



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

(11) PI 0807837-8 B1



(22) Data do Depósito: 18/01/2008

(45) Data de Concessão: 03/09/2019

(54) Título: MÉTODOS DE ALTERAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE ALFA-OLEFINA ETILENO

(51) Int.Cl.: C08F 4/44; C08F 210/16; C08F 4/00.

(30) Prioridade Unionista: 05/02/2007 US 60/899,526.

(73) Titular(es): UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC.

(72) Inventor(es): RAINER KOLB; JAMES M. FARLEY; JOHN F. SZUL; MARK P. OSSOWSKI.

(86) Pedido PCT: PCT US2008000731 de 18/01/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/097422 de 14/08/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 29/07/2009

(57) Resumo: MÉTODOS DE ALTERAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE ALFA-OLEFINA ETILENO A presente invenção de um modo geral fornece métodos para o controle de propriedades polímeras. Em particular, a invenção fornece métodos para o controle de distribuição de composição comonômera de poliolefinas tal como copolímeros de alfaolefina de etileno alterando-se pelo menos um ou mais dos seguintes parâmetros: a taxa molar de hidrogênio para etileno, a taxa molar de comonômero para etileno, a pressão parcial de etileno, e a temperatura do reator sem substancialmente mudar a densidade e/ou o índice de fusão do copolímero.

"MÉTODOS DE ALTERAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE ALFA-OLEFINA ETILENO".

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

[001] Este Pedido reivindica o benefício do Serial n°: 60/899.526, depositado em 5 de Fevereiro de 2007, a descrição do qual é incorporado por referência em sua totalidade.

CAMPO DA INVENÇÃO

[002] A presente invenção refere-se de um modo geral, a métodos para controle de propriedades polímeras. Em particular, a invenção refere-se aos métodos de controle da distribuição de composição comonômera de poliolefinas tais como copolímeros de alfa-olefina de etileno.

ANTECEDENTES

[003] A distribuição de composição de uma poliolefina tal como um copolímero de alfa-olefina de etileno refere-se à distribuição de comonômero (ramificações de cadeia curta) entre as moléculas que compreendem o polímero de polietileno. Quando a quantidade de ramificações de cadeia curta varia entre as moléculas de polietileno, isto é, a quantidade de comonômero por 1000 átomos de carbono varia com o comprimento das moléculas de polietileno, a resina é referida por ter uma "ampla" distribuição de composição. Quando a quantidade de comonômero por 1000 carbonos é similar entre as moléculas de polietileno de diferentes comprimentos de cadeia, a distribuição de composição é dita ser "estreita."

[004] A distribuição de composição é conhecida por influenciar as propriedades de copolímeros, por exemplo, teores extraíveis, resistência ao craqueamento por tensão ambiental, selamento por aquecimento, e resistência ao desgaste. A distribuição de composição de uma poliolefina

pode ser facilmente avaliada por métodos conhecidos na técnica, por exemplo, fracionamento de eluição de aumento de temperatura (TREF) ou fracionamento de análise de cristalização (CRYSTAF).

[005] Poliolefinas tais como copolímeros de alfa-olefina de etileno são tipicamente produzidas em um reator de baixa pressão, utilizando, por exemplo, processos de polimerização de fase de gás, suspensão ou solução.

[006] Polimerização ocorre na presença de sistemas de catalisador tais como aqueles empregando, por exemplo, um catalisador Ziegler-Natta, um catalisador com base em cromo, um catalisador de metalloceno, ou combinações dos mesmos.

[007] É de modo geral sabido na técnica que uma distribuição de composição de poliolefina é amplamente ditada pelo tipo de catalisador usado e tipicamente invariável para um determinado sistema de catalisador. Catalisadores Ziegler-Natta e catalisadores com base em cromo produzem resinas com amplas distribuições de composição, enquanto os catalisadores de metalloceno normalmente produzem resinas com distribuições de composição estreita. Entretanto, Patente dos Estados Unidos nº 6.242.545 e WO 2004/000919 descrevem certos metallocenos, tal como hafnocenos, que produzem polietilenos tendo uma ampla distribuição de composição.

[008] Embora a distribuição de composição seja primariamente ditada pelo sistema catalisador usado, tentativas foram feitas para mudar a distribuição de composição de uma poliolefina. Por exemplo, uma distribuição de composição desejada pode ser obtida com misturas polímeras. Patente dos Estados Unidos nº 5.382.630 descreve, entre outras coisas, misturas interpolímeras de etileno

linear feitas de componentes que podem ter o mesmo peso molecular, porém teores de comonômero diferentes, ou teores de comonômero iguais, porém pesos moleculares diferentes, ou teores de comonômero que aumentam com o peso molecular.

[009] Outro modo de mudar a distribuição de composição utiliza múltiplos catalisadores que respondem diferentemente à concentração de comonômero presente no reator como é descrito nas, por exemplo, Publicações de Pedido de Patente dos Estados Unidos n^{os} 2004/0225088 e 2004/0122054.

[010] E ainda outros modos de produzir poliolefinas tendo distribuições de composição desejadas é através do uso de múltiplos reatores com um ou mais sistemas de catalisador e/ou com o uso de um agente condensável no reator. Por exemplo, WO 2006/007046 descreve, entre outras coisas, um método de ampliação do índice de amplitude de distribuição de composição (CDBI) de um único reator/sistema catalisador individual aumentando a quantidade de agente condensável no reator. Entretanto, às vezes não existe nenhum agente condensável presente no reator ou aumentar a quantidade de agente condensável não é praticável porque fazendo isso, induziria aderência de partícula e/ou problemas de operabilidade.

[011] Outras referências antecedentes incluem WO 01/49751, WO 01/98409, EP 1 669 373 A, e Publicações de Pedido de Patente dos Estados Unidos n^{os} 2004/121922 e 2005/148742.

[012] Desse modo, métodos de controle da distribuição de composição de uma poliolefina, tal como um copolímero de alfa-olefina, sem ter que usar catalisadores mistos, múltiplos reatores e agentes condensáveis, e/ou misturas pós reator seriam desejáveis e vantajosos.

SUMÁRIO

[013] Tais métodos foram descobertos onde a distribuição de composição de uma poliolefina tal como um copolímero de alfa-olefina de etileno pode ser ajustada alterando-se pelo menos um ou mais dos seguintes: a taxa molar de hidrogênio para etileno, a taxa molar de comonômero para etileno, a pressão parcial de etileno, e a temperatura do reator.

[014] A mudança ou alteração na distribuição de composição pode ser caracterizada em pelo menos um ou mais dos seguintes:

a) a distribuição de composição muda de modo que o valor $T_{75}-T_{25}$ mude em pelo menos 5°C ou o valor T_{90} mude em pelo menos 5°C (como definido aqui);

b) a área sob o pico de temperatura elevada em um experimento TREF ou CRYSTAF (como definido aqui) aumenta ou diminui em pelo menos 5%;

c) a fração de cadeias polímeras não-cristalizantes muda em pelo menos 5%, em que a fração de cadeias polímeras não-cristalizantes é indicada por um aumento gradativo no traço abaixo de 30°C em um experimento CRYSTAF (como definido aqui);

d) um decréscimo de um pico em um experimento TREF ou CRYSTAF (como definido aqui) de um polietileno tendo uma distribuição de composição bimodal muda de modo que uma distribuição de composição unimodal resulte; e

e) o aparecimento de um pico adicional em um experimento TREF ou CRYSTAF (como definido aqui) de um polietileno tendo uma distribuição de composição unimodal muda de modo que uma distribuição de composição bimodal resulte.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[015] A figura 1 é uma representação das curvas de TREF dos exemplos 1-4 da tabela 1, concentração normalizada de plotagem como uma função de temperatura de eluição.

[016] A figura 2 é uma representação das curvas de TREF dos exemplos 5-8 da tabela 2, concentração normalizada de plotagem como uma função de temperatura de eluição.

[017] A figura 3 é uma representação das curvas de CRYSTAF dos exemplos 12 e 13 da tabela 3, plotando-se o derivado da curva de concentração cumulativa como uma função da temperatura de cristalização.

[018] A figura 4 é uma representação das curvas de CRYSTAF dos exemplos 11 e 12 da tabela 3, plotando-se o derivado da curva de concentração cumulativa como uma função da temperatura de cristalização.

[019] A figura 5 é uma representação das curvas de CRYSTAF dos exemplos 9 e 10 da tabela 3, plotando-se o derivado da curva de concentração cumulativa como uma função da temperatura de cristalização.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[020] Antes dos presentes compostos, componentes, composições, e/ou métodos serem divulgados e descritos, deve-se entender que a menos que de outro modo indicado esta invenção não é limitada por compostos, componentes, composições, reagentes, condições de reação, ligantes, estruturas de metaloceno específicos, ou similares, como tal podem variar, a menos que de outro modo especificado. Deve-se entender também que a terminologia usada aqui é para o propósito de descobrir modalidades particulares apenas e não se destina a ser limitante.

[021] Deve também ser observado que, quando usadas na especificação e nas reivindicações anexas, as formas singulares "um," "uma" e "o" incluem os plurais referentes a menos que de outro modo especificado. Desse modo, por exemplo, referência a "um grupo de partida" como em uma porção "substituída com um grupo de partida" inclui mais do que um grupo de partida, tal que a porção possa ser substituída com um ou mais tais grupos. Similarmente, referência a "um átomo de halogênio" como em uma porção "substituída com um átomo de halogênio" inclui mais do que um átomo de halogênio, tal que a porção possa ser substituída com dois ou mais átomos de halogênio, referência a "um substituinte" inclui um ou mais substituintes, referência a "um ligante" inclui um ou mais ligantes, e similares.

