



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

**(11) PI 0712945-9 B1**

**(22) Data do Depósito: 05/06/2007**

**(45) Data de Concessão: 08/05/2018**



---

**(54) Título:** PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE ETILENO ALFA-OLEFINA

**(51) Int.Cl.:** C08F 210/16

**(30) Prioridade Unionista:** 27/06/2006 US 60/816,840

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

**(72) Inventor(es):** JAMES M. FARLEY; CHRISTOPHER R. DAVEY; RAINER KOLB; MARK. P. OSSOWSKI

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE ETILENO ALFA-OLEFINA"

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção em geral refere-se a um processo para a manufatura de poliolefinas em reatores de polimerização com leito fluidizado de fase gasosa e às poliolefinas fabricadas através do mesmo.

Antecedentes

[0002] Avanços recentes na tecnologia de polimerização e catálise têm resultado na habilidade de se produzir muitos polímeros novos com propriedades físicas e químicas úteis em uma ampla variedade de aplicações e produtos superiores. Independentemente destes avanços tecnológicos na indústria das poliolefinas, problemas comuns ainda continuam persistindo, assim como novos desafios estão aparecendo.

[0003] Os avanços na tecnologia de polimerização geraram processos mais eficientes, altamente produtivos e economicamente melhores. O desenvolvimento de sistemas catalisadores com atividade em um único sítio ilustra de forma característica tais avanços. Demonstrou-se que os catalisadores com atividade em um único sítio são altamente úteis na preparação das poliolefinas, produzindo copolímeros relativamente homogêneos com boas taxas de polimerização, permitindo que se possa customizar as propriedades finais do polímero produzido. Ao contrário das composições catalisadoras Ziegler-Natta tradicionais, as composições catalisadoras com atividades em único sítio contêm compostos catalíticos nos quais cada molécula da composição catalisadora contém um ou apenas alguns sítios de polimerização. Os metallocenos são os mais bem-conhecidos tipo de precursores de

catalisadores com atividade em um único sítio, sendo complexos de coordenação organometálico contendo um ou mais partículas ligadas através de ligações pi (por exemplo, grupos cicloalcaadienila) em associação com um átomo metálico dos grupos IIIB a VIII ou da série dos lantanídeos da Tabela Periódica dos elementos.

[0004] Há um grande interesse na indústria com relação ao desenvolvimento de novos e melhores sistemas catalisadores metalocênicos, e quanto ao desenho de sistemas catalisadores para produção de novos polímeros para melhorar sua operabilidade ou processabilidade, e para melhorar a produtividade do catalisador. As variáveis do catalisador metalocênico incluem o átomo do mesmo, os ligantes ou as partículas ligadas por ligações pi associadas ao átomo de metal, o tipo de suporte utilizado para o catalisador, assim como qualquer ativador do catalisador e a redução da razão do catalisador ou dos precursores para o catalisador.

[0005] Infelizmente, melhorar a produtividade, operabilidade, processabilidade e o custo de um processo de polimerização significa superar uma série de obstáculos, especialmente quando se está introduzindo um novo catalisador. Algumas destas questões são discutidas em patentes e registros publicados de patentes incluindo: a U.S. Patent N° 6.339.134, a qual discute formas de melhorar as propriedades de fusão dos polímeros produzidos com metallocenos; a U.S. Patent N° 6.987.152, a qual discute o efeito da entrada de impurezas no processo; a U.S. Patent N° 6.914.027, a qual discute a produção de finas cobertura/forração, e seus problemas relacionados a transferência de calor; e a U.S. Patent Application Publication N° 2005/0137364, a qual discute

problemas associados à retirada de calor do reator de polimerização; cada uma das quais é aqui incorporada como referência. Cada uma dessas referências descreve problemas comuns encontrados quando se insere um novo catalisador ao processo devido a imprevisibilidade quanto aos resultados associados a um novo catalisador ou sistema catalisador.

[0006] Por exemplo, a processabilidade dos metalocenos e dos polietilenos catalisados do tipo metalocênico (mPE) é habitualmente diferente daquela dos polietilenos produzidos através de processos de polimerização em alta pressão ou através de processos com outros catalisadores, tais como com catalisadores do tipo Ziegler-Natta. Por exemplo, os mPEs comumente apresentam uma distribuição estreita do peso molecular, a qual tende a torná-los mais difíceis de processar. Geralmente, quanto mais ampla a distribuição do peso molecular do polímero, mais fácil é o processamento do polímero. Estes exemplos ilustram os desafios a serem enfrentados ao se comercializar um novo sistema catalisador.

[0007] Geralmente, estes mPEs requerem maior força-motor e produzem uma maior pressão de extrusão para se equipararem à taxa de extrusão dos LDPEs. Os mPEs típicos também apresentam uma baixa resistência de fusão, a qual, por exemplo, afeta de forma adversa a estabilidade da bolha durante a extrusão de películas tubulares, além deles serem propensos a fraturas por fusão em níveis comerciais de cisalhamento. Por outro lado, os mPEs exibem muitas propriedades físicas superiores em relação aos LDPEs.

[0008] Adicionalmente, as condições de reator e o catalisador empregado da polimerização afetam uma série

de propriedades físicas e químicas do polímero, incluindo o seu peso molecular, a distribuição do peso molecular, a distribuição de sua composição, sua cristalinidade e ponto de fusão, e o conteúdo a ser extraído (por exemplo, hexanos extraíveis), dentre outros. Além das inúmeras variáveis de controle do processo referentes ao reator e aos reagentes as quais podem ser manipuladas durante a produção, as propriedades do produto polimérico também podem variar de acordo com a estrutura e a formulação do catalisados. O átomo de metal e os ligantes (particular ligadas através de ligações PI) formando o complexo metalocênico podem afetar as propriedades do produto polimérico formado. A arquitetura da base, o número de grupos funcionais da base (tais como grupos - OH em sílica), a carga do ativador e a carga de catalisador pré-impregnada também podem afetar o produto formado.

