



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0715189-6 A2



* B R P I 0 7 1 5 1 8 9 A 2 *

(22) Data de Depósito: 23/07/2007

(43) Data da Publicação: 11/06/2013
(RPI 2214)

(51) Int.Cl.:

C08F 10/02

C08F 4/654

(54) Título: PARTÍCULAS DE POLÍMERO DE ETILENO, MÉTODO DE PRODUÇÃO DAS MESMAS E ARTIGO MOLDADO USANDO AS MESMAS

(30) Prioridade Unionista: 25/07/2006 JP 2006-202324

(73) Titular(es): Mitsui Chemicals, Inc.

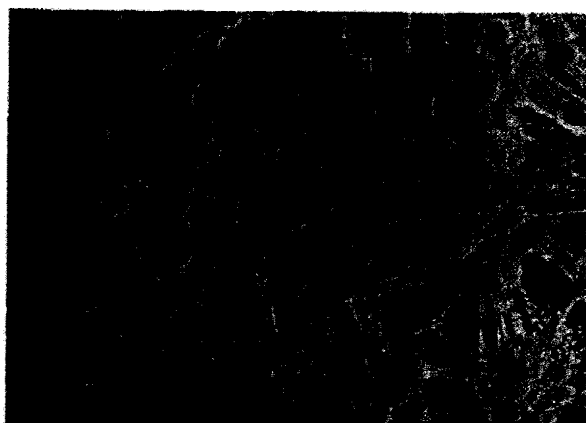
(72) Inventor(es): Kumihiko Mizumoto, Satoshi Akiyama, Tetsuhiro Matsumoto, Tetsunori Shinozaki, Toshiyuki Tsutsui, Yasushi Nakayama

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT JP2007064445 de 23/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/013144de
31/01/2008

(57) Resumo: PARTÍCULAS DE POLÍMERO DE ETILENO, MÉTODO DE PRODUÇÃO DAS MESMAS E ARTIGO MOLDADO USANDO AS MESMAS. A presente invenção fornece partículas de polímero de etileno por um método de fase sólida, tal como moldagem de extração de fase sólida e capaz de fornecer um artigo moldado com alta resistência. As partículas de polímero de etileno tem uma viscosidade intrínseca η de 5 dl/g a 30 dl/g, um grau de cristalinidade tal alto quanto 80% ou mais, e um formato específico na superfície das partículas. As partículas de polímero de etileno podem ser obtidas, por exemplo, realizando a polimerização de olefinas, incluindo etileno usando um catalisador de polimerização de olefina contendo um componente catalisador de titânio sólido, incluindo magnésio, halogênio e titânio sob condições específicas.



**PARTÍCULAS DE POLÍMERO DE ETILENO, MÉTODO DE PRODUÇÃO DAS
MESMAS E ARTIGO MOLDADO USANDO AS MESMAS**

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se às partículas de
5 polímero de etileno tendo peso molecular extremamente alto,
alto grau de cristanilidade e um formato de superfície
específico. Adicionalmente, a presente invenção refere-se a
um artigo moldado obtido pelo uso das partículas de
polímero.

10 FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

Os chamados polímeros de etileno de peso molecular
ultra elevado, que tem peso molecular extremamente alto,
são excelentes na resistência ao impacto, resistência à
abrasão, resistência química, força e similares, quando
15 comparado com polímeros de etileno para a finalidade geral,
e assim, tem características excelentes como plásticos para
fabricação.

Tais polímeros de etileno de peso molecular ultra
elevado são conhecidos por serem obtidos usando
20 catalisadores conhecidos publicamente, tais como os
chamados catalisadores Ziegler compostos de um composto de
metal de transição contendo halogênio, e catalisadores
suportados por compostos de magnésio como descrito em
JP03130116A (Documento de Patente 1), e JP07156173A
25 (Documento de Patente 2). Recentemente, em termos de
eficiência de produção e similar, os polímeros de etileno
de peso molecular ultra elevado são usualmente produzidos
usando catalisadores altamente ativos, tais como
catalisadores suportados de compostos de magnésio e
30 similares.

Por outro lado, fala-se que polímeros de etileno de peso molecular ultra elevado não são adequados para moldagem por fusão, que é um método de moldagem de resina geral, devido a seus pesos moleculares elevados. Por essa
5 razão, os métodos de moldagem tem sido desenvolvidos, tal como um método em que um polímero de etileno de peso molecular ultra elevado é gelificado e então moldado, e um método de estiramento de fase sólida em que partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado são
10 ligadas por uma pressão uma com a outra em uma temperatura de não mais do que o ponto de fusão, e são então estiradas. Tais métodos são descritos no Documento de Patente 2, JP09254252A (Documento de Patente 3), JP63041512A (Documento de Patente 4), e JP63066207A (Documento de
15 Patente 5) e similares.

Documento de Patente 1: Pedido de Patente Japonês mantido aberto n° H3-130116 (JP03130116A)

Documento de Patente 2: Pedido de Patente Japonês mantido aberto n° H7-156173 (JP07156173A)

20 Documento de Patente 3: Pedido de Patente Japonês mantido aberto n° H9-254252 (JP09254252A)

Documento de Patente 4: Pedido de Patente Japonês mantido aberto n° S63-41512 (JP63041512A)

25 Documento de Patente 5: Pedido de Patente Japonês mantido aberto n° S63-66207 (JP63066207A)

DIVULGAÇÃO DA INVENÇÃO

PROBLEMA A SER RESOLVIDO PELA INVENÇÃO

Métodos de moldagem específicos usando partículas de polímero, tal como método de estiramento de fase sólida e
30 similares, são ditos como tendo um problema que o artigo

moldado resultante tem uma resistência relativamente baixa já que as partículas de polímero são ligadas por pressão em uma temperatura de não mais do que o ponto de fusão das partículas. Para resolver esse problema, as partículas de polímero de etileno com um alto grau de cristanilidade e alto calor de fusão são requeridas.

MEIOS PARA RESOLVER O PROBLEMA

Convencionalmente, é dito que as partículas de polímero de etileno com menos irregularidade de superfície são apropriadas para a moldagem por estiramento de fase sólida. Entretanto, os inventores descobriram que as partículas de polímero com um formato específico tendo irregularidade significativa na superfície são capazes de resolver o problema já que tais irregularidades aumentam os pontos de contato e áreas de contato quando as partículas entram em contato, e também descobriram que as partículas de polímero de etileno com um alto grau de cristanilidade são apropriadas para a moldagem por estiramento de fase sólida, levando ao término da presente invenção.

Isto é, a presente invenção fornece partículas de etileno finas tendo:

(I) uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ na faixa de 5 dl/g a 30 dl/g,

(II) um grau de cristanilidade de 80% ou mais, e

(III) um formato com uma largura de 0,1 μm a 3 μm e um comprimento de 2 μm a 20 μm na superfície das partículas, e um método para produção das mesmas.

Também, a presente invenção fornece um artigo moldado obtido pelo uso das partículas de etileno. Adicionalmente, a presente invenção fornece o artigo moldado por um método

de estiramento de fase sólida.

EFEITO DA INVENÇÃO

As partículas de polímero de etileno da presente invenção tem um peso molecular extremamente elevado, alto grau de cristanilidade, e um formato de superfície específico. As partículas de polímero de etileno podem fornecer um artigo moldado de alta resistência, por exemplo, por moldagem por estiramento de fase sólida.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

10 A Fig.1 é uma fotografia SEM das partículas de polímero de etileno de Exemplo 1 de acordo com a presente invenção.

MELHOR MODO PARA REALIZAR A INVENÇÃO

(Partículas de polímero de etileno)

15 Na presente invenção, a copolimerização pode ser chamada de polimerização, e um copolímero pode ser chamado de polímero, em alguns casos. Um polímero de etileno tendo uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 5 dl/g ou mais pode ser referido como um polímero de etileno de peso ultra elevado, 20 em alguns casos.

As partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado satisfazem as seguintes condições:

(I) a viscosidade intrínseca $[\eta]$ está na faixa de 5 dl/g a 30 dl/g,

25 (II) o grau de cristanilidade é 80% ou mais, e

(III) a superfície de partícula tem um formato com uma largura de 0,1 μm a 3 μm um comprimento de 2 μm a 20 μm .

A viscosidade intrínseca é um valor medido em 135°C em decalina. A viscosidade intrínseca $[\eta]$ é preferivelmente 8 30 dl/g a 25 dl/g, mais preferivelmente 10 dl/g a 25 dl/g,

ainda preferivelmente 15 dl/g a 25 dl/g.

O grau de cristanilidade é 80% ou mais, preferivelmente 80% a 90%, mais preferivelmente 80% a 88%. O grau de cristanilidade é um valor medido por análise de cristal de raio-X usando o aparelho tipo RINT2500 fabricado por Rigaku Corporation.

As partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado da presente invenção são apropriadas para moldagem por estiramento de fase sólida como descrito adiante. No caso de moldagem de um polímero de etileno de peso molecular ultra elevado em uma temperatura de não mais do que o ponto de fusão como na moldagem por estiramento de fase sólida, as proporções de porções de cristanilidade e porções amorfas e o entrelaçamento mútuo de moléculas são acreditados como sendo fatores significativos que determinam a moldabilidade.

Como descrito acima, as partículas de polímero de etileno com um alto grau de cristanilidade são acreditadas em contribuir à alta resistência de um artigo moldado de estiramento de fase sólida. As partículas de polímero de etileno com um alto grau de cristanilidade mostram pequena mudança no grau de cristanilidade na moldagem por estiramento de fase sólida que é realizada em uma temperatura relativamente alta; assim, há uma tendência de pouco alongamento e deformação, tal como constrição de volume e similares. Isso é estimado como uma das razões para a excelente moldabilidade das partículas de polímero de etileno da presente invenção.

Os polímeros de etileno de peso molecular ultra elevado da presente invenção incluem um homopolímero de

etileno, e copolímeros cristalinos principalmente compostos de etileno obtidos por copolimerização de etileno com uma pequena quantidade de α -olefinas, por exemplo, propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno e 1-deceno. Em termos de aumento do grau de cristalinidade e em termos de estiramento na moldagem por estiramento de fase sólida descritos adiante, o homopolímero de etileno é preferido. Embora, a homopolimerização de etileno possa resultar em um polímero de etileno de peso molecular ultra elevado dado tendo uma estrutura ramificada dependendo de um catalisador de polimerização de olefina usado, é preferível que as partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado da presente invenção não tenham tal ramificação.

As partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado como descritas acima podem ser combinadas com vários estabilizantes conhecidos publicamente de acordo com as demandas. Exemplos de tais estabilizadores incluem estabilizadores de calor, tais como tetrakis[metileno(3,5-di-t-butil-4-hidróxi)hidrocinamato]metano e distearil tiopropionato, e estabilizantes de exposição ao tempo, tais como bis(2,2',6,6'-tetrametil-4-piperidina)sebacato e 2-(2-hidróxi-t-butil-5-metilfenil)-5-clorobenzotriazol. Adicionalmente, cores secas orgânicas e inorgânicas podem ser adicionadas como agente colorante. Adicionalmente, estearatos, tal como estearato de cálcio conhecido como lubrificante, absorvedores de cloreto de hidrogênio ou similares são mencionados como estabilizantes apropriados.

As partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado da presente invenção tem, na superfície, um

formato com uma largura de 0,1 μm a 3 μm , preferivelmente 0,2 μm a 2,5 μm , mais preferivelmente 0,2 μm a 1,5 μm , particularmente preferivelmente 0,2 μm a 1 μm e um comprimento de 2 μm a 20 μm , preferivelmente 3 μm a 18 μm .

5 Esse formato na forma chamada de filamento ou pilar pode ser confirmado por observação SEM. A largura e comprimento do formato de filamento especificado na presente invenção são determinados pela realização da observação de SEM usando o aparelho de microscopia eletrônica de varredura
10 tipo JSM-6300F fabricado por JEOL Ltd.

As partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado com tal estrutura de filamento ou pilar tem uma irregularidade significativa na superfície das partículas e tem uma área de superfície mais ampla; assim,
15 há uma tendência de que uma área de contato ampla é alcançada quando as partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado entrem em contato umas com as outras. Quando a área de contato mútua das partículas de polímero de etileno é grande, as partículas serão ligadas
20 por pressão mais facilmente na moldagem por um método de estiramento de fase sólida descrito adiante.

As partículas de polímero de etileno da invenção tem um diâmetro de partícula médio de 100 μm a 300 μm , e o teor de partículas com um diâmetro de 355 μm ou maior é
25 preferivelmente 2% ou menos. O limite inferior do diâmetro de partícula médio é preferivelmente 110 μm , mais preferivelmente 120 μm , particularmente preferivelmente 130 μm . Por outro lado, o limite superior é preferivelmente 280 μm , mais preferivelmente 260 μm .

30 O diâmetro de partícula mais largo de partículas de

polímero de etileno produzidas por polimerização de etileno e outras olefinas usadas aqui é, quanto mais fácil a reação de polimerização o calor permanece nas partículas, assim, as partículas podem ser parcialmente fundidas ou serem
5 fundidas juntas. Tal derretimento e fusão irão aumentar o entrelaçamento de cadeias de polímeros de partículas de polímero de etileno. Tal aumento do entrelaçamento de cadeias de polímero tende a deteriorar o desempenho de estiramento de uma resina de moldagem por estiramento de
10 fase sólida. Portanto, quando o diâmetro de partícula médio excede o limite superior de diâmetro de partícula acima mencionado, a moldabilidade no estiramento de fase sólida pode ser deteriorada.

Quando o diâmetro de partícula médio das partículas de
15 polímero de etileno é menor do que o limite inferior de diâmetro de partícula acima mencionado, um problema pode ocorrer no manuseio da tendência de carregamento e similares.

As partículas de polímero de etileno da presente
20 invenção tem um teor de partículas com um diâmetro de partícula de 355 μm ou mais de 1,5% de peso ou menos, mais preferivelmente 1,0% de peso ou menos.

A presença de partículas de volume, tais como partículas tendo um diâmetro de partícula de mais de 355 μm
25 aumenta a possibilidade de inibição de uniformidade de um artigo moldado na produção de um artigo moldado de estiramento de fase sólida. Por exemplo, na fabricação de uma folha comprimida como um primeiro estágio de produção de um artigo moldado descrito adiante, uma parte contendo
30 tais partículas de volume aumenta a possibilidade de

perturbações de uniformidade da folha. Essa porção de pouca uniformidade pode desencadear uma quebra da folha em um processo de moldagem de estiramento em uma segunda ou etapa posterior, e pode reduzir o aumento de estiramento.

5 O diâmetro de partícula médio das partículas de polímero de etileno da presente invenção é um chamado diâmetro médio e pode ser medido por um método de peneiramento em que 6 a 8 peneiras de diâmetros de malha diferentes são sobrepostos e a distribuição de tamanho de
10 partícula das partículas de polímero de etileno é medida. Quando uma peneira tendo um diâmetro de malha de 355 μm é incluída nas peneiras, o teor das partículas de volume pode também ser medido simultaneamente.

[Catalisador de polimerização de olefina]

15 As partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado da presente invenção podem ser produzidas usando catalisadores de polimerização de olefina conhecidos sem limitação dado que a viscosidade intrínseca e o formato descrito acima possam ser realizados. É preferível que o
20 catalisador de polimerização de olefina seja um catalisador altamente ativo que contém um componente de catalisador sólido e pelo qual um polímero de etileno é produzido em uma quantidade de 500 g ou mais por g do componente de catalisador sólido. É mais preferível usar um componente de
25 catalisador pelo qual um polímero de etileno é produzido em uma quantidade de 1000 g ou mais, adicionalmente preferivelmente 2000 g ou mais por g do componente de catalisador sólido. Embora o ajuste do limite superior dessa chamada atividade de polimerização não tenha
30 significado importante, em vista do risco que o polímero de

etileno produzido possa ser fundido pelo calor de reação de polimerização, a atividade é preferivelmente não mais do que 60000 g de polímero/g de componente de catalisador sólido, mais preferivelmente não mais do que 30000 g de polímero/g de componente de catalisador sólido.

As partículas de polímero de etileno produzidas com um componente catalisador sólido são ditas como sendo agregados de blocos de polímero de etileno em sítios ativos no componente de catalisador sólido. O catalisador sólido altamente ativo como descrito acima tem relativamente muitos sítios ativos no catalisador; assim, as partículas de polímero de etileno produzidas com um componente de catalisador sólido são agregados de mais blocos de polímero de etileno. Portanto, acredita-se que as partículas de polímero de etileno tendem a ter uma área de superfície ampla. Já que o catalisador sólido tem uma alta atividade, assume-se que algumas das moléculas de poliolefina são produzidas através de finos poros do componente de catalisador sólido para formar um formato de filamento ou pilar.

Exemplos preferidos do catalisador de polimerização de olefina como descrito acima incluem catalisadores de polimerização de olefina contendo:

[A] um componente de catalisador de titânio sólido contendo magnésio, halogênio e titânio, e

[B] um componente de catalisador de composto organometálico contendo um elemento metálico selecionado do grupo I, grupo II e grupo XIII da tabela periódica. Exemplos desses catalisadores serão descritos em detalhe abaixo.

[Componente de catalisador de titânio sólido [A]]

Exemplos do componente de catalisador de titânio sólido [A] contendo titânio, magnésio, e halogênio são descritos no Documento de Patente 1 e Documento de Patente 2, e adicionalmente, em JP6000811A, JP57063310A, JP03000706A, JP02255810, JP04218509 e similares. Tais componentes de catalisador de titânio sólido podem ser obtidos pelo contato com outros compostos de magnésio, compostos de titânio e, se necessário doadores de elétrons, cada um dos quais será descrito abaixo.

<Composto de magnésio>

Especificamente mencionado como o composto de magnésio são compostos de magnésio conhecidos publicamente, tais como:

15 haletos de magnésio, tais como dicloreto de magnésio e dibrometo de magnésio;

 alcóxis de haletos de magnésio, tais como metóxi de cloreto de magnésio, etóxi de cloreto de magnésio e fenóxi de cloreto de magnésio;

20 alcóxidos de magnésio, tais como dietóxi de magnésio, diisopropóxi de magnésio, dibutóxi de magnésio e di-2-etilhexóxi de magnésio;

 arilóxis de magnésio, tal como difenóxi de magnésio; e
 carboxilatos de magnésio, tal como estearato de
25 magnésio.

 Esses compostos de magnésio podem ser usados sozinhos ou em combinação de dois ou mais. Esses compostos de magnésio podem ser compostos complexos ou compostos compósitos com outros metais, ou misturas com outros
30 compostos metálicos.

Desses compostos, os compostos de magnésio contendo halogênio são preferidos, e haletos de magnésio são particularmente preferíveis, e dicloreto de magnésio é especialmente preferível. Adicionalmente, alcóxidos de magnésio, tal como dietóxi de magnésio são também preferivelmente usados. Os compostos de magnésio incluem aqueles derivados de outras substâncias, por exemplo, aqueles obtidos por contato de compostos de organomagnésio, tais como reagente de Grignard com haletos de titânio, haletos de silício, haletos de álcool e similares.

<Composto de titânio>

Como composto de titânio, por exemplo, compostos de titânio tetra valentes são mencionados, os quais são representados pela fórmula geral (1):



(na fórmula geral (1), R representa um grupo hidrocarboneto, X representa um átomo de halogênio, e g é $0 \leq g \leq 4$). Exemplos específicos incluem:

tetrahaletos de titânio, tais como TiCl_4 , e TiBr_4 ;

trihaleto de alcóxido de titânio, tais como $\text{Ti(OCH}_3\text{)Cl}_3$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)Cl}_3$, $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9\text{)Cl}_3$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)Br}_3$, e $\text{Ti(O-iso-C}_4\text{H}_9\text{)Br}_3$;

dihaleto de alcóxido de titânio, tais como $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_2\text{Cl}_2$, e $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{Cl}_2$;

monohaleto de alcóxido de titânio, tais como $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_3\text{Cl}$, $\text{Ti(O-n-C}_4\text{H}_9\text{)}_3\text{Cl}$, e $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{Br}$; e

tetraalcóxidos de titânio, tais como $\text{Ti(OCH}_3\text{)}_4$, $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5\text{)}_4$, $\text{Ti(OC}_4\text{H}_9\text{)}_4$, e $\text{Ti(O-2-etilhexil)}_4$.

Desses, os tetrahaletos de titânio são preferíveis, e particularmente, tetracloreto de titânio pe preferível.

Esses compostos de titânio podem ser usados sozinhos ou em combinação de dois ou mais.

<Doador de elétron>

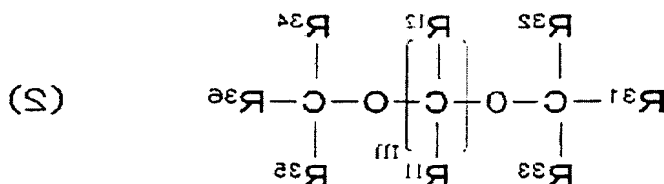
O componente de catalisador de titânio sólido [A] da presente invenção pode conter um doador de elétron conhecido público ou um derivado substituído do mesmo. Exemplos preferidos dos doadores de elétrons incluem doadores de elétrons (a) selecionados de ésteres carboxilados aromáticos, ésteres carboxilados alicíclicos, e compostos com duas ou mais ligações éter através de uma pluralidade de átomos de carbono, que é, compostos de poliéter.

Se o componente de catalisador de titânio sólido [A] da presente invenção contém o doador de elétron, o peso molecular da poleolefina resultante pode ser controlado em um nível alto, e a distribuição de peso molecular pode ser controlada, em alguns casos.

Tais ésteres carboxilados aromáticos incluem nomoésteres de ácido carboxílico aromático, tal como éster de toluato, e ésteres policarboxilados aromáticos, tal como éster de ftalato. Desses os ésteres policarboxilados aromáticos são preferíveis, e éster de ftalato é mais preferível. Como éster de ftalato, preferivelmente estão ésteres de ftalato de alquila, tais como ftalato de etila, ftalato de n-butila, ftalato de isobutila, ftalato de hexila, e ftalato de heptila, e particularmente preferível e o ftalato de diisobutila.

