Mediu-se reologia usando espectroscopia dinâmico-mecânica (DMS). Os experimentos de DMS foram executados a 190°C num ARES de Rheometrics equipado com placas paralelas de 25 mm e purga de nitrogênio. Variou-se a freqüência entre 0,1 e 100 rad/s. Ajustou-se a amplitude de deformação baseado na resposta das amostras entre 4 e 8%. A resposta de tensão foi analisada em termos de amplitude e fase, a partir das quais se calculou a viscosidade dinâmica (η^*) e $\tan(\delta)$. A razão de viscosidade ($0,1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}/100 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$) foi determinada para ser a razão da viscosidade medida numa taxa de

cisalhamento de 0,1 rad/s para a viscosidade medida numa taxa de cisalhamento de 100 rad/s.

[106] Insaturações vinílicas foram medidas de acordo com ASTM D-6248-98.

[107] A presente invenção pode ser incorporada em outras formas sem se afastar do espírito e dos atributos essenciais da mesma, e, conseqüentemente, deve-se fazer referência às reivindicações anexas, em vez do relatório anterior, indicando a abrangência da invenção.

Tabela I

Mensuração	Método	Unidades	Exemplo inventivo 1	Exemplo Comparativo A	Exemplo Comparativo B	Exemplo inventivo 2	Exemplo Comparativo C
Densidade	ASTM-D 972	g/cm ³	0,9199	0,9204	0,9203	0,911	0,913
I ₂	ASTM-D 1238	dg/min	0,91	0,93	1,02	1,0	1,04
I ₁₀ /I ₂	-	sem unidade	7,13	7,98	8,01	7,53	7,86
Fração de alta densidade	ATREF-DV	%	16,6	20,8	15,8	17,3	18,6
SBDI	CRYSTAF	°C	17,4	17,9	17,9	20,9	21,1
M _n	GPC	g/mol	34100	31300	29900	31000	28810
M _w	GPC	g/mol	117200	121100	117300	117000	119400
M _z	GPC	g/mol	303500	362000	367800	309900	361000
M _w /M _n	GPC	sem unidade	3,44	3,87	3,92	3,77	4,23
M _z /M _w	GPC	sem unidade	2,59	2,99	3,14	2,64	3,02
Insaturações vinílicas	IR	por 1000 carbonos	0,28	0,36	0,40	0,26	0,32
Razão de viscosidade (0,1 rad*s ⁻¹ /100 rad*s ⁻¹)	DMS	sem unidade	4,6	5,5	5,4	4,7	5,0

Tabela II

Mensuração	Método	Unidades	Exemplo inventivo 1	Exemplo Comparativo A	Exemplo Comparativo B	Exemplo inventivo 2	Exemplo Comparativo C
Temp. de ar@anel	Película expandida	°F	47	47	47	48	47
Amperagem	Película expandida	% de corrente de carga plena	55	53,4	53,3	54,8	52,8
Velocidade de linha	Película expandida	pé/min	81,8	81,7	82,1	79,5	81,1
Pressão de fusão	Película expandida	psi	3900	3770	3730	3970	3520
Temperatura de fusão	Película expandida	°F	472	464	461	465	458
RPM	Película expandida	rpm	89	86,2	82,9	86,7	86,7
Taxa	Película expandida	libra/h	188,4	188,4	188,4	188,1	188,6

Tabela III

Mensuração	Método	Unidades	Exemplo inventivo 1	Exemplo Comparativo A	Exemplo Comparativo B	Exemplo inventivo 2	Exemplo Comparativo C
Espessura de película	Película expandida	milipolegada	2,05	2,05	2,04	2,10	2,05
Resistência ao impacto A normalizada	ASTM-D 1709	g/milipolegada	241	187	196	292	212
Resistência à punção	Método DOW 101588	pé-libra/polegada ³	235,72	185,86	251,42	113	105
Resistência à ruptura Elmendorf normalizada na direção de máquina	ASTM-D 1922	g/milipolegada	411	459,7	452,2	495	516
Brilho 45°	ASTM-D 2457	brilho	80	70,47	68,01	73	64
Opacidade (incluindo opacidade interna e externa)	ASTM-D 1003	%	5,87	8,1	8,28	9,7	11,7

REIVINDICAÇÕES

1. Película de polietileno, caracterizada pelo fato de compreender: um copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente, sendo que o dito copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente tem uma densidade na faixa de 0,910 a 0,930 g/cm³, uma distribuição de peso molecular na faixa 2,8 a 3,8, um índice de fusão (I_2) na faixa de 0,3 a 4 g/10 min, e uma razão de I_{10}/I_2 na faixa de 6,5 a 7,8; sendo que a dita película tem uma resistência ao impacto de dardo normalizada maior ou igual a (6666 - 7012 * densidade) g/mil, uma resistência à ruptura normalizada maior ou igual a:

$$\left(440 * e^{\frac{-(\text{densidade} - 0,915)^2}{2 * (0,00949)^2}} \right) \text{ g/mil,}$$

e uma opacidade na faixa de 3 a 10 por cento, sendo o referido copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente o produto de reação de copolimerização de etileno e pelo menos um comonômero de alfa-olefina na presença de um sistema de catalisador de multicomponentes em um reator único; e aditivos opcionais, selecionados do grupo consistindo de agentes antiestáticos, realçadores de cor, corantes, lubrificantes, cargas, pigmentos, antioxidantes, auxiliares de processamento, estabilizadores, neutralizadores, misturas dos mesmos, e combinações dos mesmos, onde a quantidade de aditivos é menor que 5% em peso com base no peso da mistura.

2. Película de polietileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter uma espessura na faixa de 10 a 75 μm .

3. Película de polietileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter uma resistência ao impacto de dardo normalizada maior ou igual a $(6690 - 7012 * \text{densidade})$ g/mil, uma resistência à ruptura normalizada maior ou igual a:

$$\left(470 * e^{\frac{-(\text{densidade} - 0,915)^2}{2 * (0,00949)^2}} \right) \text{ g/mil,}$$

e uma opacidade na faixa de 3 a 8 por cento.

4. Película de polietileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o dito copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente ser um copolímero de etileno/1-octeno.

5. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender uma película de polietileno conforme definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 4.

6. Método para produzir uma película de polietileno, conforme definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

- prover pelo menos um copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente, sendo que o dito copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente tem uma densidade na faixa de 0,910 a 0,930 g/cm³, uma distribuição de peso molecular na faixa de 2,8 a 3,8, um índice de fusão (I_2) na faixa de 0,3 a 4 g/10 min e uma razão de I_{10}/I_2 na faixa de 6,5 a 7,8;

- processar o dito copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente via processo de extrusão de película expandida ou processo de extrusão de película vazada; e

- formar assim a dita película tendo uma resistência ao impacto de dardo normalizada maior ou igual a (6666-7012*densidade) g/mil, uma resistência à ruptura normalizada maior ou igual a:

$$\left(\frac{440 \times e^{-\text{(densidade}-0,915)^2}}{2 \times (0,00949)^2} \right) \text{g/mil,}$$

e uma opacidade na faixa de 3 a 10 por cento, sendo o referido copolímero de etileno/ α -olefina ramificado heterogeneamente o produto de reação de etileno e pelo menos um comonômero de alfa-olefina na presença de um sistema de catalisador em um reator único.

7. Película de multicamadas, utilizando a película de polietileno tal como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos uma camada da referida película de polietileno.