[0009] Os consumidores finais comumente desejam aperfeiçoamentos ou um equilíbrio de várias propriedades de um determinado polímero. Dentre estas estão inclusos o ponto de fusão para uma dada densidade, propriedades de corte, resistência ao impacto e à tensão, as propriedades de selamento térmico ("*Heat Seal*") e de alinhamento térmico ("*Hot Tack*"), e outras. Existe, por exemplo, um forte desejo na indústria para melhorar as propriedades de selamento térmico e alinhamento térmico. Deseja-se particularmente reduzir a temperatura de selamento térmico, alargar a janela de alinhamento térmico e aumentar a resistência do alinhamento térmico, mantendo níveis reduzidos de extraíveis a fim de se enquadrar aos requerimentos regulatórios para embalagem de alimentos. Estes aperfeiçoamentos são comumente alcançados através da redução da densidade da resina do película. Isto,

contudo, pode afetar de forma negativa as outras propriedades do película tais como a resistência ao rasgo, a resistência à impactos perfuratórios, a rigidez, além de reduzir a temperatura de fusão do película. Adicionalmente, para se obter boa claridade, baixa opacidade e melhor processabilidade, as resinas metalocênicas são comumente misturadas a LDPE de alta pressão, aumentando os custos de produção.

[0010] Outras referências que contextualizam a invenção incluem a EP 1 300 240 A, o WO 1996/00245, o WO 2003/008468, a WO 2003/093332, a WO 2004/000919, as U.S. Patent Application Publication N<sup>os</sup> 2005/0058847, 2005/054791 e 2005/288443.

[0011] Dessa forma, existe uma demanda para aperfeiçoamentos do processo, incluindo a tecnologia do catalisador, a qual melhora a operabilidade do processo, as propriedades dos polímeros e/ou a processabilidade dos polímeros. Há também uma demanda por catalisadores metalocênicos que permitam uma maior flexibilidade do processo, de forma que o metaloceno possa ser utilizado para produzir diversos graus de densidade e fluxos em fusão, minimizando as transições de catalisador ao mesmo tempo em que atenda às especificações do produto para usos finais específicos tais como a rotomoldagem e a moldagem por injeção.

#### Sumário da Invenção

[0012] Sob um de seus aspectos, as concretizações aqui descritas referem-se a um copolímero de etileno de alfa-olefina formado através da reação de pelo menos um catalisador metalocênico, formado através da reação de pelo menos um catalisador metalocênico com suporte, um etileno e uma alfa-olefina em um reator de fase gasosa,

de forma que o copolímero apresente as seguintes propriedades: densidade entre 0,890 e 0,970 g/cc; índice de fusão entre 0,7 e 200 dg/min; razão do índice de fusão inferior a 30; valor de ESCR superior a 1.000 horas; e um módulo secante a 1% superior a 517 MPa (75.000 psi).

[0013] Sob um outro aspecto, as concretizações aqui descritas referem-se a um processo para a produção de um copolímero de etileno de alfa-olefina envolvendo: a polimerização do etileno e de uma alfa-olefina através da reação do etileno e da alfa-olefina com um catalisador metalocênico em um reator de fase gasosa a uma pressão de reator entre 70 KPa (0,7 e 79 bar) e uma temperatura de reator variando de 20 a 150°C a fim de formar um copolímero de etileno de alfa-olefina, onde o copolímero de etileno alfa-olefina satisfaz as seguintes condições: densidade entre 0,890 g/cc e 0,970 g/cc; índice de fusão entre 0,7 dg/min e 200 dg/min; razão de índice de fusão inferior a 30; valor de ECSR superior a 1.000 h; e um módulo secante a 1% superior a 517 MPa (75.000 psi).

[0014] Sob um outro aspecto, as concretizações aqui descritas referem-se a um copolímero de etileno alfa-olefina formado através da reação de pelo menos um catalisador metalocênico com suporte, um etileno e uma alfa-olefina em um reator de fase gasosa, de forma que o copolímero possua as seguintes propriedades: densidade entre 0,930 g/cc e 0,970 g/cc; índice de fusão entre 10 dg/min e 200 dg/min; razão de índice de fusão entre 10 e 25; peso parcial superior a 3 g e comprimento parcial superior a 38 cm em um teste de fluxo espiral, e; uma viscosidade de cisalhamento zero inferior a 150 Pa•s.

[0015] Sob um outro aspecto, as concretizações aqui descritas referem-se a um processo para a produção de um

copolímero de etileno alfa-olefina envolvendo: polimerização do etileno e de uma alfa-olefina através da reação do etileno e da alfa-olefina com um catalisador metalocênico e um reator de fase gasosa a uma pressão de reator entre 70 KPa e 7 MPa (0,7 e 70 bar) e a uma temperatura de reator variando de 20 a 150°C a fim de formar um copolímero de etileno de alfa-olefina, onde o copolímero de etileno alfa-olefina satisfaz as seguintes condições: densidade entre 0,930 g/cc e 0,970 g/cc; índice de fusão entre 10 dg/min e 200 dg/min; razão de índice de fusão entre 10 e 25; peso parcial superior a 3 g e comprimento parcial superior a 38 cm em um teste de fluxo espiral, e; uma viscosidade de cisalhamento zero inferior a 150 Pa•s.

[0016] Outros aspectos e vantagens da invenção se tornarão aparentes a partir das descrições a seguir e das reivindicações anexas.