Como composto de poliéter, mais especificamente, compostos representados pela seguinte fórmula geral (2) são mencionados.

[Quim.1]



5

Na fórmula geral (2), m é um inteiro de $1 \leq m \leq 10$, mais preferivelmente um inteiro de $3 \leq m \leq 10$, e R^{11} a R^{36} representam cada um independentemente um átomo de

10 hidrogênio ou um substituinte tendo pelo menos um elemento selecionado de carbono, hidrogênio, oxigênio, flúor, cloro, bromo, iodo, nitrogênio, enxofre, fósforo, boro e silício.

Quando m representa 2 ou mais, uma pluralidade de R^{11} s e R^{12} s podem cada um ser o mesmo ou diferentes. Qualquer um

15 de R^{11} a R^{36} , preferivelmente R^{11} e R^{12} podem juntos formar um anel além do anel benzênico.

Exemplos específicos parciais de tais compostos incluem dialquilpropanos bissubstituídos tais como:

- 2,2-diciclohexil-1,3-dimetóxiopropano,
- 20 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetóxiopropano,
- 2-cliclohexil-2-metil-1,3-dimetóxiopropano,
- 2-isobutil-2metil-1,3-dimetóxiopropano,
- 2,2-diisobutil-1,3-dimetóxiopropano,
- 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetóxiopropano,
- 25 2,2-diisobutil-1,3-diotóxiopropano,
- 2,2-diisobutil-1,3-dibutóxiopropano,
- 2,2-di-sec-butil-1,3-dimetóxiopropano,
- 2,2-dineopentil-1,3-dimetóxiopropano,
- 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetóxiopropano,
- 30 2-isopentil-2-isoporpil-1,3-dimetóxiopropano,

2-ciclohexil-2-ciclohexilmetil-1,3-dimetóxiopropano,
 2-metil-2-n-propil-1,1-dietóxiopropano e
 2,2-dietil-1,3-dietóxiopropano,
 trialcóxialcanos tais como:

5 2-metóximetil-2-metil-1,3-dimetóxiopropano,
 2-ciclohexil-2-etóximetil-1,3-dietóxiopropano e
 2-ciclohexil-2-metóximetil-1,3-dietóxiopropano,
 dialcóxicicloalcanos tais como:

2,2-diisobutil-1,3-dimetóxi-ciclohexano,
 10 2-isoamil-2-isopropil-1,3-dimetóxiciclohexano,
 2-ciclohexil-2-metóximetil-1,3-dimetóxiciclohexano,
 2-isopropil-2-metóximetil-1,3-dimetóxiciclohexano,
 2-isobutil-2-metóximetil-1,3-dimetóxiciclohexano,
 2-estóximetil-2-isopropil-1,3-dimetóxiciclohexano e

15 2-isobutil-2-etóximetil-1,3-dimetóxiciclohexano, e
 similares.

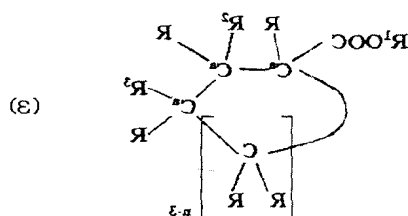
Desses, particularmente são preferíveis

2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetóxiopropano,
 2,2-diisobutil-1,3-dimetóxiopropano,
 20 2-isopentil-2-isopropil-1,3-dimetóxiopropano,
 2,2-diciclohexil-1,3-dimetóxiopropano,
 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetóxiopropano,
 2-metil-2-n-propil-1,3-dietóxiopropano e
 2,2-dietil-1,3-dietóxiopropano.

25 Esses compostos podem ser usados sozinhos ou em
 combinação de dois ou mais.

O composto de éster carboxilado alicíclico é
 representado pela seguinte fórmula geral (3).

[Quím. 2]



Na fórmula geral (3), n é um inteiro de 5 a 10, preferivelmente 5 a 7, particularmente preferivelmente 6.

10 C^a representa um átomo de carbono.

R² e R³ representam cada um independentemente COOR¹ ou R, e pelo menos um de R² e R³ COOR¹.

Embora seja preferível que ligações entre átomos de carbono no esqueleto cíclico sejam todas ligações simples, 15 algumas ligações simples outras além das ligações C^a-C^a no esqueleto cíclico pode ser substituído com uma ligação dupla.

Uma pluralidade de R¹s representam cada um independentemente um grupo hidrocarboneto mono-valente 20 tendo 1 a 20, preferivelmente 1 a 10, mais preferivelmente 2 a 8, ainda preferivelmente 4 a 8, particularmente preferivelmente 4 a 6 átomos de carbono. Exemplos dos grupos hidrocarbonetos incluem grupo etila, grupo n-propila, grupo isopropila, grupo n-butila, grupo isobutila, 25 grupo hexila, grupo heptila, grupo octila, grupo 2-etilhexila, grupo decila, grupo dodecila, grupo tetradecila, grupo hexadecila, grupo octadecila, e grupo eicosila. Dentre esses, preferivelmente são grupo n-butila, grupo isobutila, grupo hexila e grupo octila, e ainda 30 preferivelmente são grupo n-butila e grupo isobutila.

Uma pluralidade de Rs representa cada um independentemente um átomo ou grupo selecionado de um átomo de hidrogênio, grupos de hidrocarboneto tendo 1 a 20 átomos de carbono, átomos halogênio, grupos contendo nitrogênio, grupos contendo oxigênio, grupos contendo fósforo, grupos contendo halogênio e grupos contendo silício.

R representam preferivelmente um grupo hidrocarboneto tendo 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos dos grupos hidrocarboneto tendo 1 a 20 átomos de carbono incluem grupos hidrocarbonetos alifáticos, grupos hidrocarbonetos alicíclicos e grupos hidrocarbonetos aromáticos, tais como grupo metila, grupo etila, grupo n-propila, grupo iso-propila, grupo n-butila, grupo sec-butila, grupo n-pentila, grupo ciclopentila, grupo n-hexila, grupo ciclohexila, grupo vinila, grupo fenila e grupo octila. Desses, os grupos hidrocarbonetos alifáticos são preferidos, e especificamente o grupo metila, grupo etila, grupo n-propila, grupo iso-propila, grupo n-butila, grupo iso-butila e grupo sec-butila são preferidos.

Rs podem mutuamente se ligar para formar um anel, e o esqueleto do anel formado pela ligação mútua de Rs pode conter uma dupla ligação. Quando dois ou mais C^as ligados a COOR¹ são contidos no esqueleto do anel, o número de átomos de carbono constituindo o esqueleto do anel é 5 a 10.

Como esqueleto do anel, um esqueleto norborano, esqueleto tetraciclododeceno e similares são mencionados.

Uma pluralidade de Rs podem ser grupos contendo a estrutura carbonila, tais como grupos éster carboxilados, grupos alcóxi, grupos silóxi, grupos aldeído, grupos acetila e similares, e é preferível que esses substituintes

contenham um ou mais grupos hidrocarbonetos.

Exemplos preferidos de tais compostos de éster alicíclico incluem:

- éster 3,6-dimetilciclohexano-1,2-dicarboxilado,
- 5 éster 3-metil-6-propilciclohexano-1,2-dicarboxilado,
- éster ciclohexano-1,2-dicarboxilado, e similares.

Os compostos tendo estruturas diéster como descrito acima incluem isômeros, tal como isômeros cis e trans com relação a uma pluralidade de grupos COOR^1 na fórmula geral

10 (3). Quaisquer das estruturas exibem um efeito correspondente ao objeto da presente invenção. Em termos de atividade de polimerização e similares, é preferível que o teor de isômero trans seja alto.

Os componentes de catalisador de titânio sólido a ser

15 usado na presente invenção são grosseiramente classificados em um tipo de modo que quando usado como um catalisador para polimerização de olefina, a reatividade é alta no estágio inicial da reação de polimerização, mas o catalisador é desativado em um período de tempo

20 relativamente pequeno (inicialmente tipo ativo) e um tipo de modo que embora a reatividade em um estágio inicial de reação de polimerização é branda, a reação tende a continuar (atividade do tipo contínua). Como componente e catalisador de titânio sólido da presente invenção, o a

25 última atividade do tipo contínua será preferida. A razão para isso é que quando a reatividade é muito alta, será mais provável que a superfície das partículas de polímero de etileno são fundidos e as partículas são fundidas juntas como descrito acima. Em relação a isso, preferivelmente

30 dentre os ésteres carboxilados aromáticos, ésteres

carboxilados alicíclicos e compostos de éter são ésteres poli-valentes aromáticos, ésteres poli-valentes alicíclicos e compostos de éter, e mais preferivelmente são compostos de éter. Adicionalmente, 1,3-diéteres são preferivelmente, e particularmente, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetóxiopropano, 2,2-diisobutil-1,3-dimetóxiopropano, 2-isopentil-2-isopropil-1,3-dimetóxiopropano, 2,2-diciclohexil-1,3-dimetóxiopropano e 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetóxiopropano são preferíveis. Embora a razão pe desconhecida, de acordo com os resultados dos experimentos pelos inventors, os componentes de catalisador de titânio sólido contendo compostos 1,3-diéter tendem a dar um polímero de etileno de peso molecular ultra elevado de alto grau de cristanilidade.

Esses doadores de elétrons (a), tais como ésteres carboxilados aromáticos, ésteres carboxilados alicíclicos e compostos de éter podem ser usados sozinhos ou em combinação de dois ou mais. O doador de elétron pode ser formado durante a preparação do componente de catalisador de titânio sólido [A]. Especificamente, no caso onde o doador de elétron é qualquer um dos compostos de éster, a preparação do componente de catalisador de titânio sólido [A] pode incluir a etapa em que um anidrido carboxílico ou um dihaletto carboxílico correspondendo ao éster pe substancialmente trazido em contato com um álcool correspondente. Por essa etapa, o composto de éster é incorporado no componente de catalisador de titânio sólido.

Para a preparação do componente de catalisador de titânio sólido [A] a ser usado na presente invenção, métodos conhecidos publicamente podem ser usados sem

limitação. Especificamente, por exemplo, os seguintes métodos (P-1) a (P-4) são preferivelmente mencionados.

(P-1) Um aduto sólido composto de um composto de magnésio e um doador de elétron, tal como álcool, é trazido
5 em contato com um doador de elétron (a) e um composto de titânio líquido sob condição suspensa na presença de um solvente de hidrocarboneto inerte.

(P-2) Um aduto sólido composto de um composto de magnésio e um doador de elétron tal como um álcool, é
10 trazido em contato com um doador de elétron (a) e um composto de titânio líquido em várias operações divididas.

(P-3) Um aduto sólido composto de um composto de magnésio e um doador de elétron, tal como um álcool, é
15 trazido em contato com um doador de elétron (a) e um composto de titânio líquido sob condição suspensa na presença de um solvente de hidrocarboneto inerte em várias operações divididas.

(P-4) Um composto de magnésio líquido composto de um
20 composto de magnésio e um doador de elétron, tal como álcool, é trazido em contato com um composto de titânio líquido e um doador de elétron (a).