[022] Modalidades da invenção são direcionadas a métodos de controle da distribuição de composição de poliolefinas tal como copolímeros de alfa-olefina de etileno alterando-se pelo menos um ou mais dos seguintes: a taxa molar de hidrogênio para etileno, a taxa molar de comonômero para etileno, a temperatura do reator, e a pressão parcial de etileno, em um reator.

[023] Em outra classe de modalidades, a invenção está direcionada a um método de mudança da distribuição de composição de um copolímero de alfa-olefina de etileno tendo de uma distribuição de composição bimodal de modo que a relação do pico de temperatura elevada para pico de baixa temperatura em um experimento CYSTAF ou TREF mude em pelo menos 10%. Tais resultados podem ser consumados alterando-se pelo menos um ou mais dos seguintes: a taxa molar de hidrogênio para etileno, a taxa molar de comonômero para

etileno, a pressão parcial de etileno, e a temperatura do reator, em um reator, opcionalmente, sem mudar substancialmente a densidade do copolímero.

[024] Ainda em outra classe de modalidades, a invenção está direcionada a um método de mudança da distribuição de composição de um copolímero de alfa-olefina de etileno tendo de uma distribuição de composição bimodal de modo que a relação do pico de temperatura elevada para pico de baixa temperatura em um experimento CYSTAF ou TREF muda em pelo menos 10%. Isto pode ser realizado alterando-se pelo menos um ou mais dos seguintes: a taxa molar de hidrogênio para etileno, a taxa molar de comonômero para etileno, a pressão parcial de etileno, e a temperatura do reator, opcionalmente, sem mudar substancialmente a densidade do copolímero ou o índice de fusão.

[025] Em uma classe de modalidades, a invenção está direcionada a um método de mudança da distribuição de composição de um copolímero de alfa-olefina de etileno em que a mudança na distribuição de composição é caracterizada por uma mudança no valor $T_{75}-T_{25}$ em 5 °C ou mais. Isto pode ser realizado alterando-se pelo menos um ou mais dos seguintes: a taxa molar de hidrogênio para etileno, a taxa molar de comonômero para etileno, a pressão parcial de etileno, e a temperatura do reator, opcionalmente, sem mudar substancialmente a densidade do copolímero ou o índice de fusão.

[026] Em outra classe de modalidades, a invenção está direcionada a um método de mudança da distribuição de composição de um copolímero de alfa-olefina de etileno em que a mudança na distribuição de composição é caracterizada por

uma mudança no valor T_{90} em 5 °C ou mais. Isto pode ser realizado alterando-se um ou mais dos seguintes: a taxa molar de hidrogênio para etileno, a taxa molar de comonômero para etileno, a pressão parcial de etileno, e a temperatura do reator, opcionalmente, sem mudar substancialmente a densidade do copolímero ou o índice de fusão.

[027] Em outra classe de modalidades, a invenção está direcionada a um método de formação de um primeiro e um segundo copolímero de alfa-olefina de etileno, o método compreendendo contatar um único sistema de catalisador, etileno, pelo menos uma alfa-olefina diferente de etileno, sob condições polimerizáveis em um único reator;

[028] Em que o primeiro e um segundo copolímero de alfa-olefina de etileno têm ambos uma densidade de 0,910 g/cc ou maior, uma relação de índice de fusão de 15 a 50, e polimerizados em um único reator usando catalisador individual, e

(a) em que o referido primeiro copolímero de alfa-olefina de etileno é caracterizado por uma distribuição de composição monomodal caracterizada como tendo um único pico em um experimento TREF, e

[029] Em que o segundo copolímero de alfa-olefina de etileno tem uma distribuição de composição multimodal caracterizada como tendo pelo menos dois picos em um experimento TREF; ou,

(b) em que o referido primeiro copolímero de alfa-olefina de etileno tem uma distribuição de composição multimodal caracterizada por tendo pelo menos dois picos em um experimento TREF, e

[030] o referido segundo copolímero de alfa-olefina de

etileno tem uma distribuição de composição monomodal caracterizada por tendo um único pico em um experimento TREF.

DEFINIÇÕES

[031] Como usado aqui, "polietileno" refere-se a pelo menos um copolímero de alfa-olefina de etileno, a alfa-olefina sendo, por exemplo, hexeno e/ou buteno.

[032] Como usado aqui, "distribuição de composição" (às vezes referido e usado alternadamente como "comonômero distribuição de composição" ou "distribuição ramificada de cadeia curta") é a distribuição de comonômero entre as moléculas que compreende a resina de polietileno. A distribuição de composição pode ser determinada por um experimento TREF ou CRYSTAF como descrito aqui.

[033] Como usado aqui, uma distribuição de composição monomodal pode ser identificada por ter apenas um pico distinto em um experimento TREF ou CRYSTAF como descrito aqui. Uma distribuição de composição multimodal, às vezes em algumas modalidades, uma distribuição de composição bimodal, é identificada pelo aparecimento de pelo menos dois picos distintos (por exemplo, dois ou mais), um pico de temperatura elevada e um pico de baixa temperatura, em um experimento TREF ou CRYSTAF como descrito aqui. Um "pico" está presente quando o declínio geral do gráfico muda de positivo para negativo com temperatura crescente. Dois "picos" estão presentes quando existe um local mínimo presente entre os picos em que o declínio geral do gráfico muda de negativo para positivo com temperatura crescente. A relação relativa dos dois picos pode ser determinada de uma curva TREF ou CRYSTAF usando um ajuste Gaussian para cada um dos picos na curva TREF ou CRYSTAF e integrando a área sob cada pico em

que a curva integral sob a inteira é normalizada em 100%.

[034] Como usado aqui, os valores T_{90} , T_{75} , T_{25} , representam as temperaturas em que 90%, 75% e 25%, respectivamente, do polímero elui em um experimento TREF como descrito aqui.

[035] Como usado aqui, a fração de alta densidade (% de densidade elevada) é calculada do todo sob o pico que elui na temperatura mais elevada no TREF ou CRYSTAF em que a curva integral sob a inteira é normalizada em 100%.

[036] Como usado aqui, a fração não-cristalizante (% não-cristalizante) é indicada por um aumento gradativo no traço abaixo de 30°C em um experimento CRYSTAF. A fração não-cristalizante é calculada integrando a área do lado da temperatura baixa sob a curva CRYSTAF em que a curva integral sob a inteira é normalizada em 100%.

[037] Como usado aqui, a densidade é avaliada pela técnica de gradiente de acordo com ASTM D 1505.

[038] Como usado aqui, o índice de fusão é avaliado de acordo com ASTM-D-1238-E (190°C, 2,16 kg de peso).

[039] Como usado aqui, "substancialmente" na frase "sem mudar substancialmente a densidade do copolímero" significa que a mudança de densidade (+/-) é menor do que 0,015 g/cm³ em algumas modalidades, menor do que 0,008 g/cm³ em outras modalidades e menor do que 0,004 g/cm³ ainda em outras modalidades.

[040] Como usado aqui, "substancialmente" na frase "sem mudar substancialmente a densidade do copolímero ou o índice de fusão" significa que a mudança de densidade (+/-) é menor do que 0,015 g/cm³ em algumas modalidades, menor do que 0,008 g/cm³ em outras modalidades e menor do que 0,004 g/cm³ ainda em outras modalidades, e que a mudança de índice de fusão

(+/-) é menor do que 2 g/10 minutos em algumas modalidades, menor do que 1 g/10 minutos em outras modalidades e menor do que 0,5 g/10 minutos ainda em outras modalidades.

[041] Como usado aqui, TREF é avaliado usando um instrumento TREF de tamanho analítico (disponível de Polimerchar, Espanha), com uma coluna das seguintes dimensões: diâmetro interno (ID) 7,8 mm, diâmetro externo (OD) 9.52 mm, e um comprimento de coluna de 15 cm. A coluna é carregada com contas de aço. 0,5 mL de uma solução polímera a 6,4% (peso/volume) em ortodichlorobenzene (ODCB) (ODCB, Aldrich 99+% estabilizada com 0,5g BHT/4L) contendo 6 g de BHT/4L (2,6-Di-terc-butyl-4-methylphenol) é carregada na coluna e resfriada de 140°C para 25°C em uma taxa de resfriamento constante de 1,0°C/minuto. Subsequentemente, o ODCB é bombeada através da coluna em uma taxa de fluxo de 1,0 ml/min, e a temperatura da coluna é aumentada em uma taxa de aquecimento constante de 2°C/minuto para eluir o polímero. A concentração do polímero no líquido eluído é detectada por meio de avaliação da absorção em um número de ondas de 2857 cm^{-1} usando um detector de infravermelho. A concentração do polímero na solução é em seguida calculada da absorção e plotada como uma função de temperatura.

[042] Como usado aqui, CRYSTAF é avaliado usando um instrumento comercial por PolimerChar S.A., Modelo nº 200. Aproximadamente 20 a 30 mg de polímero são colocados em um reator e dissolvidos em 30 mL de 1,2 diclorobenzene (ODCB, Aldrich 99 + % estabilizado com 0,5 g BHT/4L) a 160°C durante 60 minutos seguido por tempo de equilíbrio de 45 minutos a 100°C. As soluções polímeras são resfriadas para 0°C usando uma taxa de cristalização de 0,2°C/minuto. Um detector de

infravermelho de dois comprimentos de onda é usado para avaliar a concentração de polímero durante a cristalização (3,5 μm , 2853 cm^{-1} sym. de distensão) e para compensar impulsos de linha de base (3,6 μm) durante o período de análise. A concentração de solução é monitorada em certos intervalos de temperatura, produzindo uma curva de concentração cumulativa. O derivado desta curva com respeito à temperatura (dw/dT) representa a fração de peso de polímero cristalizado em cada temperatura. Este derivado da curva de concentração cumulativa é em seguida plotado como uma função da temperatura de cristalização.