#### Breve Descrição das Figuras

[0017] A figura 1 apresenta os resultados da CRYSTAF ("*crystallization analysis fractionation*") para as concretizações do copolímero produzido com metaloceno da presente invenção em comparação com os copolímeros produzidos com catalisadores Ziegler-Natta de densidades similares e/ou índices de fusão similares.

#### Descrição Detalhada

[0018] Em um destes aspectos, as concretizações da invenção referem-se aos catalisadores metalocênicos e aos processos para a produção de polímeros. As concretizações desta invenção referem-se particularmente a aperfeiçoamentos na produção de copolímeros de etileno alfa-olefina assim como nas propriedades do copolímero de etileno alfa-olefina resultante.

[0019] Em outras concretizações, a invenção refere-se aos catalisadores metallocênicos e a processos de polimerização para a produção de um polímero possuindo maior resistência à ruptura por estresse. Em outras concretizações, a invenção refere-se ao metalloceno de processabilidade melhorada. Ainda em outras concretizações, a invenção se refere ao metalloceno possuindo número reduzido de hexanos extraíveis.

#### Compostos Catalisadores Metalocênicos

[0020] Os compostos catalisadores metallocênicos conforme aqui descritos incluem compostos "*half sandwich*" e "*full sandwich*" com um ou mais ligantes Cp (ciclopentadienila e ligantes isolobais a ciclopentadienila) ligados a pelo menos um átomo de metal do grupo 3 ao grupo 12, e com um ou mais grupos de saída ligados ao átomo de metal. Daqui em diante, estes compostos serão chamados "metallocenos" ou "componentes de catalisadores metallocênicos". O componente catalisador metallocênico pode estar suportado em um material de suporte, conforme descrito mais abaixo, e pode estar suportado com ou sem um outro componente catalisador. Em uma concretização, o componente ou os componentes catalisadores metallocênicos da invenção são representados pela fórmula (I):



onde M é um átomo de metal selecionado do grupo consistindo nos átomos pertencentes aos grupos de 3 a 12 e ao Grupo dos lantanídeos em uma concretização. Em outras concretizações, M pode selecionado dentre os átomos Ti, Zr, Hf. Ainda em outras concretizações, M é um átomo de háfnio (Hf). Cada grupo X de saída está ligado quimicamente a M; cada grupo Cp está quimicamente ligado

a M; sendo n igual a 0 ou um número inteiro de 1 a 4, sendo 1 ou 2 em uma concretização em particular.

[0021] Os ligantes Cp são um ou mais anéis ou sistemas anelares dos quais pelo menos uma porção inclui sistemas ligados através de ligações  $\pi$ , tais como ligantes cicloalcadienila e análogos heterocíclicos. Os ligantes Cp são distintos dos grupos de saída ligados ao composto catalisador de forma que não estejam altamente suscetíveis à substituição ou a reações de subtração. Os ligantes representados por  $Cp^A$  e  $Cp^B$  na fórmula (I) podem ser ligantes ciclopentadienilas ou ligantes isolobais a ciclopentadienila similares ou diferentes, ambos os quais podem conter heteroátomos e ambos os quais podem ser substituídos por pelo menos um grupo R. Exemplos não-limitantes de grupos R substituintes incluem os grupos selecionados dentre radicais de hidrogênio, alquilas, alquenilas, alquinilas, cicloalquilas, arilas, acilas, aroílas, alcoxilas, ariloxilas, alquiltióis, dialquilaminas, alquilamidas, alcóxicarbonilas, ariloxicarbonilas, carbamoílas, alquil- e dialquil-carbamoílas, aciloxilas, aquilaminas, aroilaminas, e combinações dos mesmos. Em uma concretização,  $Cp^A$  e  $Cp^B$  são selecionados de forma independente do grupo consistindo em ciclopentadienilas, indenilas, tetrahidroindenilas, fluoroenilas, e derivados substituídos de cada uma das mesmas. (Conforme aqui utilizado, o termo "substituído" significa que o referido grupo possui pelo menos uma partícula no lugar de um ou mais hidrogênios em qualquer posição, quais moléculas são selecionadas de tais grupos como radicais halogênios (por exemplo, Cl, F, Br), grupos hidroxila, grupos carbonila, grupos carboxila, grupos amina, grupos fosfina, grupos

alcoxila, grupos fenila, grupos naftila, grupos  $C_1 - C_{10}$  alquila, grupos  $C_2 - C_{10}$  alquenila, e combinações dos mesmos. Exemplos de alquilas e arilas substituídas incluem, porém não se limitam a, radicais acila, radicais alquilamina, radicais alcoxila, radicais ariloxila, radicais alquiltio, radicais dialquilamina, radicais alcoxycarbonila, radicais ariloxycarbonila, radicais carbamoíla, radicais alquil- e dialquil-carbamoíla, radicais aciloxila, radicais acilamina, radicais arilamina, e combinações dos mesmos.

[0022] Em uma concretização, cada grupo de saída X na fórmula (I) acima pode ser selecionado de forma independente dentre o grupo consistindo em íons halogênicos, hidretos,  $C_{1-12}$  alquilas,  $C_{2-12}$  alquenilas,  $C_{6-12}$  arilas,  $C_{7-20}$  alquilarilas,  $C_{1-12}$  alcoxilas,  $C_{6-16}$  ariloxilas,  $C_{7-18}$  alquilariloxilas,  $C_{1-12}$  fluoroalquilas,  $C_{6-12}$  fluoroarilas, e  $C_{1-12}$  hidrocarbonetos contendo heteroátomos, e derivados substituídos dos mesmos. Conforme aqui utilizado, a expressão "grupo de saída" significa uma ou mais partículas químicas ligadas ao centro metálico do componente catalisador, as quais podem ser subtraídas de um componente catalisador por um ativador, produzindo, portanto, uma espécie ativa em relação à polimerização ou oligomerização das olefinas. O ativador é descrito mais adiante.