A temperatura de reação está na faixa de preferivelmente -30°C a 150°C , mais preferivelmente -25°C a 130°C , ainda preferivelmente -25°C a 120°C .

25 A produção do componente de catalisador de titânio sólido pode também ser realizada na presença de um solvente conhecido publicamente se necessário. Os solventes incluem hidrocarbonetos aromáticos, tais como tolueno e o-diclorotolueno, que tem uma leve polaridade, e
30 hidrocarbonetos e compostos hidrocarbonetos alicíclicos

publicamente conhecido, tais como heptano, octano, decano e ciclohexano. Dentre esses, os hidrocarbonetos alifáticos são preferidos.

No componente de catalisador de titânio sólido [A] usado na presente invenção, o halogênio/titânio (razão atômica) (especialmente, número de mols de átomos de halogênio/número de mols de átomos de titânio) é desejavelmente 2 a 100, preferivelmente 4 a 90.

O magnésio/titânio (razão atômica) (especialmente, número de mols de átomos de magnésio/número de mols de átomos de titânio) é desejavelmente 2 a 100, preferivelmente 4 a 50.

O doador de elétron (a)/titânio (razão molar) (especialmente, número de mols de doadores de elétrons selecionados dos ésteres carboxilados aromáticos, ésteres carboxilados alicíclicos e compostos de poliéter/número de mols de átomos de titânio) é desejavelmente 0 a 100, preferivelmente 0,2 a 10.

[Componente catalisador de composto organometálico [B]]

O catalisador de polimerização de olefina contém:

o componente de catalisador de titânio sólido [A] de acordo com a presente invenção, e

um componente de catalisador de composto organometálico [B] contendo um elemento metálico selecionado do grupo I, grupo II e grupo XIII da tabela periódica.

Como componente de catalisador de composto organometálico [B], pode ser usado compostos contendo um metal do grupo XIII, por exemplo, compostos organoalumínio,

compostos alquilados complexos de um metal de grupo I e alumínio, compostos organometálicos de um metal do grupo II, e similares. Desses, os compostos organoalumínios são preferidos.

5 O componente de catalisador de composto organometálico [B] é especificamente descrito nos documentos conhecidos acima descritos em detalhe, e exemplos de tais componentes de catalisador de composto organometálico [B] incluem compostos de organoalumínio representados pela fórmula
10 geral (4):

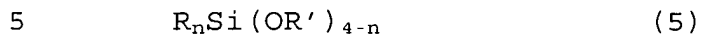


(na fórmula geral (4), R^a representa um grupo hidrocarboneto tendo 1 a 12 átomos de carbono, X representa um halogênio ou hidrogênio, e n é $1 \leq n \leq 3$). Na fórmula
15 geral (4), R^a representa um grupo hidrocarboneto tendo 1 a 12 átomos de carbono, por exemplo, um grupo alquila, grupo cicloalquila, ou grupo arila. Exemplos específicos incluem grupo metila, grupo etila, grupo n-propila, grupo isopropila, grupo isobutila, grupo pentila, grupo hexila,
20 grupo octila, grupo ciclopentila, grupo ciclohexila, grupo fenila, grupo tolila e similares. Desses, trialquilalúminios das fórmulas acima em que $n=3$, particularmente, trietilalumínio, triisobutilalumínio e similares são preferíveis. Esses compostos podem também ser
25 usados como uma mistura de dois ou mais.

[Componente de catalisador [C]]

O catalisador de polimerização de olefina pode conter, se necessário, um componente de catalisador conhecido publicamente [C], junto com o componente de catalisador de
30 componente de organometálico [B]. Exemplos preferidos do

componente de catalisador [C] incluem compostos organossilícios. Como esse composto organossilício, por exemplo, compostos representados pela seguinte fórmula geral (5) são mencionados.



Na fórmula geral (5), R e R' representam um grupo hidrocarboneto, e n é um inteiro de $0 < n < 4$. Exemplos específicos preferidos dos compostos organossilício representados pela fórmula geral (5) incluem
 10 viniltrietóxisilano, difenildimetóxisilano, diciclohexildimetóxisilano, ciclohexilmetildimetóxisilano e diciclopentildimetóxisilano.

Os compostos de silano representados pela fórmula geral seguinte (6) descritos no WO 2004/016662 são também
 15 exemplos preferidos dos compostos organossilícios.



Na fórmula geral (6), R^a representa um grupo hidrocarboneto tendo 1 a 6 átomos de carbono. Exemplos de R^a incluem grupos hidrocarbonetos alifáticos saturados e
 20 insaturados tendo de 1 a 6 átomos de carbono, e exemplos particularmente preferidos incluem grupos hidrocarbonetos tendo de 2 a 6 átomos de carbono. Exemplos específicos dos mesmos incluem grupo metila, grupo etila, grupo n-propila, grupo iso-propila, grupo n-butila, grupo iso-butila, grupo
 25 séc-butila, grupo n-pentila, grupo iso-pentila, grupo ciclopentila, grupo n-hexila e grupo ciclohexila. Dentre esses, o grupo etila é particularmente preferido.

Na fórmula geral (6), R^b representa um grupo hidrocarboneto tendo 1 a 12 átomos de carbono ou
 30 hidrogênio. Exemplos de R^b incluem hidrogênio e grupos

hidrocarboneto alifáticos saturados ou insaturados tendo de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos específicos dos mesmos incluem átomo de hidrogênio, grupo metila, grupo etila, grupo n-propila, grupo iso-propila, grupo n-butila, grupo iso-butila, grupo sec-butila, grupo n-pentila, grupo iso-pentila, grupo ciclopentila, grupo n-hexila, grupo ciclohexila e grupo octila. Dentre esses, o grupo etila é particularmente preferido.

Na fórmula geral (6), R^c representa um grupo hidrocarboneto tendo 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de R^c incluem hidrogênio e grupos hidrocarboneto alifáticos saturados ou insaturados tendo de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos específicos dos mesmos incluem grupo metila, grupo etila, grupo n-propila, grupo iso-propila, grupo n-butila, grupo iso-butila, grupo sec-butila, grupo n-pentila, grupo iso-pentila, grupo ciclopentila, grupo n-hexila, grupo ciclohexila e grupo octila. Dentre esses, o grupo etila é particularmente preferido.

Exemplos específicos dos compostos representados pela fórmula geral (6) incluem:

dimetilaminotrietóxisilano,
 dietilaminotrietóxisilano,
 dietilaminotrimetóxisilano,
 dietilaminotrietóxisilano,
 dietilaminotri-n-propóxisilano,
 di-n-propilaminotrietóxisilano,
 metil-n-propilaminotrietóxisilano,
 t-butilaminotrietóxisilano

etil-n-propilaminotrietóxisilano,
 etil-iso-propilaminotrietóxisilano, e

metiletilaminotrietóxisilano.

Outros compostos são também úteis como um componente catalisador [C], com exemplos incluindo aqueles descritos acima como ésteres carboxilados aromáticos, ésteres carboxilados alicíclicos, e/ou compostos de poliéter tendo 5 duas ou mais ligações éter através de vários átomos de carbono que podem ser usados na preparação do componente de catalisador de titânio sólido [A].

Dentre os compostos de poliéter, 1,3-diéteres são 10 preferidos, e particularmente,

2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetóxiopropano,
2,2-diisobutil-1,3-dimetóxiopropano,
2-isopentil-2-isopropil-1,3-dimetóxiopropano,
2,2-diciclohexil-1,3-dimetóxiopropano,
15 2,2-bis(ciclohexilmetil)-1,3-dimetóxiopropano,
2-metil-2-n-propil-1,3-dimetóxiopropano, e
2,2-diethyl-1,3-dimetóxiopropano são preferidos.

Esses componentes de catalisador [C] podem ser usados unicamente ou em combinação de dois ou mais.

20 Exemplos preferidos dos catalisadores de polimerização de olefina que podem ser usados na presente invenção adicionalmente incluem compostos de metalloceno divulgados em JP2004168744A e similares, e os catalisadores de polimerização de olefina contém um componente de 25 catalisador de composto organometálico e um complexo organometálico tendo como um ligante um composto de fenóxiimina como divulgado em JP200128931A, JP2004646097A, JP2005002244A, JP2005002086A e similares.

O catalisador de polimerização de olefina da presente 30 invenção pode conter outros componentes úteis para a

polimerização de olefina, se necessário em adição aos componentes como descrito acima. Como outros componentes, por exemplo, óxidos de metal, tal como sílica e similares usados principalmente como um carreador, agentes antiestáticos, agentes de agregação de partículas, estabilizantes de armazenamento e similares são mencionados.

[Método para produção de partículas de polímero de etileno]

10 O método para a produção de partículas de polímero de etileno de acordo com a presente invenção compreende a polimerização de olefinas incluindo etileno usando o catalisador de polimerização da presente invenção. Na presente invenção, a "polimerização" pode referir à
15 homopolimerização e copolimerização, tal como copolimerização aleatória e copolimerização em bloco.

No método para a produção de partículas de polímero de etileno da presente invenção, está também dentro do escopo da invenção realizar a polimerização na presença de um
20 catalisador polimerizado, que é obtido por pré-polimerização de α -olefina na presença do catalisador de polimerização de olefina da presente invenção. Essa pré-polimerização é realizada pela polimerização de α -olefina em uma quantidade de 0,1 a 1000 g, preferivelmente 0,3 a
25 500 g, particularmente preferivelmente de 1 a 200 g por g do componente de catalisador sólido contido no catalisador de polimerização de olefina.

Na pré-polimerização a concentração do catalisador usada pode ser maior do que a concentração de catalisador
30 no sistema na polimerização.

É desejável que a concentração do componente de catalisador de titânio sólido [A] na pré-polimerização é usualmente 0,001 mmol a 200 mmol, preferivelmente 0,01 mmol a 50 mmol, particularmente preferivelmente 0,1 mmol a 20 mmol em termos de átomo de titânio por litro de um meio líquido.

A quantidade do componente catalisador de composto organometálico [B] na pré-polimerização pode ser tal que um polímero é produzido em uma quantidade de 0,1 g a 1000 g, preferivelmente 0,3 g a 500 g por g do componente de catalisado de titânio sólido [A]. É desejável que essa quantidade do componente de catalisador seja usualmente 0,1 mol a 300 mol, preferivelmente 0,5 mol a 100 mol, particularmente preferivelmente 1 mol a 50 mol por mol de átomos de titânio no componente de catalisador de titânio sólido [A].

Na pré-polimerização, o componente de catalisador [C] e outros componentes podem também ser usados se necessário. Nesse caso, esses componentes podem também ser usados em uma quantidade de 0,1 mol a 50 mol, preferivelmente de 0,5 mol a 30 mol, ainda preferivelmente de 1 mol a 10 mol por mol de átomos de titânio no componente de catalisador de titânio sólido [A].

Na pré-polimerização uma olefina e os componentes de catalisador são adicionados a um meio hidrocarboneto inerte, e a pré-polimerização é realizada sob condições brandas.

Nesse caso, exemplos específicos do meio hidrocarboneto inerte para ser usado incluem hidrocarbonetos alifáticos, tais como propano, butano,

pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano e querosene;

hidrocarbonetos alicíclicos, tais como cicloheptano, metilcicloheptano, ciclohexano, metilciclohexano, metilciclopentano, ciclooctano e metilciclooctano;

hidrocarbonetos aromáticos, tais como benzeno, tolueno e xileno;

hidrocarbonetos halogenados, tais como cloreto de etileno e clorobenzeno; e

10 misturas dos mesmos.