Componentes de Catalisador

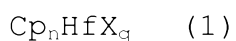
[043] O sistema catalisador compreende qualquer composição catalisadora desejável conhecida na técnica útil na polimerização de olefinas tais como, porém não limitados a, catalisadores com base em vanádio, catalisadores Ziegler-Natta com base em titânio (que podem incluir um componente de magnésio), metallocenos, tal como metallocenos Grupo 4 (preferivelmente, hafnocenos e zirconocenos), composições de catalisador com base em cromo e óxido de cromo, e sistemas de catalisadores do tipo de coordenação de Grupo 3-10 (por exemplo, complexos de coordenação de amina/imina de bidentado ou tridentado com ferro, paládio, níquel ou zircônio). Como usado aqui, a notação International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (3 de Outubro de 2005) (www.iupac.org/reports/periodictable/) da tabela periódica será referenciada a menos que de outro modo especificado.

[044] Em uma classe de modalidades, o catalisador de polimerização compreende o metalloceno; em uma modalidade preferida, a composição catalisadora compreende um hafnoceno;

em uma modalidade mais preferida, o metalloceno da composição catalisadora consiste essencialmente em um hafnoceno, isto é, um complexo de metal de háfnio e pelo menos um ligante.

[045] O "hafnoceno" pode ser um componente de catalisador compreendendo complexos do tipo mono-, bis- ou tris-ciclopentadienila e háfnio. Em uma modalidade, o ligante tipo ciclopentadienila compreende ciclopentadienila ou ligantes isolobais para ciclopentadienila e versões substituídas dos mesmos. Exemplos representativos, porém não exclusivos, de ligantes isolobais para ciclopentadienila incluem ciclopentafenantrenila, indenila, benzindenila, fluorenila, octa-hidrofluorenila, ciclooctatetraenila, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenila, 3,4-benzofluorenila, 9-fenilfluorenila, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenila, 7H-dibenzofluorenila, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenila, tiofenofluorenila, versões hidrogenadas dos mesmos (por exemplo, 4,5,6,7-tetra-hidroindenila, ou "H₄Ind") e versões substituídas dos mesmos. Em uma modalidade, o hafnoceno é um hafnoceno de bis-ciclopentadienila não em ponte e versões substituídas do mesmo. Em outra modalidade, o hafnoceno exclui hafnocenos de bis-ciclopentadienila em ponte não-substituídos e hafnocenos não em ponte, e hafnocenos de bis-indenila em ponte não-substituídos e não em ponte, "não-substituído" significa que existe apenas grupos hidreto ligados aos anéis e nenhum outro grupo.

[046] Preferivelmente, o hafnoceno útil na presente invenção pode ser representado pela Fórmula (onde "Hf" é háfnio):



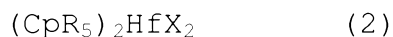
em que n é 1 ou 2, q é 1, 2 ou 3, cada Cp é independentemente um ligante de ciclopentadienila ou um ligante isolobal para ciclopentadienila ou uma versão substituída do mesmo ligado ao háfnio; e X é selecionado do grupo que consiste em hidreto, haletos, C_1 a C_{10} alquilas e C_2 a C_{12} alquenilas; e em que quando n é 2, cada Cp pode ser ligado um ao outro através de um grupo ponte A selecionado do grupo consistindo em C_1 a C_5 alquilenos, oxigênio, alquilamina, silil-hidrocarbonetos, e siloxil-hidrocarbonetos. Um exemplo de C_1 a C_5 alquilenos inclui grupos em ponte de etileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$); um exemplo de um grupo ponte alquilamina inclui metilamida ($-(\text{CH}_3)\text{N}-$); um exemplo de um grupo ponte silil-hidrocarboneto inclui dimetilsilila ($-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-$); e um exemplo de um grupo ponte siloxil-hidrocarboneto inclui ($-\text{O}- (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-$).

[047] Em uma modalidade do hafnoceno representado na Fórmula (1), n é 2 e q é 1 ou 2.

[048] Como usado aqui, o termo "substituído" significa que os grupos referenciados possuem pelo menos uma porção no lugar de um ou mais hidrogênios em qualquer posição, as porções selecionadas de tais grupos como radicais halogênio (especialmente, F, Cl, Br), grupos hidroxila, grupos carbonila, grupos carboxilas, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcóxi, grupos fenila, grupos naftila, grupos C_1 a C_{10} alquila, grupos C_2 a C_{10} alquenila, e combinações dos mesmos. Exemplos de alquilas e arilas substituídas incluem, porém não estão limitados a, radicais acila, radicais alquilamino, radicais alcóxi, radicais arilóxi, radicais alquiltio, radicais dialquilamino, radicais alcoxicarbonila, radicais ariloxicarbonila, radicais carbamoíla, radicais alquila- e dialquila- carbamoíla, radicais acilóxi, radicais acilamino,

radicais arilamino, e combinações dos mesmos.

[049] Em outra classe de modalidades, o hafnoceno útil na presente invenção pode ser representado pela Fórmula:



em que cada Cp é um ligante de ciclopentadienila e cada qual é ligado ao háfnio; cada R é independentemente selecionado de hidretos e C₁ a C₁₀ alquilas, mais preferivelmente hidretos e C₁ a C₅ alquilas; e X é selecionado do grupo que consiste em hidreto, haleto, C₁ a C₁₀ alquilas e C₂ a C₁₂ alquenilas, e mais preferivelmente X é selecionado do grupo que consiste em haletos, C₂ a C₆ alquilenos e C₁ a C₆ alquilas, e mais preferivelmente X é selecionado do grupo que consiste em cloreto, fluoreto, C₁ a C₅ alquilas e C₂ a C₆ alquilenos. Em uma modalidade, o hafnoceno é representado pela Fórmula (2) acima, em que pelo menos um grupo R é uma alquila como definido acima, preferivelmente uma C₁ a C₅ alquila, e os outros são hidretos. Em outra modalidade, cada Cp é independentemente substituída com de um, dois, três grupos selecionados do grupo consistindo em metila, etila, propila, butila, e isômeros dos mesmos.

[050] Em certas modalidades, o processo de polimerização pode ser realizado de modo que a composição catalisadora seja heterogênea e a composição catalisadora compreende pelo menos um material de suporte. O material de suporte pode ser qualquer material conhecido na técnica para suportar composições de catalisador, tal como um óxido inorgânico, preferivelmente sílica, alumina, sílica-alumina, cloreto de magnésio, grafite, magnesita, titânia, zircônia, e montmorilonita, qualquer um dos quais pode ser quimicamente/fisicamente modificado tal como por processos de

fluoração, calcinação, ou outros processos conhecidos na técnica.

[051] Em uma modalidade, o material de suporte pode ser um material de sílica tendo um tamanho de partícula médio como determinado por análise Malvern de 0,1 a 100 μm , mais preferivelmente 10 a 50 μm .

[052] Em uma classe de modalidades, a composição catalisadora pode compreender pelo menos um ativador. Tais ativadores são bem conhecidos na técnica e incluem, porém não estão limitados aos ácidos de Lewis tais como óxidos de poli(hidrocarbílalumínio cíclicos ou oligoméricos e os assim chamados ativadores de não coordenação ("NCA").

[053] Pelo menos um ativador pode também compreender um alumoxano (por exemplo, metilalumoxano "MAO") e alumoxano modificado (por exemplo, "MMAO" ou "TIBAO"). Os ativadores são amplamente usados e conhecidos na técnica e podem ser adequados para ativar o catalisador para a polimerização de olefina.

[054] Em uma modalidade preferida, o ativador é um alumoxano, e mais preferivelmente metalumoxano tal como descrito por J.B.P. Soares e A.E. Hamielec em (2) POLIMER REACTION ENGINEERING 131-200 (1995). O alumoxano pode ser cossuportado no material de suporte, opcionalmente, em uma taxa molar de alumínio para háfnio (Al:Hf) variando de 50:1 a 200:1, ou 80:1 a 120:1.

Processo de Polimerização

[055] O "reator de polimerização" pode ser qualquer tipo de reator conhecido na técnica que é útil na produção de poliolefinas. Um exemplo de tal reator é um reator de fase de gás contínuo, mais particularmente, um reator de fase de gás

de leito fluidizado contínuo.

[056] Tais reatores, por exemplo, são geralmente capazes de ser operados em uma pressão total de menos do que 10,000 kPa, preferivelmente menos do que 8,000 kPa, e ainda mais preferivelmente menos do que 6,000 kPa, e ainda mais preferivelmente menos do que 4,000 kPa, e mais preferivelmente menos do que 3,000 kPa.

[057] Em uma classe de modalidades, o reator é um reator "contínuo", significando que os monômeros e a composição catalisadora são continuamente ou regularmente alimentados no reator enquanto o produto polímero, por exemplo, polietileno é continuamente ou regularmente extraído do reator. Tais reatores de polimerização incluem os assim chamados reatores de "suspensão", reatores de "solução", e reatores de "fase de gás de leito fluidizado". Tais reatores são delineados por A.E. Hamielec e J.B.P. Soares in *Polimerization Reaction Engineering-Metaloceno Catalysts*, 21 PROG. POLIM. SCI. 651-706 (1996).

[058] Em uma classe especial de modalidades, o reator de polimerização útil na invenção é um reator de fase de gás de leito fluidizado contínuo compreendendo a corrente de alimentação ou "gás de ciclo" compreendendo o etileno e um comonômero, por exemplo, hexeno, buteno, octeno, e/ou misturas dos mesmos, ambos os quais são continuamente fluídos através do reator de polimerização por qualquer meio adequado. Tais reatores são bem conhecidos na técnica e descritos em maiores detalhes nas Patentes dos Estados Unidos nºs: 5.352.749, 5.462.999, e WO 03/044061. A quantidade de comonômero pode ser expressa como uma taxa molar relativa à quantidade de etileno no reator. Preferivelmente, a corrente

de alimentação ou "gás de ciclo" é fornecida para auxiliar o reator na sustentação de um fluxo contínuo de etileno e comonômero.