[0023] A estrutura do componente catalisador metalocênico pode assumir muitas formas, tais como aquelas descritas, por exemplo, nas U.S. Pat. N° 5.026.798, U.S. Pat. N° 5.703.187 e U.S. Pat. N° 5.747.406, incluindo uma estrutura oligomérica e dimérica, tal como descrito nas, por exemplo, U.S. Pat. N° 5.026.798 e U.S. Pat. N° 6.069.213. Alguns incluem

aqueles catalisadores descritos nas U.S. Pat. App. N<sup>os</sup> US20050124487A1, US20050164875A1, e US20050148744. Cada uma das referências acima mencionadas é aqui incorporada como referência. Em outras concretizações, o metaloceno pode ser formado a partir de um átomo de Háfínio, tal como descrito na U.S. Pat. N<sup>o</sup> 6.242.545, a qual é aqui incorporada como referência.

[0024] Em certas concretizações, os componentes catalisadores metalocênicos descritos acima podem incluir seus isômeros enantioméricos ou ópticos ou estruturais (misturas racêmicas), e, em outra concretização, pode ser um enantiômero puro. Conforme aqui tratado, um único componente catalisador metalocênico substituído de forma assimétrica com uma ponte possuindo um mesoisômero e/ou um racêmico não constitui por si só dois componentes catalisadores metalocênicos ligados.

[0025] Em uma concretização, o catalisador metalocênico contém háfnio como o átomo de metal. Em outras concretizações, pelo menos um dos ligantes (partículas ligadas através de ligações PI) contém um grupo ciclopentadienila. Em outras concretizações, o metaloceno contém um grupo de saída cloreto. Ainda em outras concretizações, o metaloceno contém um grupo de saída fluoreto. Ainda em outras concretizações, o metaloceno contém um grupo de saída metila.

[0026] Em algumas concretizações, o catalisador metalocênico pode ser um bis(n-propilciclopentadienila)háfínio  $X_n$ , bis(n-butilciclopentadienila)háfínio  $X_n$ , bis(n-pentilciclopentadienila)háfínio  $X_n$ , (n-propilciclopentadienila)(n-butilciclopentadienila)háfínio  $X_n$ , bis[(2-trimetilsililetila)ciclopentadienil]háfínio  $X_n$ ,

bis(trimetilsilil ciclopentadienila)háfneo  $X_n$ ,  
 dimetilsililbis(n-propilciclopentadienila)háfneo  $X_n$ ,  
 dimetilsililbis(n-butilciclopentadienila)háfneo  $X_n$ ,  
 bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienila)háfneo  $X_n$ , (n-  
 propilciclopentadienila)(1-n-propil-3-n-  
 butilciclopentadienila)háfneo  $X_n$ , ou combinações dos  
 mesmos, onde  $X_n$  se apresenta conforme aqui descrito.

[0027] Em outras concretizações, o catalisados metalocênico pode ser um dicloreto de bis(n-propilciclopentadienila)háfneo, um difluoreto bis(n-propilciclopentadienila)háfneo, ou um dimetil bis(n-propilciclopentadienila)háfneo.

[0028] Ativadores e Métodos de Ativação Para os Compostos Catalisadores Metalocênicos

[0029] O termo "ativador" é definido como sendo qualquer composto ou componente que possa ativar um composto catalisador do tipo metalocênico com um metal de transição conforme aqui definido, por exemplo, um ácido de Lewis ou um ativador iônico não-coordenante ou um ativador ionizante ou qualquer outro composto que possa converter um componente catalisador metalocênico neutro em um cátion metalocênico. Dentro do escopo da presente invenção se contempla a utilização do aluminoxano ou de aluminoxano modificado como ativador, e/ou também a utilização de ativadores ionizantes, neutros ou iônicos, tais como tri(n-butil) amônia tetraquis(pentafluorofenil) boro ou um precursor metalóide do trisperfluorofenil boro o qual ioniza o composto metalocênico neutro. O metilaluminoxano ("MAO") é um ativador preferencial para se utilizar com as composições catalisadoras da presente invenção. O ativador MAO pode ser associado com ou ligado a um suporte, tanto em

associação com o componente catalisador (por exemplo, metaloceno) ou em separado do componente catalisador, conforme descrito por Gregory G. Hlatky, em Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization, 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1347-1374 (2000).

[0030] Existe uma grande variedade de métodos para a preparação dos aluminoxanos e de aluminoxanos modificados, exemplos não-limitantes dos quais estão descritos nas U.S. Pat. N<sup>os</sup> 4.665.208, 4.952.540, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.308.815, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031, 5.391.793, 5.391.529, 5.693.838 e nas publicações Européias EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586 e EP-A-0 594-218, e na publicação PCT WO 94/10180, todas as quais são aqui plenamente incorporadas como referência.

[0031] Os compostos ionizantes podem conter um próton ativo, ou algum outro cátion em associação com, mas não coordenado a, ou apenas levemente coordenado ao íon remanescente do composto ionizante. Tais compostos e seus similares são descritos nas publicações européias EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-A-0 426 637, EP-A-500 944, EP-A-0 277 003 e EP-A-0 277 004, e nas U.S. Pat. N<sup>os</sup> 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.387.568, 5.384.299 e 5.502.124, todas as quais são aqui totalmente incorporadas como referência. Também se contempla na invenção as diversas combinações dos vários ativadores, por exemplo, aluminoxano e ativadores ionizantes em combinação, vide por exemplo as publicações PCT WO 94/07928 e WO 95/14044 e as U.S. Pat. N<sup>os</sup> 5.153.157 e 5.453.410, todas as quais são aqui plenamente incorporadas como referência.