Desses meios de hidrocarboneto inerte, is hidrocarbonetos alifáticos são particularmente preferivelmente usados. Quando o meio de hidrocarboneto inerte é usado, a pré-polimerização é preferivelmente realizada no modo em batelada.

Por outro lado, a pré-polimerização pode ser realizada usando uma olefina como um solvente. A pré-polimerização pode ser realizada na ausência substancial de solvente. Nesse caso, é preferível realizar a polimerização continuamente.

A olefina pode ser usada na polimerização pode ser a mesma ou diferente das olefinas que serão usados na polimerização descrita adiante. Exemplos preferidos incluem etileno e propileno.

25 É desejável que a temperatura na pré-polimerização está na faixa de usualmente -20 a +100°C, preferivelmente -20 a +80°C, ainda preferivelmente 0 a +40°C.

A seguir, a polimerização pode ser realizada após a pré-polimerização ou realizada sem a pré-polimerização será ilustrado.

Na polimerização, o etileno é polimerizado na presença do catalisador de polimerização de olefina. Adicionalmente, ao etileno, as α -olefinas tendo 3 a 20 átomos de carbono, por exemplo, olefinas lineares, tais como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno e 1-eicoseno, ou olefinas ramificadas, tais como 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno e 3-metil-1-buteno, pode ser usado junto. Dessas α -olefinas, propileno, 1-buteno, 1-penteno e 4-metil-1-penteno são preferidos.

Juntas com essas α -olefinas, os compostos vinilas aromáticos, tais como estireno e alilbenzeno; e compostos de vinila alicíclicos, tais como vinilciclohexano e vinilcicloheptano podem ser usados.

Na presente invenção, a pré-polimerização e a polimerização podem ser realizadas por qualquer um dos métodos de polimerização de fase líquida, tais como polimerização de volume, polimerização de solução e polimerização de suspensão, e métodos de polimerização de fase gasosa.

Quando a polimerização é polimerização de pasta, os hidrocarbonetos inertes usados na pré-polimerização podem ser usados como o solvente de reação, e também podem olefinas que são líquidas na temperatura de reação.

Na polimerização no método de polimerização da presente invenção, o componente de catalisador de titânio sólido [A] é usado em uma quantidade de usualmente 0,0001 mmol a 0,5 mmol preferivelmente 0,005 mmol a 0,1 mol em termos de átomo de titânio por litro do volume de polimerização. O componente de catalisador de composto

organometálico [B] é usado em uma quantidade de usualmente 1 mol a 2000 mols, preferivelmente de 5 mols a 500 mols por mol de átomos de titânio no componente de catalisador pré-polimerizado no sistema de polimerização. Quando o
5 componente de catalisador [C] é usado, é usado em uma quantidade de 0,001 mol a 50 mols, preferivelmente 0,01 mol a 30 mols, particularmente preferivelmente 0,05 mol a 20 mols baseado no componente de catalisador de composto organometálico [B].

10 Se a polimerização é realizada na presença de hidrogênio, o peso molecular do polímero resultante pode ser controlado. Particularmente, na produção das partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado da presente invenção é preferível realizar a polimerização de
15 etileno na presença de hidrogênio. Embora a razão para isso não seja clara agora, assumiu-se que quando a polimerização é realizada na presença de hidrogênio, a reação de transferência de cadeia com a olefina, tal como etileno é suprimida; desse modo as partículas de polímero de etileno
20 de peso molecular ultra elevado resultantes tem uma estrutura em que a molécula é terminada com uma ligação saturada. O polímero de etileno de peso molecular ultra elevado com tal estrutura é estável e não será desnaturado durante a moldagem.

25 Na polimerização na presente invenção a temperatura de polimerização de olefina é usualmente 20°C a 200°C, preferivelmente 30°C a 100°C, mais preferivelmente 50°C a 90°C. A pressão é ajustada em pressão usualmente ordinária a 10 MPa, preferivelmente 0,20 MPa a 5 MPa. No método de
30 polimerização da presente invenção, a polimerização pode

ser realizada por qualquer dos modos batelada, modo semicontínuo e modo contínuo. Adicionalmente, a polimerização pode ser realizada em 2 ou mais estágios sob diferentes condições de reação. Especificamente, é
5 preferível para produzir polímeros de etileno sob condições incluído:

(a) uma etapa em que um polímero de etileno é produzido que tem uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 2 dl/g ou mais e menos do que 10 dl/g, preferivelmente 3 dl/g ou
10 mais e menos do que 10 dl/, mais preferivelmente 5 dl/g ou mais ou menos do que 10 dl/g, e

(b) uma etapa em que o polímero de etileno é produzido o qual tem uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 5 dl/g ou mais e 35 dl/g ou menos, preferivelmente 7 dl/g ou mais ou 33
15 dl/g ou menos, mais preferivelmente 10 dl/g ou mais e 33 dl/g ou menos, particularmente preferivelmente 15 dl/g ou mais e 32 dl/g ou menos. Aqui é preferível que a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero obtido na etapa (a) e a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero obtido na etapa
20 (b) são diferentes; adicionalmente $[\eta]$ do polímero obtido na etapa (b) é maior do que a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero obtido na etapa (a). É mais preferível que a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero de etileno produzido na primeira etapa é menor do que as viscosidades
25 intrínsecas $[\eta]$ de todos os polímeros de etileno produzindo nas segunda e última etapas. Especialmente é preferível que a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero de etileno produzido na primeira etapa seja menor do que a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero de etileno finalmente obtido. A
30 faixa preferível da viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero

de etileno produzido na primeira etapa é a mesma que a faixa de $[\eta]$ do polímero de etileno obtido na etapa (a).

A razão de peso do polímero de etileno produzido na etapa (a) ao polímero de etileno produzido na etapa (b) varia dependendo das viscosidades intrínsecas dos polímeros. Por exemplo, a proporção do polímero de etileno produzido na etapa a é 0 a 50% de peso; a proporção do polímero de etileno produzido na etapa b é 100 a 50% de peso; e a razão de peso do polímero de etileno produzido na etapa a ao polímero de etileno produzido na etapa b é preferivelmente 5/95 a 50/50, mais preferivelmente 10/90 a 40/60, ainda preferivelmente 15/85 a 40/60. A razão de peso pode ser determinada por um método em que uma quantidade de absorção de etileno é medida em cada etapa, ou um método em que as resinas obtidas nas respectivas etapas são amostradas em uma pequena quantidade prescrita, e a quantidade de produção de resina em cada etapa é calculada do peso e de concentração da pasta, o teor de componentes de catalisador na resina, e similares.

Quando o etileno e outras olefinas opcionais são polimerizados com um catalisador contendo um componente de catalisador de titânio sólido, a reação de polimerização ocorre em sítios ativos de catalisador no componente de catalisador de titânio sólido. É assumido que um polímero produzido em um estágio inicial da reação de polimerização está localizado na superfície das partículas e um polímero produzido no último estágio da reação de polimerização está localizado dentro das partículas, de modo similar ao crescimento a um anel anual. Portanto, no caso de produção de polímeros de etileno em dois ou mais estágios sob

diferentes condições de reação, se a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero de etileno produzido no primeiro estágio é menos do que a velocidade intrínseca $[\eta]$ do polímero de etileno finalmente produzido, os inventores acreditam que há uma alta probabilidade de que o polímero tendo peso molecular relativamente baixo, irá formar a superfície das partículas e as partículas serão facilmente ligadas pela superfície mutuamente na moldagem por estiramento de fase sólida.

As partículas de polímero de etileno da presente invenção podem ser produzidas por métodos de polimerização conhecidos publicamente, tais como métodos de modo de batelada e métodos de modo contínuo. No caso da polimerização em multi estágio como descrita acima, pe preferível adotar métodos de modo em batelada. As partículas de polímero de etileno obtidas por um processo de modo de batelada são acreditadas de mostrar pouca variação de polímeros de etileno obtidos na etapa a e na etapa por todas as partículas e são acreditadas como sendo vantajosas na ligação mútua por pressão.

As partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado assim obtidas, podem ser quaisquer de homopolímeros, copolímeros aleatórios, copolímeros bloco e similares. Preferivelmente em termos de facilidade de obtenção ode um alto grau de cristanilidade, as partículas de polímero de etileno da presente invenção são preferivelmente um homopolímero de etileno.

As partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado da presente invenção podem ser partículas obtidas pela polimerização de etileno na presença do

catalisador de polimerização de olefina como descrito acima; entretanto, é preferível que as partículas sejam obtidas através de uma etapa em que as partículas são submetidas às temperaturas de 100°C ou maiores e não mais do que o ponto de fusão sob uma atmosfera de fase gasosa. Condições específicas são tais que a temperatura é de 100°C a 140°C, preferivelmente 105°C a 140°C, mais preferivelmente 110°C a 135°C, e o tempo é 15 minutos a 24 horas, preferivelmente 1 a 10 horas mais preferivelmente 1 a 4 horas. Especificamente mencionado é um método em que as partículas de polímero de etileno obtidas por polimerização são mantidas sob as condições acima usando um forno ou similar, e um método em que após a reação de polimerização na produção nas partículas de polímero de etileno, uma etapa de secagem ou similar é realizada sob as condições acima. Através de tal tratamento, as partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevados atingem um alto grau de cristalinidade.

Em uma modalidade preferida, as partículas de polímero de etileno são obtidas através de uma etapa sob a atmosfera de fase líquida sob condições de 90°C a 140°C preferivelmente 95°C a 140°C, mais preferivelmente 95°C a 135°C, ainda preferivelmente 95°C a 130°C para 15 minutos a 24 horas, preferivelmente 1 a 10 horas, mais preferivelmente 1 a 4 horas.

O artigo moldado de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado da presente invenção é obtido por moldagem de partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado por um método de moldagem de polietileno de peso molecular ultra elevado conhecido

publicamente. O artigo moldado da presente invenção tende a ser excelente em resistência já que o polímero de etileno de peso molecular ultra elevado tem um alto grau de cristanilidade. Quando o polímero de etileno usado é obtido
5 por um método de polimerização em multi estágio , a moldabilidade tende a ser excelente; assim, o grau de liberdade do formato do artigo moldado é esperado aumentar mais do que em métodos convencionais. Dentre os artigos moldados da presente invenção, um artigo moldado obtido por
10 um método de estiramento de fase sólida é particularmente preferido.

Com relação às condições para o método de estiramento de fase sólida, as condições conhecidas descritas nos Documentos de Patentes 3 a 5 e similares podem ser usadas
15 sem limitação, exceto para o uso das partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado. Por exemplo, as partículas de polímero de etileno da presente invenção são ligadas por pressão sob uma pressão de 10 MPa ou mais em uma folha, e a folha é então estirada sob tensão em uma
20 temperatura relativamente alta, ou estirada sob pressão aplicada usando um rolo ou similar. A temperatura nessa moldagem é preferivelmente não mais do que o ponto de fusão das partículas do polímero de etileno; entretanto a moldagem no ponto de fusão ou maior é permissível fornecido
25 que o fluxo de fusão não ocorra substancialmente.