[059] Em modalidades utilizando o reator de fase de gás de leito fluidizado, uma corrente de monômero é passada para uma seção de polimerização. Como uma ilustração da seção de polimerização, pode incluir um reator em comunicação de fluído com um ou mais tanques de descarga, tanques de compensação, tanques de expurgo, e compressores de reciclo. Em uma ou mais modalidades, o reator inclui uma zona de reação em comunicação de fluído com uma zona de redução de velocidade. A zona de reação inclui um leito de partículas polímeras de desenvolvimento, partículas polímeras formadas e partículas de composição catalisadora fluidizadas pelo fluxo contínuo de componentes gasosos de polimerizáveis e modificáveis de preparação de alimentação e fluído de reciclo através da zona de reação. Preferivelmente, a preparação de alimentação inclui monômero polimerizável, mais preferivelmente etileno e pelo menos uma outra α -olefina, e pode também incluir "agentes de condensação" como é conhecido na técnica e descrito nas, por exemplo, Patentes dos Estados Unidos n^os: 4.543.399, 5.405.922, e 5.462.999.

[060] O leito fluidizado tem a aparência geral de uma massa densa de partículas que se movem individualmente, preferivelmente partículas de polietileno, como criado pela percolação de gás através do leito. A queda de pressão através do leito pode ser igual a ou ligeiramente maior do que o peso do leito dividido pela área de corte transversal. Desse modo, ela é dependente da geometria do reator. Para manter um leito fluidizado viável na zona de reação, a

velocidade do gás superficial através do leito deve exceder o fluxo mínimo requerido para a fluidização. Preferivelmente, a velocidade de gás superficial pode ser de pelo menos duas vezes a velocidade de fluxo mínima.

[061] Em geral, a altura para a relação de diâmetro da zona de reação pode variar na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 5:1. A faixa, evidente, pode variar em relações maiores ou menores e depende da capacidade de produção desejada. A área de corte transversal da zona de redução de velocidade está tipicamente na faixa de cerca de 2 a cerca de 3 multiplicada pela área de corte transversal da zona de reação.

[062] A zona de redução de velocidade tem um diâmetro interior maior do que a zona de reação, e pode ser conicamente afilado na forma. Como o nome sugere, a zona de redução de velocidade diminui a velocidade do gás devido à área de corte transversal aumentada. Esta redução na velocidade de gás reduz as partículas carregadas no leito, reduzindo a quantidade de partículas carregadas que fluem do reator. Tal gás existente na cabeça do reator é a corrente de gás de reciclo.

[063] A corrente de reciclo é compressa em um compressor e em seguida passada através da zona de permuta de calor onde o calor é removido antes de ela ser retornada ao leito. A zona de permuta por aquecimento é tipicamente um permutador de calor que pode ser do tipo horizontal ou vertical. Se desejado, diversos permutadores de calor podem ser empregados para diminuir a temperatura da corrente de gás de ciclo em estágios. É também possível localizar o compressor a jusante do permutador de calor ou em um ponto intermediário entre os diversos permutadores de calor. Após resfriamento a corrente

de reciclo é retornada ao reator através de um tubo de entrada de reciclo. A corrente de reciclo resfriada absorve o calor da reação gerado pela reação de polimerização.

[064] Tipicamente, a corrente de reciclo é retornada ao reator e ao leito fluidizado através de uma placa distribuidora de gás. Um defletor de gás está preferivelmente na entrada para o reator para impedir as partículas polímeras de se fixarem e aglomerarem-se em uma massa sólida e impedir o acúmulo de líquido na base do reator bem como facilitar fáceis transmissões entre processos que contêm líquido na corrente de gás de ciclo e aqueles que não e vice-versa. Um defletor ilustrativo para este propósito é descrito nas, por exemplo, Patentes dos Estados Unidos n^os: 4.933.149 e 6.627.713.

[065] A composição ou sistema catalisador usado no leito fluidizado é preferivelmente armazenado para serviço em um reservatório sob uma manta de um gás que é inerte (ou não reage durante o processo de polimerização) ao material armazenado, tal como nitrogênio ou argônio. A composição catalisadora pode ser adicionada ao sistema de reação, ou reator, em qualquer ponto e por qualquer meio adequado, e é preferivelmente adicionada ao sistema de reação diretamente no leito fluidizado ou a jusante do último permutador de calor (o permutador mais distante a jusante com relação ao fluxo) no tubo de reciclo, em cujo caso o ativador é alimentado no leito ou tubo de reciclo de um distribuidor. A composição catalisadora é injetada no leito em um ponto acima da placa distribuidora. Preferivelmente, a composição catalisadora é injetada em um ponto no leito onde boa mistura com partículas polímeras ocorre. A injeção da composição

catalisadora em um ponto acima da placa de distribuição fornece operação satisfatória de um reator de polimerização de leito fluidizado.

[066] Os monômeros podem ser introduzidos na zona de polimerização de várias maneiras incluindo injeção direta através de um bico no leito ou tubo de gás de ciclo. Os monômeros podem também ser vaporizados no topo do leito através de um bico posicionado acima do leito, que pode auxiliar na eliminação de alguma propagação de minérios finos pela corrente de gás de ciclo.

[067] O fluido de preparação pode ser alimentado através um tubo separado ao reator. A composição da corrente de preparação é determinada por um analisador de gás. O analisador de gás determina a composição da corrente de reciclo e a composição da corrente de preparação é ajustada adequadamente para manter uma composição em estado gasoso essencialmente fixo na zona de reação. O analisador de gás pode ser um analisador de gás convencional que determina a composição de corrente de reciclo para manter as relações de componentes de corrente de alimentação. Tal equipamento é comercialmente disponível de uma ampla variedade de fontes. O analisador de gás é tipicamente posicionado para receber gás de um ponto de amostragem localizado entre a zona de redução de velocidade e permutador de calor.

[068] A taxa de produção de poliolefina pode ser convenientemente controlada ajustando-se a taxa de injeção de composição catalisadora, injeção ativadora, ou ambos. Visto que qualquer mudança na taxa de injeção de composição catalisadora mudará a taxa de reação e desse modo a taxa em que o calor é gerado no leito, a temperatura da corrente de

reciclo que entra no reator é ajustada para acomodar qualquer mudança na taxa de geração de calor. Isto garante a manutenção de uma temperatura essencialmente constante no leito. A instrumentação completa tanto do leito fluidizado quanto do sistema de resfriamento da corrente de reciclo é, evidente, útil para detectar qualquer mudança de temperatura no leito a fim de permitir o operador ou um sistema de controle automático convencional fazer um ajuste adequado na temperatura da corrente de reciclo.

[069] Sob uma determinada série de condições de operação, o leito fluidizado é mantido em altura essencialmente constante por remoção de uma porção do leito como a taxa de formação do produto polímero particulado. Visto que a taxa de geração de calor está diretamente relacionada com a taxa de formação de produto, uma avaliação do aumento de temperatura do fluido através do reator (a diferença entre a temperatura de fluido de entrada e temperatura de fluido de saída) é indicativa da taxa de formação de polímero particulado em uma velocidade de fluido constante se nenhum ou líquido vaporizável insignificante estiver presente no fluido de saída.

[070] Sob descarga de produto polímero particulado de reator, é desejável e preferível separar do produto e retornar o fluido ao tubo de reciclo. Existem numerosas maneiras conhecidas na técnica de realizar esta separação. Sistemas de descarga de produto que podem ser alternativamente empregados são descritos e reivindicados na Patente dos Estados Unidos n°. 4.621.952. Um tal sistema tipicamente emprego pelo menos um par (paralelo) de tanques compreendendo um tanque de sedimentação e um tanque de

transferência disposto em séries e tendo a fase de gás separada retornada do topo do tanque de sedimentação em um ponto no reator perto do topo do leito fluidizado.

[071] A fim de manter uma operabilidade de reator e produtividade catalisadora adequada, é preferível que a temperatura do reator do leito fluidizado na modalidade de reator de fase de gás fluidizado aqui varia de 70°C ou 75°C ou 80°C a 90°C ou 95°C ou 100°C ou 110°C, em que uma faixa de temperatura desejável compreende qualquer limite de temperatura superior combinado com qualquer limite de temperatura inferior descrito aqui. Além de usar a temperatura do reator como um meio de manter a operabilidade de reator e produtividade de catalisador, a presente invenção fornece um método de usar a temperatura do reator, entre outras variáveis, alterar a distribuição de composição da poliolefina.

[072] Em uma classe de modalidade, a fim de manter uma produtividade catalisadora adequada na presente invenção, é preferível que o etileno esteja presente no reator em uma pressão parcial em ou maior do que 690 kPa (100 psia), ou 830 kPa (120 psia), ou 1300 kPa (190 psia), ou 1380 kPa (200 psia), ou 1450 kPa (210 psia), ou 1515 kPa (220 psia); e menor do que 10,000 kPa em uma modalidade preferida. Além de usar a pressão parcial de etileno como um meio de manter a produtividade catalisadora, a presente invenção fornece um método de usar a pressão parcial de etileno, entre outras variáveis, alterar a distribuição de composição da poliolefina.