Metódos para Suporte

[0032] Um suporte pode também estar presente como parte do catalisador da presente invenção. Os suportes, os métodos de suporte, de modificação e de ativação dos suportes para um catalisador de um único sítio, tais como os metallocenos são discutidos, por exemplo, em 1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 173-218 (J. Scheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000). Os termos "suporte" ou "veículo", conforme aqui utilizados, são utilizados de forma intercambial e referem-se a qualquer material de suporte, incluindo materiais de suporte orgânicos ou inorgânicos. Em uma concretização, o material de suporte pode ser um material de suporte poroso. Exemplos não-limitantes de materiais de suporte incluem óxidos inorgânicos e cloretos inorgânicos, particularmente materiais tais como talco, argila, sílica, alumina, magnésia, zircônia, óxido de ferro, boria, óxido de cálcio, óxido de zinco, óxido de bário, tória, gel de fosfato de alumínio e polímeros tais como o cloreto de polivinila e poliestirenos substituídos, suportes orgânicos funcionalizados ou interligados tais como poliestireno divinil benzeno poliolefinas ou compostos poliméricos, e misturas dos mesmos, e grafite, em qualquer uma de suas várias formas.

[0033] Os veículos desejáveis são óxidos inorgânicos que incluem cloretos e óxidos dos grupos 2, 3, 4, 5, 13 e 14. Os materiais de suporte incluem a sílica, a alumina, a sílica-alumina, o cloreto de magnésio, o grafite e misturas dos mesmos em uma concretização. Outros suportes úteis incluem a magnésia, a titânia, a zircônia, a montmorilonita (conforme descrita na EP0511665B1), o filossilicato e similares dos mesmos. Em outras

concretizações, as combinações dos materiais de suporte podem ser utilizadas incluindo, mas não se limitando a, as combinações tais como cromo-sílica, alumina-sílica, titânia-sílica e similares. Materiais de suporte adicionais podem incluir os polímeros acrílicos porosos descritos na EP0767184B1.

[0034] O sistema catalisador da invenção pode ser fabricado e utilizado de várias formas diferentes. Em uma concretização, o catalisador não tem suporte, se apresentando preferencialmente na forma líquida tal como descrito nas U.S. Pat. N<sup>os</sup> 5.317.036 e 5.693.727 e na publicação Européia EP-A-0593083, todas as quais são aqui incorporadas como referência. Em sua concretização preferencial, o sistema catalisador da invenção possui suporte. Vários exemplos de como se dar suporte aos sistemas catalisadores utilizados na invenção são descritos nas U.S. Pat. Nos. 4.701.432, 4.808.561, 4.912.075, 4.925.821, 4.937.217, 5.008.228, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706, 5.346.925, 5.422.325, 5.466.649, 5.466.766, 5.468.702, 5.529.965, 5.554.704, 5.629.253, 5.639.835, 5.625.015, 5.643.847, 5.665.665, 5.468.702, e 6.090.740 e nas publicações PCT WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187, e WO 97/02297, todas as quais são aqui plenamente incorporadas como referência.

[0035] Em uma outra concretização, o sistema catalisador da invenção contém um ligante preso no polímero conforme descrito na U.S. Pat. N<sup>o</sup> 5.473.202, a qual é aqui plenamente incorporada como referência. Em uma concretização, o sistema catalisador da invenção é secado por pulverização conforme descrito na U.S. Pat. N<sup>o</sup> 5.648.310, a qual é aqui plenamente incorporada como referência. Em uma concretização, o suporte da invenção é

funcionalizado conforme descrito na publicação Européia EP-A-0802203 ou se seleciona pelo menos um grupo de saída ou substituinte conforme descrito na U.S. Pat. Nº 5.688.880, ambas as quais são aqui plenamente incorporadas como referência.

[0036] Em uma outra concretização da presente invenção, o sistema catalisador com suporte da presente invenção inclui um agente antiestático ou modificantes de superfície, por exemplo, aqueles descritos na U.S. Pat. Nº 5.283.278 e na publicação PCT WO 96/11960, as quais são aqui plenamente incorporadas como referência.

[0037] Um método preferencial para a produção de catalisadores da invenção pode ser encontrado nos WO 96/00245 e WO 96/00243, todas as quais são aqui plenamente incorporadas como referência.

#### Processo de Polimerização

[0038] O processo de polimerização da presente invenção pode ser realizado através da utilização de quaisquer processos adequados, tais como, por exemplo, os de solução, pasta fluida, alta pressão e fase gasosa. Um método particularmente desejável para a produção dos polímeros de poliolefina em conformidade com a presente invenção é o processo de polimerização em fase gasosa utilizando preferencialmente um reator de leito fluidizado. Este reator e as formas para a alteração de tal reator são bem-conhecidos e completamente descritos, por exemplo, nas U.S. Pat. Nºs 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; 5.541.270; EP-A-0 802 202 e Belgian Patent Nº 839,380. Estas patentes descrevem processos de polimerização em fase gasosa, onde o meio de polimerização é agitado mecanicamente ou fluidizado através do fluxo contínuo do

diluyente e monômero gasoso.

[0039] Outros processos em fase gasosa contemplados pelo processo da invenção incluem os processos de polimerização em vários estágios ou em série. Os processos em fase gasosa contemplados pela invenção também inclui aqueles descritos nas U.S. Pat. N<sup>os</sup> 5.627.242, 5.665.818 e 5.677.375, e nas publicações Européia EP-A-0 794 200 EP-B1-0 649 992, EP-A-0 802 202 e EP-B-634 421 as quais são aqui plenamente incorporadas como referência.