O estiramento do artigo moldado usando as partículas de polímero de etileno da presente invenção e as propriedades físicas do artigo moldado estirado podem ser avaliadas pelos métodos seguintes.

30 (Ampliação de estiramento)

As partículas de polímero de etileno são prensadas em uma temperatura de 136°C e uma pressão de 15,2 MPa por 30 minutos para fabricar uma folha com uma espessura de aproximadamente 500 μm a qual é então cortada em um formato longitudinal de 35 mm x transversal 7 mm.

Separadamente um artigo moldado de polietileno de alta densidade cilíndrico com sua ponta formada na forma de um bico convexo é fabricada, e esse artigo moldado é cruzado ao longo do eixo central (aqui em diante, referido como tarugo).

A folha de corte é envolvida e fixada entre as faces de plano cruzadas do tarugo.

O tarugo nesse estado é passado em uma velocidade de 1 cm/minuto através de um bocal na forma de um bico côncavo aquecido em 120°C, e portanto a folha é estirada por compressão. O formato afunilado do bocal e o formato afunilado do tarugo são correspondentes.

A razão das áreas de seção transversal da entrada à saída do bocal é 6:1, e a folha é estirada seis vezes do comprimento original na direção longitudinal (pré-estiramento).

Então, a folha estirada obtida no pré-estiramento, é cortada e ajustada a um testador de tração (fabricado por Instron, Testador universal tipo 55R1122) de modo que a passagem de bucha é 9 mm. Sob condições de uma temperatura de 135°C e uma velocidade de tração de 18 mm/minuto, a folha é estirada uniaxialmente na mesma direção que para o pré-estiramento até a ocorrência de fratura.

A segunda ampliação de estiramento é multiplicada por seis que é a ampliação no pré-estiramento para dar um valor

que é avaliado como a ampliação de estiramento.

(Propriedades físicas)

Com base nos padrões ASTM, a força de tração e o módulo elástico de tração do artigo moldado estirado podem
5 ser medidos usando um testador de tração (fabricado por Instron, testador universal do tipo 55R1122).

O polímero de etileno da presente invenção é capas de alta performance com a ampliação de estiramento de 90 vezes ou mais. A ampliação de estiramento é mais preferível de 90
10 a 500 vezes, ainda preferivelmente, 100 a 400 vezes, particularmente preferivelmente 120 a 350 vezes, especialmente 140 a 350 vezes.

É conhecido a aqueles de habilidade na técnica que há usualmente uma tendência de resistência melhorada de um
15 artigo moldado estirado quando a ampliação de estiramento é maior. Isto é, a ampliação de estiramento melhorada é vantajosa para a obtenção de um filamento ou folha de alta resistência.

O artigo moldado de fase sólida da presente invenção
20 pode ser moldado em ampliação de estiramento alta, e portanto é esperado ter alta resistência. Já que a moldagem por estiramento de fase sólida não envolve um solvente, a instalação de moldagem é relativamente simples e a influência adversa em ambientes é pequena; portanto, alta
25 contribuição para a sociedade é esperada.

(Exemplos)

A seguir, a presente invenção será ilustrada com base nos exemplos, mas é desnecessário dizer que a presente invenção não é limitada aos seguintes exemplos a menos que
30 desvie do escopo.

Nos seguintes exemplos a viscosidade intrínseca $[\eta]$ de partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado, o grau de cristanilidade das mesmas e o formato da superfície de partícula foram medidos pelos seguintes métodos.

(Viscosidade intrínseca $[\eta]$)

As partículas de polímero de etileno de peso molecular ultra elevado foram dissolvidas em decalina e a viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi medida em decalina em uma temperatura de 135°C.

(Grau de cristanilidade)

O grau de cristanilidade foi medido por um método de transmissão de difração de raio X de ângulo aberto usando o seguinte aparelho e condições.

Aparelho de análise de cristal de raio x: Aparelho do tipo RINT2500 fabricado por Rigaku Corporation

Fonte de raio x: CuK α

Saída: 50 KV, 300 mA

Detector: Contador de cintilação

Amostra: As partículas de polímero foram usadas como estavam.

Especificamente aproximadamente 0,002 g das partículas de polímero foram colocadas em uma tábua de amostra rotatória montada no aparelho tipo RINT2500 fabricado por Rigaku Corporation e a transmissão de difração de raio X de anglo aberto foi realizada durante a rotação da tábua de amostra em 77 rpm.

Do perfil de difração de raio X de ângulo aberto resultante o grau de cristanilidade foi calculado.

(Observação SEM)

As partículas de polímero de etileno foram depositadas em uma tábua de amostra tendo um diâmetro de aproximadamente 1 cm de microscópio eletrônico de varredura do tipo JSM-6300F fabricado por JEOL Ltd., e a amostra foi observada por SEM em temperatura ambiente, e uma fotografia aumentada para 2000 vezes foi obtida. Da fotografia, a presença ou ausência de uma estrutura de filamento foi confirmada e a largura e comprimento da estrutura de filamento foi medida.

10 (Diâmetro de partícula médio, e proporção de partículas com um diâmetro de partícula de 355 μm ou mais)

Usando sete peneiras com diâmetros de malha de 45 μm a 850 μm , 5 gramas de partículas de polímero de etileno contendo quantidade extremamente pequena de negro de carbono misturado como um agente anti-estático foi classificada.

Com base nos resultados o diâmetro de partícula médio foi calculado medindo o diâmetro médio por um método ordinário.

20 Por outro lado, com relação à proporção de partículas com um diâmetro de partícula de 355 μm ou mais, a mesma graduação como descrita acima foi realizada exceto que uma peneira com um diâmetro de malha de 355 μm foi usada, e a proporção do peso das partículas na peneira baseado no peso total das partículas antes da graduação foi calculado.

25 Quando uma peneira com um diâmetro de malha 355 μm é usada na graduação no método de cálculo de diâmetro de partícula médio, o diâmetro de partícula médio e a proporção de partículas com um diâmetro de partícula de 355 μm ou mais

30 pode ser medido em um momento.

(Ampliação de estiramento)

As partículas de polímero de etileno foram prensadas em uma temperatura de 136°C e uma pressão de 15,2 MPa por 30 minutos para fabricar uma folha com uma espessura de
5 aproximadamente de 500 μm , que foi então cortada em um formato longitudinal 35mm x transversal 7mm.

Separadamente um artigo moldado de polietileno de alta densidade cilíndrico com sua ponta formada na forma de um bico convexo foi fabricado, e esse artigo moldado foi
10 cruzado ao longo do eixo central (aqui em diante, referido como tarugo).

A folha de corte foi envolvida e fixada entre as faces planas cruzadas do tarugo.

O tarugo nesse estado foi passado em uma velocidade de
15 1cm/min através de um bocal na forma de um bico côncavo aquecido em 120°C, e assim a folha foi estirada por compressão. O formato afunilado côncavo do bocal e o formato afunilado do tarugo são correspondentes.

A razão das áreas transversais seccionais da entrada
20 para a saída do bocal foi 6:1, e a folha foi estirada para 6 vezes do comprimento original na direção longitudinal (pré-estiramento).

Então a folha estirada obtida no pré-estiramento foi cortada e ajustada a um testador de tração (fabricado por
25 INSTRON, testador universal tipo 55R1122) de modo que o espaço de bucha foi de 9 mm. Sob condições de uma temperatura de 135°C e uma velocidade de tração de 18 mm/min, a folha foi estirada uniaxialmente na mesma direção como para o pré-estiramento até a ocorrência de fratura (a
30 ampliação de estiramento que poderia ser medida sob as

condições acima foi de aproximadamente de 33 vezes no máximo). A medida foi repetida 3 a 5 vezes e o valor mais alto foi adotado como o valor de ampliação de estiramento.

A segunda ampliação de estiramento foi multiplicada por 6 que foi a ampliação no pré-estiramento para dar um valor que foi avaliado como ampliação de estiramento (portanto, a ampliação de estiramento poderia ser medida por esse método de avaliação foi de aproximadamente 200 vezes no máximo).

10 [Exemplo 1]

(Preparação de componente catalisador de titânio sólido [A1])

75 g de cloreto de magnésio anidro, 280,3 de decano e 308,3 gramas de álcool 2-etilexila foi reagido aquecendo em 130°C por 3 horas para dar uma solução homogênea. Então, nessa solução foi adicionado 19,9 g de 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetóxiopropano. A mistura foi agitada em 100°C por 1 hora.

A solução homogênea assim obtida foi resfriada em temperatura ambiente, e então 30 ml dessa solução homogênea foi adicionado gota a gota a 80 ml de tetracloreto de titânio mantido em -20°C com agitação sob 45 minutos. Após o término da adição gota a gota, a temperatura dessa mistura líquida foi elevada a 110°C em 6 horas. Quando a temperatura alcançou 110°C, 0,55 g de 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetóxiopropano foi adicionado no líquido misturado, e a mistura foi mantida na mesma temperatura por 2 horas com agitação. Após o término da reação por 2 horas, uma parte sólida foi coletada por filtração a quente, e essa parte sólida foi ressuspensa em 100 ml de tetracloreto

de titânio, então reagida novamente por aquecimento em 110°C por 2 horas. Após o término da reação, uma parte sólida foi coletada novamente por filtração a quente e lavada suficientemente com decano em 90°C e hexano até que
5 nenhum composto de titânio livre fosse detectado na solução de lavagem. O componente de catalisador de titânio sólido preparado pela operação acima foi armazenado em uma pasta de decano e uma parte dessa pasta foi seca para o propósito de investigação da composição de catalisador. O componente
10 de catalisador de titânio sólido [A1] assim obtido teve a seguinte composição: 2,8% de peso de titânio, 17% de peso de magnésio, 58% de peso de cloro, 19,5% de peso de 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetóxiopropano e 1,2% de peso de resíduo de álcool 2-etilhexil.

15 (Polimerização)

Em um recipiente de polimerização purgado suficientemente com nitrogênio tendo um teor de volume de 1 litro foi adicionado 500 ml de heptano purificado em temperatura ambiente e 0,5 mmol de triisobutil alumínio
20 como o componente de catalisador de composto organometálico [B1] e 0,005 mmol em termos de átomos de titânio do componente de catalisador de titânio sólido [A1] foram adicionados sob uma atmosfera de etileno em 78°C. Subsequentemente, 25 ml de hidrogênio foi adicionado, e a
25 polimerização de etileno foi realizada em uma temperatura de 80°C por 2,5 horas por alimentação de etileno em uma taxa constante de 0,4 litros/min. A pressão durante a polimerização foi elevada para 0,46 MPa em termos de pressão manométrica. Após o término da polimerização, a
30 pasta produzida contendo um sólido formado foi filtrada e o

sólido foi seco sob pressão reduzida durante a noite em uma temperatura de 80°C, e então mantido em uma temperatura de 120°C por 3 horas. Adicionalmente, por meio de uma peneira com um tamanho de malha de 355 μm , partículas com um diâmetro de partícula de 355 μm ou mais foram removidas. As partículas de polímero de etileno resultantes tiveram uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 18,5 dl/g, um grau de cristalinidade de 83% e um diâmetro de partícula médio de 200 μm . A atividade de polimerização foi 20.600 g/mmol-Ti.