[073] Em certas modalidades, o processo da invenção é caracterizado pelo fato de que quando a pressão parcial de

etileno é mudada em pelo menos 50 kPa ou a temperatura do reator é mudada em pelo menos 1°C ou ambas, a distribuição de composição do polietileno produzido muda. Esta mudança na distribuição de composição pode ser caracterizada por um ou mais dos seguintes:

- a) a distribuição de composição muda de modo que o valor $T_{75}-T_{25}$ mude em pelo menos 5°C ou o T_{90} mude em pelo menos 5°C;
- b) a área sob o pico de temperatura elevada em um experimento TREF ou CRYSTAF aumenta o diminui em pelo menos 5%;
- c) a fração de cadeias polímeras não-cristalizantes muda em pelo menos 5%, em que a fração de cadeias polímeras não-cristalizantes é indicada por um aumento gradativo no traço abaixo de 30°C em um experimento CRYSTAF;
- d) um decréscimo de um pico em um experimento TREF ou CRYSTAF de um polietileno tendo uma distribuição de composição bimodal de modo que uma distribuição de composição unimodal resulte; e
- e) o aparecimento de um pico adicional em um experimento TREF ou CRYSTAF de um polietileno tendo uma distribuição de composição unimodal de modo que uma distribuição de composição bimodal resulte.

[074] A taxa molar de copolímero para etileno pode ser usada para controlar a densidade do copolímero de alfa-olefina de etileno resultante, onde relações molares superiores de copolímero para etileno produzem polietilenos de baixa densidade. O produto de polietileno final pode compreender de 0 a 15 ou 20 % em peso de unidades derivadas de comonômero. Preferivelmente, etileno é copolimerizado com

α -olefinas contendo de 3 a 12 átomos de carbono em uma modalidade, e de 4 a 10 átomos de carbono ainda em outra modalidade, e de 4 a 8 átomos de carbono em uma modalidade preferível. Em diversas modalidades, etileno é copolimerizado com 1-buteno ou 1-hexeno.

[075] O comonômero é presente em qualquer nível que obterá a incorporação percentual de peso desejada do comonômero no polietileno acabado, e desse modo uma densidade desejada. A taxa molar de comonômero para etileno como descrito aqui, é a relação da concentração de gás de moles de comonômero no gás de ciclo para a concentração de gás de moles de etileno no gás de ciclo. Em uma modalidade, o comonômero está presente com etileno no gás de ciclo em uma faixa de relação de mole de 0,0001 (comonômero:etileno) a 0,20 ou 0,10, e de 0,001 a 0,1 em outra modalidade, e de 0,001 a 0,050 ainda em outra modalidade, e de 0,002 a 0,030 ainda em outra modalidade, em que uma mudança desejável pode compreender qualquer combinação de qualquer limite superior com qualquer limite inferior como descrito aqui. Além de fornecer um meio de controlar propriedades básicas da poliolefina produzida tal como I_{21} e/ou I_2 e densidade volumétrica, a presente invenção fornece um método de usar a relação de comonômero para etileno, entre outras variáveis, alterar a distribuição de composição da poliolefina.

[076] Gás de hidrogênio pode também ser adicionado ao reator de polimerização para obter um índice de fusão desejado, tal como I_2 ou I_{21} . Em uma modalidade, a relação de hidrogênio para monômero de etileno total (ppm H_2 : % em mol de C_2) na corrente de gás circulante é em uma faixa de 0 a 60:1 em uma modalidade, e de 0,10:1 (0.10) a 50:1 (50) em

outra modalidade, e de 0,12 a 40 ainda em outra modalidade, e de 0,15 a 35 ainda em outra modalidade, em que uma mudança desejável pode compreender qualquer combinação de qualquer limite de relação de mol superior com qualquer limite de relação de mol inferior descrito aqui. Além de fornecer um meio de controlar propriedades básicas da poliolefina produzida tal como I_{21} e/ou I_2 e densidade volumétrica, a presente invenção fornece um método de usar a relação de hidrogênio para etileno, entre outras variáveis, alterar a distribuição de composição da poliolefina.

[077] Em certas modalidades, o processo da invenção é caracterizado pelo fato de que quando a relação de hidrogênio para etileno no reator ou a relação de comonômero para etileno no reator ou ambas é mudada em pelo menos 5%, a distribuição de composição do polietileno produzido muda. Esta mudança na distribuição de composição pode ser caracterizada por um ou mais dos seguintes:

- a) a distribuição de composição muda de modo que o valor $T_{75}-T_{25}$ mude em pelo menos 5°C ou o valor T_{90} mude em pelo menos 5°C;
- b) a área sob o pico de temperatura elevada em um experimento TREF ou CRYSTAF aumenta o diminui em pelo menos 5%;
- c) a fração de cadeias polímeras não-cristalizantes muda em pelo menos 5%, em que a fração de cadeias polímeras não-cristalizantes é indicada por um aumento gradativo no traço abaixo de 30°C em um experimento CRYSTAF;
- d) um decréscimo de um pico em um experimento TREF ou CRYSTAF de um polietileno tendo uma distribuição de composição bimodal de modo que uma distribuição de composição

unimodal resulte; e

e) o aparecimento de um pico adicional em um experimento TREF ou CRYSTAF de um polietileno tendo uma distribuição de composição unimodal de modo que uma distribuição de composição bimodal resulte;

Polímero

[078] A presente invenção é adequada para formar uma ampla faixa de copolímeros de polietileno. Em uma modalidade, o polietileno produzido do processo da invenção tem a o índice de fusão (I_2 como avaliado de acordo com ASTM-D-1238-E 190°C /2,16 kg) de 0,01 a 200 dg/min. Ademais, o polietileno pode ter um valor I_{21}/I_2 (I_{21} como avaliado por ASTM-D-1238-F, 190°C/21,6 kg) de 10 a 100 em uma modalidade, e de 10 a 50 ainda em outra modalidade, e de 12 a 40 ainda em outra modalidade, e de 15 a 35 ainda em outra modalidade.

[079] A densidade dos polietilenos descrita aqui pode variar de 0,910 a 0,975 g/cm³ preferivelmente de 0,910 a 0,965 g/cm³ mais preferivelmente de 0,910 a 0,960 g/cm³ como avaliado de ASTM D 792.

[080] O polietileno preferivelmente pode ter uma distribuição de peso molecular de 2 a 15 em uma modalidade, e de 2 a 10 em outra modalidade, e de 2,5 a 8 ainda em outra modalidade, e de 2,5 a 5 ainda em outra modalidade, em que uma mudança desejável pode compreender qualquer combinação de qualquer limite superior com qualquer limite inferior descrito aqui.

[081] O polietileno pode ter um valor extraível de hexano (como avaliado por 21 CFR 177.1520(d)(3)(i)) de menos do que 2% em uma modalidade, e menor do que 1% em outras modalidades.

[082] Em certas modalidades, o polietileno não tem substancialmente nenhum teor de cromo, zircônio, vanádio ou titânio, que é apenas quantidades que seriam apenas consideradas por aqueles versados na técnica quantidades de traço destes metais, tal como, por exemplo, menores do que 0,01 ppm. Em outras modalidades, o polietileno compreende de 0,001 a 4 ppm de háfnio, e mais preferivelmente entre 0,001 e 3 ppm de háfnio. O teor de metais pode ser determinado por Análise de fluorescência de raio X (XRF) ou Espectrometria de Emissão Atômica de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES), como é conhecido na técnica.

[083] O polietileno pode ser formado em qualquer artigo útil de fabricação por qualquer meio adequado. Os polietilenos da invenção são bem adaptados para películas feitas pelos processos de extrusão de película por fusão ou sopro. Os polietilenos da invenção são particularmente bem adaptados para serem formados em um artigo por um processo de moldagem por injeção e moldagem rotacional. Tais processos são bem conhecidos na técnica. Artigos moldados rotacionais incluem recipientes grandes para o transporte de líquidos, tambores, tanques agrícolas e partes grandes tais como canoas brinquedos grandes de parque de diversão. Artigos moldados por injeção típicos incluem utensílios domésticos, recipientes de parede fina, e tampas para recipientes.

[084] Os inventores contemplam que o polietileno da presente invenção pode ser misturado com outros polímeros e/ou aditivos para formar composições que podem ser usadas nos artigos de fabricação. As misturas podem ser formadas em tais artigos de fabricação por processos de extrusão de película por fusão, extrusão de película por sopro, moldagem

rotacional ou moldagem por injeção.

[085] Em uma classe de modalidades e em um aspecto da invenção, para polimerizar o etileno e uma ou mais alfa-olefinas com um sistema catalisador em um reator de polimerização, em que a distribuição de composição pode ser alterada mudando um ou mais dos seguintes: a taxa molar de comonômero para etileno, a taxa molar de hidrogênio para etileno ou a pressão parcial de etileno e a temperatura do reator. Preferivelmente, o reator de polimerização é um reator de fase de gás contínua individual operando em pressão menor do que 10,000 kPa e o sistema catalisador compreende um catalisador de metalloceno individual tal como descrito aqui. Preferivelmente, o sistema de metalloceno individual, um hafnoceno.

EXEMPLOS

[086] Deve-se entender que enquanto a invenção foi descrita em conjunção com as modalidades específicas da mesma, a descrição anterior destina-se a ilustrar e não limitar o escopo da invenção. Outros aspectos, vantagens e modificações serão evidentes para aqueles versados na técnica ao qual a invenção pertence.

[087] Portanto, os seguintes exemplos são mencionados a fim de prover àqueles versados na técnica com uma divulgação e descrição de como fazer e usar os compostos da invenção, e não se destinam a limitar o escopo do qual os inventores consideram como sua invenção.