[0040] Em geral, o processo de polimerização da presente invenção pode ser o processo em fase gasosa contínua, tal como o processo em leito fluido. O reator de leito fluidizado para a utilização no processo da presente invenção possui tipicamente uma zona de reação e uma assim chamada zona de redução da velocidade. A zona de reação inclui um leito de crescimento das partículas poliméricas, partículas poliméricas formadas e uma quantidade pequena de partículas de catalisador fluidizadas pelo fluxo contínuo do diluyente e do monômero gasoso, para remover o calor da polimerização através da zona de reação. Alguns dos gases em contínua circulação podem ser opcionalmente resfriados e comprimidos para formarem líquidos que aumentem a capacidade para a remoção do calor na corrente de gás em circulação quando readmitidos à zona de reação. Uma taxa adequada para o fluxo gasoso pode ser determinada prontamente através de experimentações simples. A produção de monômero gasoso para a corrente de gás fica em uma taxa equivalente àquela na qual o produto polimérico particulado e o monômero associado a ele é retirado do reator, sendo a composição do gás passando através do reator ajustada

para manter a composição em estado gasoso essencialmente fixo dentro da zona de reação. O gás deixando a zona de reação é passado para a zona de redução da velocidade, onde partículas nele entranhadas são removidas. Poeira e partículas mais finas entranhadas no produto podem ser removidas em um ciclone e/ou em um filtro fino. O gás é passado através de um trocador de calor onde o calor da polimerização é removido, comprimido em um compressor e então retornado à zona de reação.

[0041] O processo da presente invenção é adequado para a produção de homopolímeros de olefinas, incluindo o etileno, e/ou copolímeros, terpolímeros, e similares, de olefinas incluindo polímeros contendo etileno e pelo menos uma ou mais outras olefinas. As olefinas podem ser alfa-olefinas. As olefinas podem conter, por exemplo, de 2 a 16 átomos de carbono em uma concretização; etileno e um comonômero contendo de 3 a 12 átomos de carbono em uma outra concretização; etileno e um comonômero contendo de 4 a 10 átomos de carbono em outra concretização; e etileno e um comonômero contendo de 4 a 8 átomos de carbono em uma outra concretização.

[0042] Em certas concretizações, os polietilenos podem ser preparados através do processo da presente invenção. Tais polietilenos podem incluir homopolímeros de etileno e terpolímeros de etileno, além de pelo menos uma alfa-olefina onde o conteúdo de etileno seja de pelo menos em torno de 50% do peso total dos monômeros envolvidos. As olefinas que possam ser utilizadas aqui incluem o etileno, o propileno, o 1-buteno, o 1-penteno, o 1-hexeno, o 1-hepteno, o 1-octeno, o 4-metilpent-1-eno, o 1-deceno, o 1-dodeceno, o 1-hexadeceno e similares. Também são utilizáveis os polienos tais como o 1,3-

hexadieno, o 1,4-hexadieno, o ciclopentadieno, o diciticlopentadieno, o 4-vinilcicloex-1-eno, o 1,5-ciclooctadieno, o 5-vinilideno-2-norborneno e o 5-vinil-2-norborneno, e as olefinas formadas *in situ* no meio de polimerização. Quando as olefinas são formadas *in situ* no meio de polimerização, pode ocorrer a formação de poliolefinas contendo ramificações de cadeia longa.

[0043] Outros monômeros úteis no processo aqui descrito incluem monômeros insaturados etilenicamente, diolefinas possuindo de 4 a 18 átomos de carbono, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, monômeros de vinila e olefinas cíclicas. Monômeros úteis da presente invenção podem incluir de forma não-limitante, o norborneno, o norbornadieno, o isobutileno, o isopreno, o vinilbenzociclobutano, os estirenos de alquila substituída, norborneno de etilideno, o diciticlopentadieno e o ciclopenteno. Em uma outra concretização do processo aqui descrito, o etileno ou o propileno podem ser polimerizados com pelo menos dois dos comonômeros diferentes, um dos quais pode ser opcionalmente um dieno a fim de que se forme um terpolímero.

[0044] Em uma concretização, o conteúdo de alfa-olefina incorporado em um copolímero não deve ser maior que 30 mol % do total; de 3 a 20 mol % em outras concretizações. O termo "polietileno" quando aqui utilizado é utilizado de forma genérica para se referir a qualquer ou a todos os polímeros contendo etileno acima descritos.

[0045] O gás hidrogênio é comumente utilizado na polimerização das olefinas para controlar as propriedades finais das poliolefinas. Ao se utilizar o sistema catalisador da presente invenção sabe-se que ao se aumentar a concentração (pressão parcial) de hidrogênio

se pode aumentar o índice de fluxo de fusão (MFI) e/ou o índice de fusão (MI) das poliolefinas geradas. O MFI ou MI pode, portanto, ser influenciado pela concentração de hidrogênio. A quantidade de hidrogênio na polimerização pode ser expressa através de uma razão molar relativa a quantidade total de monômero polimerizado, por exemplo, etileno, ou uma mistura de etileno, hexano e propileno. A quantidade de hidrogênio utilizada nos processos de polimerização da presente invenção é uma quantidade necessária para se alcançar o MFI ou MI desejado para a resina de poliolefina final.

[0046] Mais além, é comum a utilização de reatores em estágios, empregando dois ou mais reatores em série, de forma que um reator possa produzir, por exemplo, um componente de peso molecular alto enquanto o outro reator produz um componente de peso molecular baixo. Em uma concretização da invenção, a poliolefina é produzida utilizando um reator de fase gasosa em estágios. Tais sistemas comerciais de polimerização são descritos, por exemplo, em 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 366-378 (John Scheirs & W. Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltd. 2000); U.S. Pat. N° 5,665,818, U.S. Pat. N° 5,677,375, e EP-A-0 794 200.