10 A inclusão de partículas com um diâmetro de partícula de 355 μm ou mais não foi reconhecida.

A observação SEM confirmou a presença de diversos formatos de filamento principalmente tendo uma largura de 0,3 μm a 0,5 μm e um comprimento de 3 μm a 10 μm nas superfícies das partículas de etileno resultantes. Uma fotografia SEM da superfície de uma partícula é mostrada na figura 1.

15

As partículas de polímero de etileno foram ligadas por pressão em uma temperatura de 130°C para fabricar uma folha e a folha foi estirada para diversas vezes em uma atmosfera de uma temperatura de 125°C. Nenhuma quebra da folha foi observada.

20

Adicionalmente, a ampliação do estiramento foi medida resultando em 99 vezes.

25 [Exemplo 2]

(Polimerização)

Primeira etapa: Em um recipiente de polimerização purgado suficientemente com nitrogênio tendo um teor de volume de 1 litro foi adicionado 500 ml de heptano purificado em temperatura ambiente e 0,5 mmol de

30

triisobutil alumínio como o componente de catalisador de composto organometálico [B1] e 0,005 mmol em termos de átomos de titânio do componente de catalisador de titânio sólido [A1] foram adicionados sob uma atmosfera de etileno em 78°C. Subsequentemente, 75 ml de hidrogênio foi adicionado, e a polimerização de etileno foi realizada em uma temperatura de 80°C por 1 hora por alimentação de etileno em uma taxa constante de 0,4 litros/min. Nesse ponto, 10 ml da pasta foi amostrada do recipiente de polimerização. A pasta foi filtrada e o resíduo foi seco para dar um sólido branco. A viscosidade intrínseca $[\eta]$ desse sólido branco foi medida como sendo 8,5 dl/g.

Segunda Etapa: Após o término da polimerização, o recipiente foi purgado com etileno e hidrogênio e a pressão foi retornada a pressão normal. Então, 10 ml de hidrogênio foi introduzido, e a polimerização de etileno foi realizada em 80°C por 105 minutos alimentando o etileno em uma taxa constante de 0,4 litro/min.

Após o término da polimerização, a pasta produzida contém um sólido formado foi filtrada. O sólido foi seco sob pressão reduzida durante a noite em uma temperatura de 80°C e assim mantido em uma temperatura de 130°C por 3 horas.

Adicionalmente, por meio de uma peneira com um tamanho de malha de 355 μm , partículas com um diâmetro de partícula de 355 μm ou mais foram removidas.

As partículas de polímero de etileno resultantes tiveram uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 23,6 dl/g, um grau de cristalinidade de 83% e um diâmetro de partícula médio de 210 μm . A atividade de polimerização foi 22.200

g/mmol-Ti. A inclusão de partículas com um diâmetro de partícula de 355 μm ou mais não foi reconhecida. A razão de quantidades de polimerização na primeira etapa para a segunda etapa, primeira etapa/segunda etapa, foi 3/7 por peso, calculada do peso do polímero de etileno obtido acima, o peso das partículas do polímero de etileno amostradas na primeira etapa e a concentração de pasta. Desses resultados a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero produzido na segunda etapa foi 30,1 dl/g.

10 A observação SEM confirmou a presença de diversos formatos de filamento principalmente tendo uma largura de 0,3 μm a 0,5 μm e um comprimento de 3 μm a 10 μm nas superfícies das partículas de etileno resultantes.

As partículas de polímero de etileno foram ligadas por pressão em uma temperatura de 130°C para fabricar uma folha e a folha foi estirada para diversas vezes em uma atmosfera de uma temperatura de 125°C. Nenhuma quebra da folha foi observada.

Adicionalmente, a ampliação do estiramento foi medida resultando em 193 vezes.

[Exemplo 3]

(Polimerização)

A polimerização foi realizada na mesma maneira como no exemplo 2 exceto que a quantidade de hidrogênio foi de 150 ml e o tempo de polimerização foi de 48 minutos na primeira etapa e a quantidade de hidrogênio foi 20 ml e o tempo de polimerização foi 110 minutos na segunda etapa. Adicionalmente, por meio de uma peneira com um tamanho de malha de 355 μm , partículas com um diâmetro de partícula de 355 μm ou mais foram removidas.

As partículas de polímero de etileno resultantes tiveram uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 22,2 dl/g, um grau de cristanilidade de 83% e um diâmetro de partícula médio de 200 μm . A atividade de polimerização foi 19.900 g/mmol-Ti. A inclusão de partículas com um diâmetro de partícula de 355 μm ou mais não foi reconhecida.

O polímero obtido na primeira etapa teve uma viscosidade intrínseca de 6,3 dl/g. A razão de quantidades de polimerização na primeira etapa para a segunda etapa, primeira etapa/segunda etapa, foi 2/8 por peso. O polímero produzido na segunda etapa teve uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 26,2 dl/g.

A observação SEM confirmou a presença de diversos formatos de filamento principalmente tendo uma largura de 0,3 μm a 0,5 μm e um comprimento de 3 μm a 10 μm nas superfícies das partículas de etileno resultantes.

As partículas de polímero de etileno foram ligadas por pressão em uma temperatura de 130°C para fabricar uma folha e a folha foi estirada para diversas vezes em uma atmosfera de uma temperatura de 125°C. Nenhuma quebra da folha foi observada.

Adicionalmente, a ampliação do estiramento foi medida, e a folha foi descoberta sendo estirada a 200 vezes sem fratura.

[Exemplo 4]

(Polimerização)

A polimerização foi realizada na mesma maneira como no exemplo 2 exceto que a quantidade de hidrogênio foi de 150 ml e o tempo de polimerização foi de 53 minutos na primeira etapa e a quantidade de hidrogênio foi 10 ml e o tempo de

polimerização foi 107 minutos na segunda etapa. Adicionalmente, por meio de uma peneira com um tamanho de malha de 355 μm , partículas com um diâmetro de partícula de 355 μm ou mais foram removidas.

5 As partículas de polímero de etileno resultantes tiveram uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 21,9 dl/g, um grau de cristalinidade de 83% e um diâmetro de partícula médio de 200 μm . A atividade de polimerização foi 19.800 g/mmol-Ti. A inclusão de partículas com um diâmetro de
10 partícula de 355 μm ou mais não foi reconhecida.

O polímero obtido na primeira etapa teve uma viscosidade intrínseca de 5,0 dl/g. A razão de quantidades de polimerização na primeira etapa para a segunda etapa, primeira etapa/segunda etapa, foi 3/7 por peso. O polímero
15 produzido na segunda etapa teve uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 29,1 dl/g.

A observação SEM confirmou a presença de diversos formatos de filamento principalmente tendo uma largura de 0,3 μm a 0,5 μm e um comprimento de 3 μm a 10 μm nas
20 superfícies das partículas de etileno resultantes.

As partículas de polímero de etileno foram ligadas por pressão em uma temperatura de 130°C para fabricar uma folha e a folha foi estirada para diversas vezes em uma atmosfera de uma temperatura de 125°C. Nenhuma quebra da folha foi
25 observada.

Adicionalmente, a ampliação do estiramento foi medida, e a folha foi descoberta sendo estirada a 200 vezes sem fratura.

[Exemplo 5]

30 (Polimerização)

A polimerização foi realizada na mesma maneira como no exemplo 2 exceto que a quantidade de hidrogênio foi de 300 ml e o tempo de polimerização foi de 55 minutos na primeira etapa e a quantidade de hidrogênio foi 10 ml e o tempo de polimerização foi 130 minutos na segunda etapa. Adicionalmente, por meio de uma peneira com um tamanho de malha de 355 μm , partículas com um diâmetro de partícula de 355 μm ou mais foram removidas.

As partículas de polímero de etileno resultantes tiveram uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 21,0 dl/g, um grau de cristanilidade de 84% e um diâmetro de partícula médio de 190 μm . A atividade de polimerização foi 18.800 g/mmol-Ti. A inclusão de partículas com um diâmetro de partícula de 355 μm ou mais não foi reconhecida.

O polímero obtido na primeira etapa teve uma viscosidade intrínseca de 2,9 dl/g. A razão de quantidades de polimerização na primeira etapa para a segunda etapa, primeira etapa/segunda etapa, foi 2/8 por peso. O polímero produzido na segunda etapa teve uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 25,5 dl/g.

A observação SEM confirmou a presença de diversos formatos de filamento principalmente tendo uma largura de 0,3 μm a 0,5 μm e um comprimento de 3 μm a 10 μm nas superfícies das partículas de etileno resultantes.

As partículas de polímero de etileno foram ligadas por pressão em uma temperatura de 130°C para fabricar uma folha e a folha foi estirada para diversas vezes em uma atmosfera de uma temperatura de 125°C. Nenhuma quebra da folha foi observada.

Adicionalmente, a ampliação do estiramento foi medida,

resultando em 173 vezes.

[Exemplo 6]

(Polimerização)

A polimerização foi realizada na mesma maneira como no
5 exemplo 3 exceto que a quantidade de hidrogênio foi de 15
ml na segunda etapa. Uma peneira com um tamanho de malha de
378 μm foi usada ao invés de uma peneira com um tamanho de
malha de 355 μm .

A ampliação do estiramento foi mais de 200 vezes e a
10 proporção de partículas com um diâmetro de partícula de 355
 μm ou mais foi 1,8% de peso de todas as partículas.

Houve uns poucos locais onde a irregularidade foi
observada visualmente na superfície da folha pré-estirada.
Uma porção com a irregularidade foi cortada, e essa amostra
15 de folha pré-estirada foi estirada pela segunda vez. Como
um resultado a amostra foi fraturada em uma ampliação de 10
vezes ou menos (60 vezes ou menos como total de ampliação
de estiramento).

A ampliação de mais de 200 vezes foi o resultado de
20 uma porção da qual a irregularidade de superfície não foi
observada visualmente.

Os resultados são mostrados na tabela 1.

[Exemplo 7]

(Polimerização)

25 A polimerização foi realizada na mesma maneira como no
exemplo 3. Uma peneira com um tamanho de malha de 378 μm
foi usada ao invés de uma peneira com um tamanho de malha
de 355 μm .

A ampliação do estiramento foi mais de 200 vezes e a
30 proporção de partículas com um diâmetro de partícula de 355

µm ou mais foi 4,4% de peso das partículas inteiras.

Houve muitos locais onde a irregularidade foi observada visualmente na superfície da folha pré-estirada. Uma porção com a irregularidade foi cortada, e essa amostra
5 de folha pré-estirada foi estirada pela segunda vez. Como um resultado a amostra foi fraturada em uma ampliação de 10 vezes ou menos (60 vezes ou menos como total de ampliação de estiramento).

A ampliação de mais de 200 vezes foi o resultado de
10 uma porção da qual a irregularidade de superfície não foi observada visualmente.

Os resultados são mostrados na tabela 1.

[Exemplo 8]

(Polimerização)

15 A polimerização foi realizada na mesma maneira como no exemplo 4. Uma peneira com um tamanho de malha de 378 µm foi usada ao invés de uma peneira com um tamanho de malha de 355 µm.