Exemplos 1 - 8

[088] Copolímeros de etileno/1-hexeno foram produzidos de acordo com o seguinte procedimento. A composição catalisadora compreendeu um dicloreto de bis(n-

propilciclopentadienil)háfnio suportado por sílica com metalumoxano, a relação de Al:Hf sendo de cerca de 80:1 a 130:1. Métodos de preparação da composição catalisadora são descritos, por exemplo, na Patente dos Estados Unidos nº: 6,242,545. A composição catalisadora foi injetada seca em reator de polimerização de fase de gás de leito fluidizado. Mais particularmente, a polimerização foi conduzida em um reator de leito fluidizado de fase de gás de 152,4 mm de diâmetro operando em aproximadamente 2068 kPa de pressão total. O peso do leito de foi aproximadamente 2 kg. O gás fluidizante foi passado através do leito em uma velocidade de aproximadamente 0,6 m por segundo. O gás fluidizante existente no leito entrou em uma zona de desengrenagem de resina na porção superior do reator. O gás fluidizante então entrou em uma alça de reciclo e passou através de um compressor de gás de ciclo e permutador de calor resfriado por água. A temperatura de água lateral da cápsula foi ajustada para manter a temperatura do reator como especificado nas tabelas 1 e 2. Etileno, hidrogênio, 1-hexeno e nitrogênio foram alimentados para a alça gás de ciclo exatamente a jusante do compressor em quantidades suficientes para manter as concentrações de gás desejadas como especificado nas tabelas 1 e 2. As concentrações de gás foram avaliadas por um analisador de fração de vapor em linha. O produto (partículas de polietileno) foi removido do reator em um modo intermitente em um vaso de purga antes de ser transferido em um compartimento de produto. O catalisador residual e o ativador na resina foram desativados no tambor do produto com uma purga de nitrogênio úmida. O catalisador foi alimentado para o leito do reator através de um tubo de

injeção de aço inoxidável em uma quantidade suficiente para manter a taxa de polimerização do produto desejado. "Taxa de fluxo de C_6/C_2 ("FR")" é a relação dos lbs de comonômero de alimentação de 1-hexeno para as libras de alimentação de etileno para o reator, visto que a relação de C_6/C_2 é a relação da concentração de gás de moles de 1-hexeno no gás de ciclo para a concentração de gás de moles de etileno no gás de ciclo. A relação de C_6/C_2 é obtida de um analisador de fração de vapor de gás de ciclo, visto que a Taxa de fluxo de C_6/C_2 aproxima-se de alguma avaliação do fluxo de massa. O gás de ciclo é o gás no reator, e é avaliado de uma torneira de alça de recirculação em torno do reator. As relações reportadas nas seguintes tabelas (Tabelas 1-3) são das concentrações de gás no reator. As amostras são tiradas a cada 9 minutos, e desse modo as relações de C_6/C_2 reportadas são médias tiradas. As tabelas 1 e 2 sumarizam as respectivas concentrações de gás e variáveis do reator, bem como as densidades e índices de fusão dos polímeros produzidos.

Exemplos 9 - 13

[089] Os copolímeros de etileno/1-hexeno foram produzidos em um reator de leito fluidizado de fase de gás contínuo similar àqueles usados nos exemplos 1-8, exceto o diâmetro que é de 355,6 mm (14 polegadas), com variação de temperatura de reator e pressão parcial de etileno. A composição catalisadora compreendeu dicloreto de bis(n-propilciclopentadienil)háfnio suportado por sílica com metalumoxano, a relação de Al:Hf sendo de cerca de 80:1 a 130:1. A tabela 3 sumaria as respectivas concentrações de gás e variáveis do reator bem como a densidade e o índice de fusão dos polímeros produzidos.

[090] A tabela 1 está direcionada às polimerizações de fase de gás de etileno e 1-hexeno com o catalisador de dicloreto de bis-(n-propilciclopentadienil) háfnio onde as quantidades de comonômero e hidrogênio são variadas no reator enquanto mantendo uma faixa de densidade de cerca de 0,922 g/cm³ a cerca de 0,926 g/cm³. O índice de fusão foi avaliado de acordo com ASTM-D-1238-E (190°C, 2.16 kg peso). A densidade foi avaliada de acordo com ASTM D 792. T₉₀, T₇₅ e T₂₅ foram avaliados como descrito aqui.

Tabela 1

Exemplo	-001	-002	-003	-004
Dados de processo				
Taxa molar de H ₂ /C ₂	8,7 E-4	4,6 E-4	4,6 E-4	0,14 E-4
Taxa molar de C ₆ /C ₂	0,013	0,011	0,009	0,005
Pressão parcial de C ₂ MPa (psi)	0,896 (130)	0,896 (130)	0,896 (130)	0,896 (130)
Pressão de RX MPa manométricos (psig)	2,068 (300)	2,068 (300)	2,068 (300)	2,068 (300)
Conc. de H ₂ , mol ppm	296	162	162	49
Fluxo de H ₂ / sccm	8,3	4,66	5,8	0
Conc. de C ₆ (% em mol)	0,44	0,37	0,31	0,17
Con. de C ₂ (% em mol)	33,9	34,9	35	35,1
Taxa de fluxo de C ₆ /C ₂	0,071	0,059	0,047	0,022
Fluxo de C ₂ (g/h)	390	478	551	551
Temperatura do Reator (°C)	79,5	79,5	79,5	79,5
Produção g (polímero)/h	337	404	469	431
Tempo de Residência (h)	5,6	4,7	4,1	4,4
Velocidade média (ft/s)	1,55	1,58	1,57	1,58
Propriedades de Resina				
T ₉₀	94,2	95,2	96	97,5
T ₇₅ -T ₂₅	15,1	11,8	9,1	2,2
O índice de fusão (dg/minuto)	10,7	1,4	1,8	0,15
Densidade (g/cm ³)	0,9237	0,9219	0,9255	0,9244

[091] Os polímeros descritos nos exemplos 1-4 têm densidades similares dentre cerca de 0,922 g/cm³ e cerca de 0,926 g/cm³, porém distribuições de composição diferentes. As distribuições de composição mudadas como um resultado da variação das relações de comonômero/etileno e hidrogênio/etileno em pressão e temperatura de reator constantes. A tabela 1 sumaria as respectivas concentrações de gás e variáveis do reator bem como a densidade e o índice de fusão dos polímeros produzidos de exemplos 1-4. O valor $T_{75} - T_{25}$ indica uma mudança na distribuição da composição.

[092] O efeito das relações de comonômero/etileno e hidrogênio/etileno sobre a distribuição da composição é demonstrado na figura 1. Como mostrado, quando a relação de comonômero/etileno aumenta, a distribuição de composição amplia-se. Visto que um aumento na relação de comonômero/etileno tipicamente reduziria densidade, hidrogênio foi adicionado ao reator para compensar o efeito o efeito de redução da concentração de comonômero aumentada. A ampliação da composição distribuída é também indicada por um aumento no valor de $T_{75} - T_{25}$ com aumento da concentração de comonômero.

[093] Os exemplos 2 e 3 demonstram como as mudanças na relação de comonômero/etileno afetam a amplitude da distribuição de composição bem como a modalidade da distribuição de composição nos polímeros resultantes. Um aumento na relação de comonômero/etileno em uma concentração de hidrogênio constante pode ser usado para ampliar a distribuição de composição. As curvas TREF são mostradas na figura 1.

[094] Os exemplos 2 e 3 também demonstram que um aumento

na relação de comonômero/etileno em concentração de hidrogênio constante pode ser usado para mudar uma distribuição de composição monomodal para uma distribuição de composição bimodal. As distribuições de composição (curvas TREF) são mostradas na figura 1.

[095] A tabela 2 está direcionada às polimerizações de fase de gás de etileno e 1-hexeno com o catalisador de dicloreto de bis-(n-propilciclopentadienil)háfênio onde as quantidades de comonômero e hidrogênio no reator são variadas enquanto mantendo uma densidade de cerca de 0,914 g/cm³ a cerca de 0,917 g/cm³. O índice de fusão foi avaliado de acordo com ASTM-D-1238-E (190°C, 2,16 kg de peso). A densidade foi avaliada de acordo com ASTM D 792. T₉₀, T₇₅ e T₂₅ foram avaliados como descrito aqui.

Tabela 2

Exemplo	-005	-006	-007	-008
Dados de processo				
Taxa molar de H ₂ /C ₂	1,7 E-4	5,3 E-4	13,3 E-4	33,1 E-4
Taxa molar de C ₆ /C ₂	0,012	0,013	0,016	0,015
Pressão parcial de C ₂ (Kg/cm ²)	9,13	9,13	9,13	9,13
Pressão de RX MPa manométricos (psig)	2,068 (300)	2,068 (300)	2,068 (300)	2,068 (300)
Temperatura do Reator (°C)	75	75	80	80
Conc. de H ₂ , mol ppm	59	184	465	1161
Fluxo de H ₂ / sccm	0	5,18	14,6	36,99
Conc. de C ₆ (% em mol)	0,42	0,47	0,56	0,52
Conc. de C ₂ (% em mol)	35	35	35	35
Taxa de fluxo de C ₆ /C ₂	0,073	0,089	0,131	0,14
Fluxo de C ₂ (g/hr)	614	511	536	545
Produção g (polímero)/h	487	431	460	47 5
Tempo de Residência (hr)	3,9	4,3	4,1	4
Velocidade Média (ft/s)	1,6	1,6	1,59	1,57
Propriedades da Resina				
T ₉₀	95,4	94,7	88,4	81,5
T ₇₅ -T ₂₅	11	22,5	18,9	19,9
% de densidade elevada	50,6	35,9	9,3	3,8
Índice de fusão (dg/min)	0,077	1,08	9,4	158
Densidade (g/cm ³)	0,9144	0,9172	0,9155	0,9164

[096] Os polímeros descritos nos exemplos 5-8 têm densidades similares dentre cerca de 0,914 g/cm³ e cerca de 0,917 g/cm³, porém distribuições de composição diferentes. As distribuições de composição mudadas como um resultado da variação de relações de comonômero/etileno e hidrogênio/etileno em pressão de reator constante. As tabelas 2 sumarizam as respectivas concentrações de gás e variáveis do reator bem como a densidade e o índice de fusão dos polímeros produzidos dos exemplos 5-8.