[0047] Em uma concretização, o reator ou reatores em um processo de polimerização em leito fluidizado ou em fase gasosa podem apresentar pressões variando de em torno de 70 kPa a em torno de 7 MPa (0,7 a em torno de 70 bar) (em torno de 10 a 1000 psia); já em uma outra concretização a pressão varia de em torno 1,4 MPa a em torno de 4,2 MPa (em torno de 14 a em torno de 42 bar) (em torno de 200 a em torno de 600 psia). Em uma concretização, o reator ou reatores podem ter uma temperatura variando de em torno

de 10°C a em torno de 150° C; já em outra concretização pode variar de 40°C a em torno de 125°C. Em uma concretização a temperatura do reator pode ser operada na maior temperatura possível considerando-se a temperatura de sinterização de polímero no reator. Em uma concretização, a velocidade do gás superficial no reator ou nos reatores pode variar de em torno de 0,2 a 1,1 metros/segundo (0,7 a 3,5 pés/segundo) e de em torno de 0,3 a 0,8 metros/segundo (1,0 a 2,7 pés/segundo) em uma outra concretização.

[0048] Em uma concretização da invenção o processo de polimerização é um processo contínuo em fase gasosa que inclui as etapas de: (a) introdução de uma corrente reciclável (incluindo etileno e monômeros de alfa olefina) no reator; (b) introdução de um sistema catalisador com suporte; (c) retirada da corrente reciclável do reator; (d) resfriamento da corrente reciclável; (e) introdução de um ou mais monômeros adicionais no reator a fim de substituir o monômero ou os monômeros polimerizados; (f) a reintrodução da corrente reciclável ou de uma porção da mesma no reator; e (g) a retirada do produto polimérico do reator.

[0049] Em concretizações da presente invenção, uma ou mais olefinas, olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>30</sub> ou alfa-olefinas, incluindo etileno ou propileno ou combinações dos mesmos, podem ser polimerizadas na presença dos sistemas catalisadores metalocênicos descritos acima antes da polimerização. A pré-polimerização pode ser realizada em partes ou de forma contínua em gás, solução ou fase pastosa, incluindo a pressões elevadas. A polimerização pode acontecer com um monômero de olefina ou com uma combinação e/ou da presença de qualquer agente de

controle do peso molecular tal como o hidrogênio. Para exemplos de procedimentos de pré-polimerização, vide as U.S. Pat. N<sup>os</sup> 4,748,221, 4,789,359, 4,923,833, 4,921,825, 5,283,278 e 5,705,578 e a publicação européia EP-B-0279 863 e a publicação PCT WO 97/44371, todas as quais são aqui plenamente incorporadas como referência.

[0050] A presente invenção não se limita a qualquer tipo específico de reação de polimerização em fase gasosa ou em leito fluidizado, podendo ser realizada em um único reator ou em múltiplos reatores tal como em dois ou mais reatores em série. Em certas concretizações, a presente invenção pode ser realizada em leito fluidizado (podendo acontecer por agitação mecânica e/ou gás fluidizado), ou em fase gasosa, similar àquela acima descrita. Em adição aos processos amplamente conhecidos de polimerização em fase gasosa, contempla-se no escopo da presente invenção a utilização das operações de polimerização em fase gasosa com "módulo de condensação", incluindo "módulo de condensação induzido" e de "monômero líquido".

[0051] Várias concretizações da presente invenção podem empregar uma polimerização em módulo de condensação, tais como aquelas descritas nas U.S. Patent N<sup>os</sup> 4,543,399; 4,588,790; 4,994,534; 5,352,749; 5,462,999; e 6,489,408, cada uma das quais é aqui incorporada como referência. Os processos em módulo de condensação podem ser utilizados para se alcançar melhores capacidades de resfriamento e, dessa forma, maior produtividade do reator. Além dos fluidos condensáveis dos processos de polimerização propriamente ditos, outros fluidos condensáveis inertes com relação à polimerização podem ser introduzidos a fim de se induzir uma operação em módulo de condensação, tal como através dos processos descritos na U.S. Patent N<sup>o</sup>

5,436,304, a qual é aqui incorporada como referência.

[0052] Outras concretizações da presente invenção podem também utilizar um módulo de polimerização em monômero líquido tal como aquelas descritas nas U.S. Patent N° 5,453,471; U.S. Serial N° 08/510,375; PCT 95/09826 (US) e PCT 95/09827 (US). Quando operando com o módulo de monômero líquido, o líquido pode estar presente por todo o leito polimérico desde que o monômero líquido presente no leito seja adsorvido sobre ou na matéria do particulado sólido presente no leito, de forma que o polímero sendo produzido ou o material particulado inerte (por exemplo, fibra de carbono, sílica, argila, talco, e misturas dos mesmos), desde que não haja uma quantidade substancial de monômero líquido livre presente. Operar em módulo de monômero líquido pode ainda tornar possível produzir polímeros em reatores de fase gasosa utilizando monômeros com temperaturas de condensação muito mais elevadas que as temperaturas nas quais as poliolefinas convencionais são produzidas.

[0053] Em uma concretização, uma técnica de polimerização útil pode ser a polimerização na forma de partículas ou um processo em pasta fluida onde a temperatura é mantida abaixo da temperatura na qual o polímero se dissolve. Outros processos em pasta fluida incluem aqueles que empregam reatores em circuito fechado e aqueles utilizando vários reatores de agitação em série, paralelos ou combinações dos mesmos. Exemplos não-limitantes de processos em pasta fluida incluem os processos em circuito fechado contínuo ou em tanque de agitação. São outros exemplos de processos em pasta fluida também aqueles descritos na U.S. Pat. Nos. 4.613.484 e em 2

Poliiolefinas a Base de Metaloceno 322-332 (2000).