A ampliação do estiramento foi mais de 200 vezes e a
20 proporção de partículas com um diâmetro de partícula de 355 µm ou mais foi 6,0% de peso das partículas inteiras.

Houve muitos locais onde a irregularidade foi observada visualmente na superfície da folha pré-estirada. Uma porção com a irregularidade foi cortada, e essa amostra
25 de folha pré-estirada foi estirada pela segunda vez. Como um resultado a amostra foi fraturada em uma ampliação de 10 vezes ou menos (60 vezes ou menos como total de ampliação de estiramento).

A ampliação de mais de 200 vezes foi o resultado de
30 uma porção da qual a irregularidade de superfície não foi

observada visualmente.

Os resultados são mostrados na tabela 1.

[Exemplo comparativo 1]

(Preparação de componente de catalisador de titânio
5 sólido [A2])

95,2g de cloreto de magnésio anidro, 398,4 de decano e
306 gramas de álcool 2-etilhexila foi reagido aquecendo em
140°C por 6 horas para dar uma solução homogênea. Então,
17,6 g de benzoato de etila foi adicionado nessa solução, e
10 a mistura foi agitada em 130°C por uma hora.

A solução homogênea assim obtida foi resfriada em
temperatura ambiente, e então 50 ml dessa solução homogênea
foi adicionada gota a gota a 200 ml de tetracloreto de
titânio mantido em 0°C com agitação sob 1 hora. Após o
15 término da adição gota a gota, a temperatura dessa mistura
líquida foi elevada a 80°C em 2,5 horas. Quando a
temperatura alcançou 80°C, 2,35 g de benzoato de etila foi
adicionado no líquido misturado, e a mistura foi mantida na
mesma temperatura por 2 horas com agitação. Após o término
20 da reação por 2 horas, uma parte sólida foi coletada por
filtração a quente, e essa parte sólida foi ressuspensa em
100 ml de tetracloreto de titânio, então reagida novamente
por aquecimento em 90°C por 2 horas. Após o término da
reação, uma parte sólida foi coletada novamente por
25 filtração a quente e lavada suficientemente com decano em
90°C e hexano até que nenhum composto de titânio livre
fosse detectado na solução de lavagem. O componente de
catalisador de titânio sólido [A2] preparado pela operação
acima foi armazenado em uma pasta de decano.

30 (Polimerização)

Em um recipiente de polimerização purgado suficientemente com nitrogênio tendo um teor de volume de 1 litro foi adicionado 500 ml de heptano purificado em temperatura ambiente e 0,5 mmol de triisobutil alumínio como o componente de catalisador de composto organometálico [B1] e 0,004 mmol em termos de átomos de titânio do componente de catalisador de titânio sólido [A2] foram adicionados sob uma atmosfera de etileno em 78°C. Subsequentemente, a temperatura foi elevada a 80°C, e então a polimerização do etileno foi realizado por 55 minutos. A pressão durante a polimerização foi mantida em 0,8 MPa em termos de pressão manométrica. Após o término da polimerização, a pasta contendo um sólido purificado foi filtrada, e o sólido foi seco sob pressão reduzida durante a noite em uma temperatura de 80°C. Adicionalmente, por meio de uma peneira com um tamanho de malha de 355 µm, partículas com um diâmetro de partícula de 355 µm ou mais foram removidas.

As partículas de polímero de etileno resultantes tiveram uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 18,6 dl/g, um grau de cristanilidade de 77% e um diâmetro de partícula médio de 180 µm. A atividade de polimerização foi 32.000 g/mmol-Ti. A inclusão de partículas com um diâmetro de partícula de 355 µm ou mais não foi reconhecida.

A observação SEM confirmou a presença de diversos formatos de filamento principalmente tendo uma largura de 0,3 µm a 0,5 µm e um comprimento de 3 µm a 10 µm nas superfícies das partículas de etileno resultantes.

A viscosidade intrínseca e o grau de cristanilidade das partículas de polímero de etileno aproximadamente o

mesmo que aqueles polietilenos de peso molecular ultra-elevados disponível comercialmente.

As partículas de polímero de etileno foram ligadas por pressão em uma temperatura de 130°C para fabricar uma folha e a folha foi estirada para diversas vezes em uma atmosfera de uma temperatura de 125°C; entretanto, a folha foi fraturada imediatamente.

Adicionalmente, a ampliação do estiramento foi medida sob as condições acima resultando em 29 vezes.

	Atividade de Polimerização	Grau de cristalização	Primeiro Passo		Partículas inteiras de viscosidade intrínseca $[\eta]$	Diâmetro de partícula médio D50 μm	Proporção de partículas com diâmetro de partícula de $355\mu\text{m}$ ou mais	Ampliação do desenho
			Viscosidade intrínseca $[\eta]$	Proporção de quantidade de polimerização				
	g/mmol-Ti	%	dl/g	% de peso	dl/g	μm	% de peso	-vezes
Exemplo 1	20.600	83	-	-	18,5	200	0	99
Exemplo 2	22.200	83	8,5	30	23,6	210	0	193
Exemplo 3	19.900	83	6,3	20	22,2	200	0	>200 ^{a)}
Exemplo 4	19.800	83	5,0	30	21,9	200	0	>200 ^{a)}
Exemplo 5	18.800	84	2,9	20	21,0	190	0	173
Exemplo 6	20.000	83	5,5	20	23,0	180	1,8	>200 ^{a)b)}
Exemplo 7	19.800	84	6,1	20	21,4	195	4,4	>200 ^{a)b)}
Exemplo 8	20.200	83	7,8	30	21,0	210	6,0	>200 ^{a)b)}
Exemplo Comparativo 1	32.000	77	-	-	18,6	180	0	29

a) A folha não foi fraturada

b) As amostras medidas foram fraturadas em alguns casos na segunda medida de estiramento em uma ampliação de 10 vezes ou mais (60 vezes ou menos como ampliação de estiramento total)

APLICABILIDADE INDUSTRIAL

As partículas de polímero de etileno da presente invenção tem um peso molecular elevado e alto grau de cristanilidade e tem um formato de superfície específico.

5 Elas podem portanto dar um artigo moldado de resistência alta particularmente por moldagem por estiramento de fase sólida. As partículas de polímero de etileno foram adequadas para moldagem por estiramento de fase sólida.

REIVINDICAÇÕES

1. Partículas de polímero de etileno caracterizadas pelo fato de ter:

(I) uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ na faixa de 5 dl/g a 30 dl/g,

(II) um grau de cristanilidade de 80% ou mais, e

(III) um formato com uma largura de 0,1 μm a 3 μm e um comprimento de 2 μm a 20 μm na superfície das partículas.

2. Partículas de polímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que a proporção de partículas com um diâmetro de partícula de 355 μm ou mais é de 2% do peso ou menos do total de partículas e o diâmetro de partícula médio é de 100 μm a 300 μm .

3. Partículas de polímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que são obtidas pela reação de etileno em uma quantidade de 500 g ou mais por grama de componente catalisador sólido.

4. Partículas de polímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que são obtidas pela polimerização de olefinas incluindo etileno, na presença de um catalisador de polimerização de olefina compreendendo:

[A] um componente catalisador de titânio sólido incluindo magnésio, halogênio e titânio, e

[B] um componente catalisador de composto organometálico incluindo um elemento metal selecionado do grupo I, grupo II e grupo XIII da tabela periódica.

5. Método para a produção de partículas de polímero de etileno da reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender uma etapa de polimerização de olefinas

incluindo etileno, na presença de um catalisador de polimerização de olefina compreendendo:

[A] um componente catalisador de titânio sólido incluindo magnésio, halogênio e titânio, e

5 [B] um componente catalisador de composto organometálico incluindo um elemento metal selecionado do grupo I, grupo II e grupo XIII da tabela periódica,

e uma etapa de submeter o polímero obtido na etapa acima à uma temperatura de não menos de 100°C e não mais do
10 que o ponto de fusão do polímero por 15 minutos a 24 horas.

6. Método para a produção de partículas de polímero de etileno da reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) uma etapa de produção um polímero de etileno tendo
15 uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de não menos de 2 dl/g e menos do que 10 dl/g, e

(b) uma etapa de produção de um polímero de etileno tendo uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de não menos de 5 dl/g e não mais que 35 dl/g,

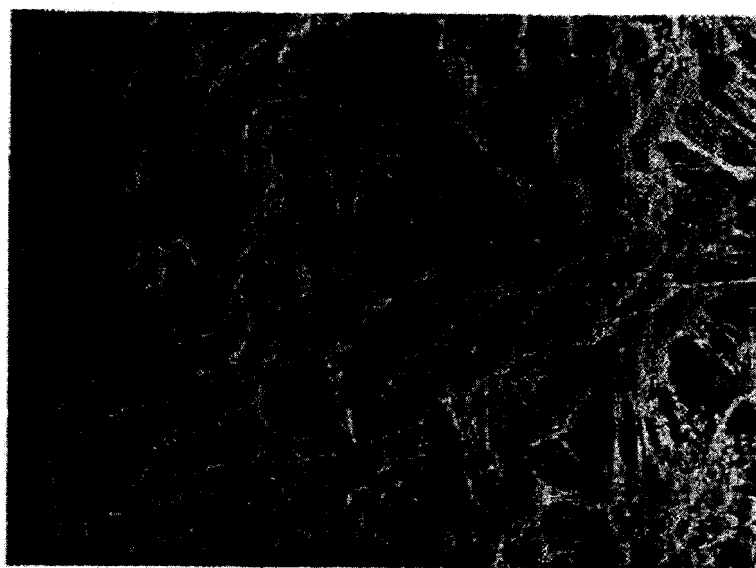
20 em que a proporção do polímero de etileno produzido na etapa a é 0 a 50% de peso e a proporção do polímero de etileno produzido na etapa b é 100 a 50% de peso por 100% de peso do total dos polímeros de etileno produzidos nas etapas acima, e a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero de
25 etileno produzido na etapa a é menor que a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero de etileno na etapa b.

7. Artigo moldado caracterizado pelo fato de ser obtido pelo uso de partículas de polímero de etileno da reivindicação 1.

30 8. Artigo moldado, de acordo com a reivindicação 7,

. caracterizado pelo fato de ser obtido por um método de moldagem de extração de fase sólida.
.

Fig. 1



**PARTÍCULAS DE POLÍMERO DE ETILENO, MÉTODO DE PRODUÇÃO DAS
MESMAS E ARTIGO MOLDADO USANDO AS MESMAS**

A presente invenção fornece partículas de polímero de etileno por um método de fase sólida, tal como moldagem de extração de fase sólida e capaz de fornecer um artigo moldado com alta resistência.

As partículas de polímero de etileno tem uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 5 dl/g a 30 dl/g, um grau de cristalinidade tal alto quanto 80% ou mais, e um formato específico na superfície das partículas. As partículas de polímero de etileno podem ser obtidas, por exemplo, realizando a polimerização de olefinas, incluindo etileno usando um catalisador de polimerização de olefina contendo um componente catalisador de titânio sólido, incluindo magnésio, halogênio e titânio sob condições específicas.