[097] O efeito das relações de comonômero/etileno e hidrogênio/etileno sobre uma composição distribuída é demonstrado na figura 2. Como mostrado, quando a relação de hidrogênio/etileno aumenta, a distribuição de composição amplia-se e as quantidades relativas dos picos de baixa e alta temperatura mudam. Esta mudança é caracterizada pelo fato de que o pico de baixa temperatura na curva TREF aumenta ao contrário do pico de temperatura elevada e também por um decréscimo em % de densidade elevada.

[098] A tabela 3 está direcionada às polimerizações de fase de gás de etileno e 1-hexeno com o catalisador de dicloreto bis-(n-propilciclopentadienil)háfênio onde a pressão parcial de etileno e a temperatura do reator são variadas enquanto mantendo uma relação constante de C₆/C₂ e uma concentração de hidrogênio constante no reator. O índice de fusão foi avaliado de acordo com ASTM-D-1238-E (190°C, 2,16 kg peso). A densidade foi avaliada de acordo com ASTM D 792.

Tabela 3

Exemplo	9	10	11	12	13
Dados de processo:					
Temperatura do Reator (°C)	85	75	75	90	90
Pressão do Reator (kg/cm ²)	24,60	24,60	24,60	24,60	24,60
C2PP MPa (psi)	1,51 (220)	1,24 (180)	1,65 (240)	1,65 (240)	1,24 (180)
Velocidade do gás de reciclo (ft./segundo)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Taxa molar de H ₂ /C ₂	6,5E-4	6,5E-4	6,5E-4	6,5E-5	6,5E-4
Taxa molar de C ₆ /C ₂	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017
Tempo de Residência (hora)	2,9	2,7	3,1	3,5	3,0
Peso de Leito (lbs.)	110	110	110	110	110
Produtividade (g de polímero/g de catalisador)	3624	3728	4200	3099	2628
Propriedades de Resina:					
Índice de fusão (dg/minuto)	0,65	0,70	0,90	0,35	0,32
Densidade (g/cc)	0,917	0,916	0,923	0,915	0,910
% de densidade elevada	60,0	53,3	67,0	57,5	35,0
% de não-cristalização	2,6	14,3	11,1	1,4	0,8

[099] Os polímeros descritos nos exemplos 9-13 foram produzidos com variação de pressões parciais de etileno e temperaturas de reator enquanto mantendo relações de C_6/C_2 constantes e concentrações de hidrogênio constantes.

[100] A figura 3 mostra as curvas de CRYSTAF dos exemplos 12 e 13 para demonstrar o efeito da pressão parcial de etileno sobre a distribuição de composição: o exemplo 12 foi produzido com pressão parcial de etileno mais elevada (16,87 kg/cm²). Isto exhibe um pico de temperatura elevada relativamente forte comparado ao pico de baixa temperatura. O exemplo 13 foi produzido em pressão parcial de etileno inferior de 12,65 kg/cm² enquanto mantendo todas as outras variáveis substancialmente constantes. Comparado ao exemplo 12, o exemplo 13 mostra um pico de temperatura elevada mais fraco e um pico de temperatura baixa mais forte.

[101] A figura 4 mostra as curvas de CRYSTAF dos exemplos 11 e 12 e demonstra o efeito da temperatura do reator sobre a distribuição de composição do polímero produzido. Os exemplos 11 e 12 foram produzidos sob condições similares, exceto que o exemplo 11 foi produzido em uma temperatura de reator inferior. O polímero produzido em temperatura de reator mais elevada mostra uma distribuição de composição bimodal. Uma temperatura inferior significativamente aumenta a fração do polímero de densidade (% de densidade elevada) e a distribuição de composição do polímero de temperatura de reator inferior é também alterada em que o pico de temperatura de cristalização diminui e desse modo uma distribuição de composição monomodal resulta. Todavia, uma temperatura de reator inferior aumenta a fração de cadeias polímeras não-cristalizantes como evidenciado por um aumento

gradativo no traço de CRYSTAF abaixo de 30°C.

[102] A figura 5 mostra as curvas de CRYSTAF dos exemplos 9 e 10. Na figura 5, é mostrado que duas resinas tendo índices de fusão e densidades similares, porém as distribuições de composição diferentes podem ser produzidas ajustando-se a temperatura do reator a pressão parcial de etileno. A resina produzida em temperatura de reator inferior e pressão parcial de etileno inferior (Exemplo 10) mostra uma fração de densidade elevada inferior (inferior (% de densidade elevada), porém uma fração não-cristalizante maior.

[103] Como acima estabelecido, seria desejável controlar a distribuição de composição de um copolímero de alfa-olefina de etileno e produzir resinas de polietileno sem ter de mudar a composição catalisadora e sem ter de usar múltiplos reatores. Em várias modalidades descritas aqui, a invenção fornece pelo menos uma de utilizar a concentração de hidrogênio, a relação de comonômero para etileno, temperatura de reator, e pressão parcial de etileno em combinação com sistema catalisador para ajustar-se pelo menos a um dos índices de fusão, densidade e distribuição de composição do produto polímero tal como polietileno.

[104] As frases, a menos que de outro modo especificado, "consiste essencialmente em" e "consistindo essencialmente em" não excluem a presença de outras etapas, elementos, ou materiais, sejam ou não especificamente mencionados nesta especificação, visto que tais etapas, elementos, ou materiais não afetam as características básicas e novas da invenção, adicionalmente, eles não excluem impurezas normalmente associadas aos elementos e materiais usados.

[105] Devido à brevidade, apenas certas faixas são

explicitamente descritas aqui. Entretanto, faixas de qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer limite superior para relacionar uma faixa não explicitamente descrita, bem como, faixas de qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer outro limite inferior para relacionar uma faixa não explicitamente descrita, da mesma maneira, faixas de qualquer limite superior podem ser combinadas com qualquer outro limite superior para relacionar uma faixa não explicitamente descrita, dentro de uma faixa inclui todos os pontos ou valores individuais entre seus pontos finais ainda embora não explicitamente descrito. Desse modo, todos os pontos ou valores individuais podem servir como seus próprios limites inferiores ou superiores combinados com outro ponto ou valor individual ou qualquer outro limite inferior ou superior, para relacionar uma faixa não explicitamente descrita.

[106] Todos os documentos de prioridade são aqui totalmente incorporados por referência para todas as jurisdições em que tal incorporação é permitida e para a extensão em que tal descrição é consistente com a descrição da presente invenção. Ademais, todos os documentos e referências citados aqui, incluindo procedimentos de teste, publicações, patentes, jornais, artigos, etc. são aqui totalmente incorporados por referência para todas as jurisdições em que tal incorporação é permitida e para a extensão em que tal descrição é consistente com a descrição da presente invenção.

[107] Enquanto a invenção foi descrita com respeito a diversas modalidades e exemplos, aqueles versados na técnica, tendo benefício desta descrição, apreciarão que outras

modalidades podem ser planejadas de modo que não se afastem do escopo e espírito da invenção como descrito aqui.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de alteração da distribuição da composição de um copolímero de alfa-olefina etileno, referido método caracterizado pelo fato de compreender contatar uma mistura reacional e um sistema catalisador consistindo de um hafnoceno e, opcionalmente, pelo menos um material de suporte e, opcionalmente, pelo menos um ativador, em um reator de polimerização, em que a mistura de reação compreende etileno, hidrogênio e uma ou mais alfa-olefinas, e em que a distribuição da composição do copolímero é alterada modificando um ou ambos dos seguintes:

a. uma pressão parcial de etileno por 50 kPa ou mais;

e

b. a temperatura em 1°C ou mais; e em que a alteração máxima na densidade dos copolímeros é inferior a 0,004 g/cm³ ou em que a alteração máxima no índice de fusão dos copolímeros é inferior a 2 g/10 min,

e em que, se o copolímero de etileno alfa-olefina tiver uma distribuição de composição bimodal, a distribuição da composição muda de tal modo que a razão entre o pico de alta temperatura e o pico de baixa temperatura num experimento CRYSTAF ou TREF varia em pelo menos 10%,

ou em que a distribuição da composição muda de tal modo que a alteração no valor de $T_{75} - T_{25}$ é de 5°C ou mais,

ou em que a distribuição da composição muda de tal modo que a alteração no valor de T_{90} é de 5°C ou mais.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o reator ser um reator de fase de gás de leito fluidizado contínuo operado em uma pressão de reator de 500 a 5000 kPa, e uma temperatura de reator de 50°C a 120°C.

3. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o hafnoceno ser selecionado do grupo consistindo em:

bis(n-propilciclopentadienil)hafnio Xn,
bis(n-butilciclopentadienil)hafnio Xn,
bis(n-pentilciclopentadienil)hafnio Xn,
(n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnio Xn,
bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]hafnio Xn,
bis(trimetilsilil ciclopentadienil)hafnio Xn,
dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)hafnio Xn,
dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)hafnio Xn,
bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)hafnio Xn, e
(n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)hafnio Xn;

em que Xn é selecionado do grupo que consiste em íons de halogênio, hidretos, C1-12 alquilas, C2-12 alquenilas, C6-12 arilas, C7-20 al-quilarilas, C1-12 alcóxis, C6-16 arilóxis, C7-18 alquilarilóxis, C1-12 fluoroalquilas, C6-12 fluoroarilas, e hidrocarbonetos contendo C1-12 heteroátomos e derivados substituídos dos mesmos.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de o sistema catalisador compreender um material de suporte.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de o sistema catalisador compreender um ativador.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o ativador compreender um alumoxano.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de a relação de alumínio para hafnio ser de 60:1 a

150:1.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de a relação de alumínio para háfnio ser de 80:1 a 120:1.

FIG. 1

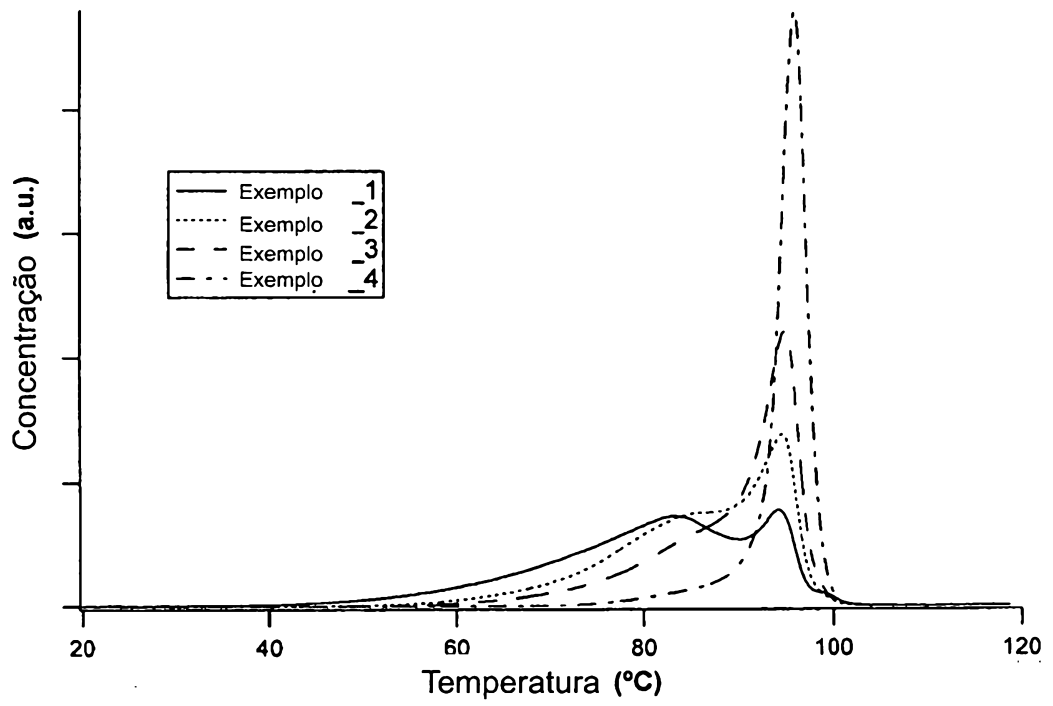


FIG. 2

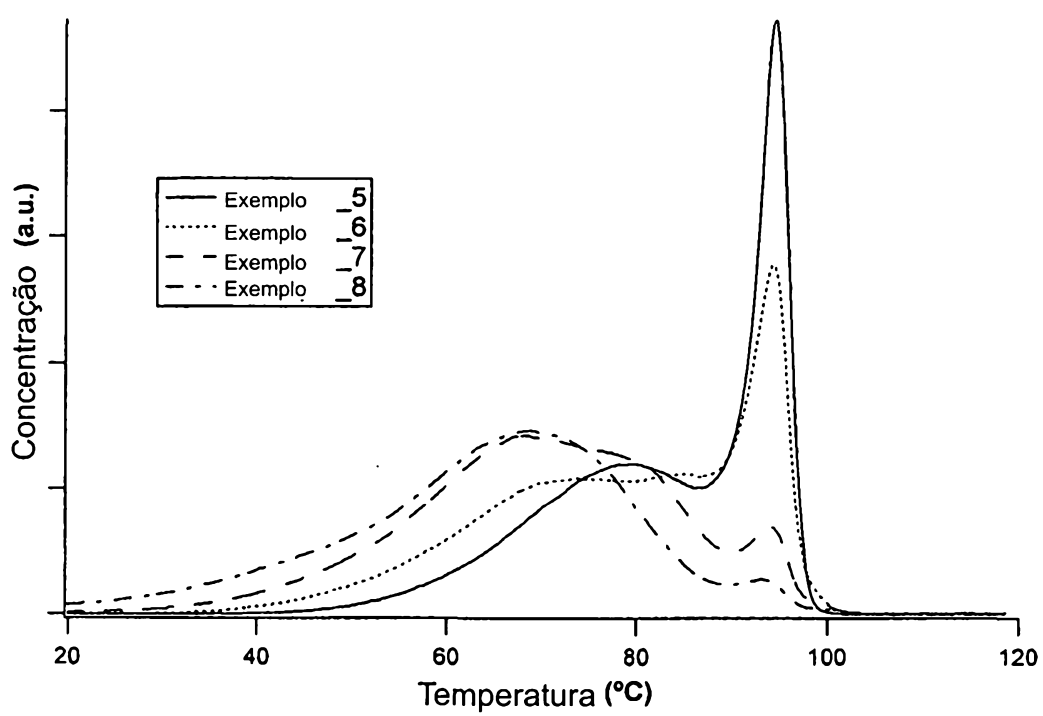


FIG. 3

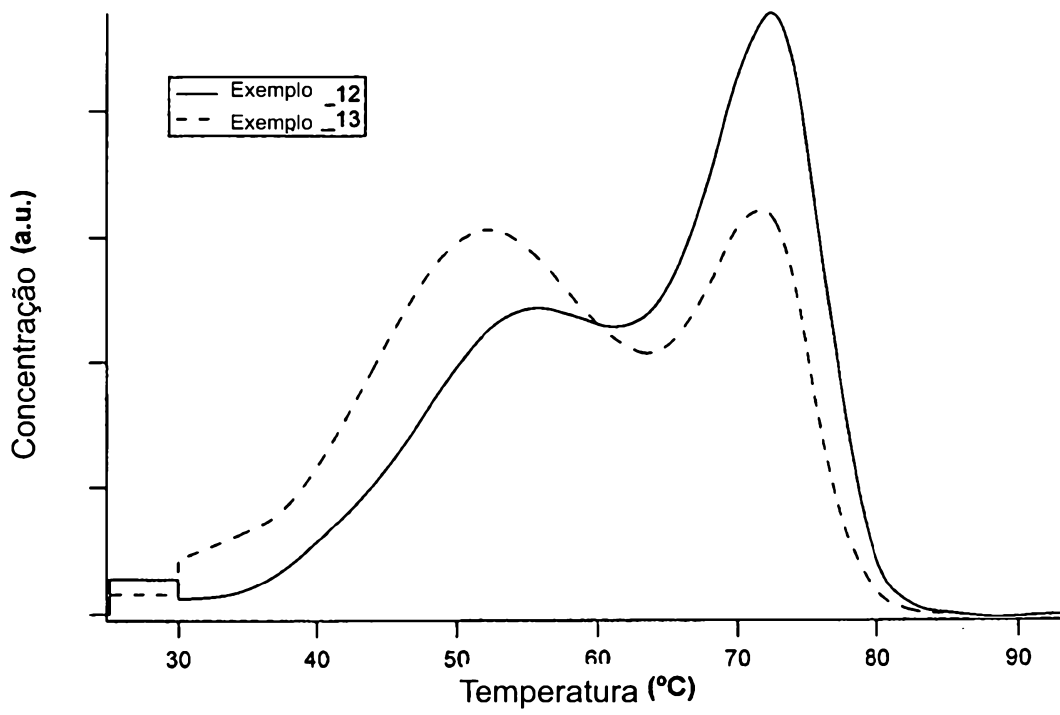


FIG. 4

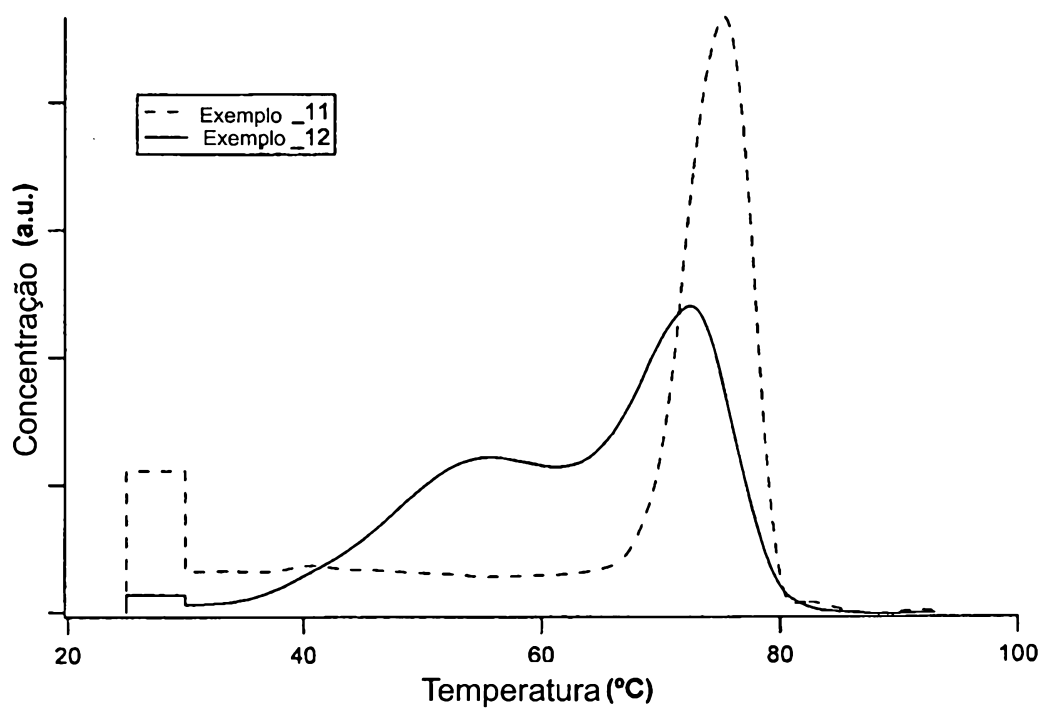


FIG. 5