[0054] Em uma concretização, um processo de polimerização em pasta fluida geralmente utiliza pressão na faixa de 1000 kPa a 5 MPa (1 a 50 bar) e ainda maiores, e temperaturas na faixa de 0°C a 120°C. Na polimerização em pasta fluida, forma-se uma suspensão de sólidos, forma-se um polímero particulado em um meio diluente de polimerização líquido ao qual são adicionados etileno e comonômeros e freqüentemente hidrogênio ao catalisador. A suspensão, incluindo o diluente, é removida de forma contínua ou intermitente do reator onde os componentes voláteis são separados do polímero e reciclados, opcionalmente após a destilação, de volta para o reator. O diluente líquido empregado no meio de polimerização é tipicamente um alcano com de 3 a 7 átomos de carbono; Em uma concretização, o alcano pode ser um alcano ramificado. O meio empregado deve ser líquido sob as condições de polimerização e relativamente inerte. Quando um meio de propano é utilizado, o processo pode ser operado acima da temperatura e pressão crítica do diluente da reação. Em uma concretização, emprega-se um meio de isobutano ou hexano.

[0055] Em uma concretização do processo da invenção, o processo em fase gasosa ou em pasta fluida pode ser operado na presença de um sistema catalisador metalocênico e sem, ou essencialmente livre de, quaisquer impurezas, tais como o trietilalumínio, o trimetilalumínio, o tri-isobutilalumínio e tri-n-hexilalumínio e o cloreto de dietil alumínio, o dibutil zinco e similares. Por "essencialmente livre", se quer dizer que tais compostos não são adicionados deliberadamente ao reator ou a qualquer componente

presente nos mesmos, e caso presentes, estão presentes no reator em quantidades inferiores a 1 ppm.

[0056] Conforme observado acima, o processo de polimerização da presente invenção pode ser realizado através da utilização de um processo de solução. Exemplos não-limitantes de processos de solução são descritos, por exemplo, nas U.S. Pat. N<sup>os</sup> 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998, e 5.589.555.

[0057] Em uma outra concretização, um ou todos os catalisadores são combinados, alcançando até 15 por cento do peso de um composto de ácido graxo-metal, tal como, por exemplo, um estearato de alumínio, de acordo com o peso do sistema catalisador (ou de seus componentes) assim como descrito, por exemplo, nas U.S. Pat. N<sup>os</sup> 6.300.436 e 5.283.278. Outros metais adequados incluem outros metais do grupo 2 e do grupo 5 - 13. Em uma outra concretização, uma solução de um composto de ácido graxo-metal é alimentado ao reator. Em uma outra concretização, o composto de ácido graxo-metal é misturado com o catalisador e é alimentada ao reator de forma separada. Estes agentes podem ser misturados com o catalisador ou serem alimentados ao reator em uma solução ou pasta fluida com ou sem o sistema catalisador ou seus componentes.

[0058] Os processos de polimerização da presente invenção utilizam sistemas catalisadores metallocênicos de alta eficácia com cargas de metal e concentrações de ativador ótimas. Mais particularmente, as concentrações de ativador e metalloceno nos sistemas catalisadores metallocênicos de alta eficácia da presente invenção são, em uma concretização, selecionados de forma a maximizar tanto a atividade do catalisado quanto a densidade da

massa no produto polimérico, ao mesmo tempo que maximiza a operabilidade do catalisador.

#### Polímero

[0059] As poliolefinas da presente invenção podem ser misturadas a outros polímeros e/ou aditivos a fim de formar composições que possam então ser utilizadas em artigos de manufatura. Tais aditivos incluem antioxidantes, agentes nucleantes, removedores de impurezas ácidos, plastificantes, estabilizantes, agentes anticorrosão, absorventes de luz ultravioleta, agentes debeladores, agentes antiestáticos, agentes deslizantes, pigmentos, corantes e enchimentos, e agentes conservantes tais como peróxidos. Estes e outros aditivos comuns na indústria das poliolefinas podem estar presentes na composição das poliolefinas em percentuais de 0,01 a 50% do peso de uma concretização, e de 0,1 a 20% do peso em outra concretização, e de 1 a 5% do peso em uma outra concretização, onde uma faixa desejável pode incluir qualquer combinação de qualquer limite superior de peso percentual com qualquer limite de inferior de peso percentual. Antioxidantes e estabilizantes tais como fosfitos orgânicos, aminas embaraçadas e antioxidantes fenólicos podem estar presentes nas composições das poliolefinas da invenção em quantidades de 0,001 a 5% do peso de uma concretização, de 0,01 a 0,8% do peso em outra concretização, e de 0,02 a 0,5% do peso em uma outra concretização.

[0060] Os compostos de enchimento podem estar presentes em quantidades de 0,1 a 50% do peso em uma concretização, e de 0,1 a 25% do peso na composição em outra concretização, e de 0,2 a 10% do peso em uma outra concretização. Os compostos desejáveis de enchimento

incluem, mas não se limitam a, dióxido de titânio, carbeto de silicônio, sílica (e outros óxidos de sílica, precipitados ou não), óxido de antimônio, carbonato de chumbo, fibra de zinco, litopona, zircônio, coríndon, apatita, pó de barita, sulfato de bário, fibra de carbono, dolomita, carbonato de cálcio, talco e compostos de hidrotalcita dos íons Mg, Ca, ou Zn com Al, Cr ou Fe e CO<sub>3</sub> e/ou HPO<sub>4</sub>, hidratados ou não; pós de quartzo, carbonato de magnésio clorídrico, fibras de vidro, argilas, alumínio, alumina e outros óxidos metálicos e carbonatos, hidróxidos metálicos, cromo, retardantes de combustão brominados e fosforosos, trióxido de antimônio, sílica, silicônio e misturas dos mesmos. Estes agentes de enchimento podem incluir particularmente qualquer outros enchimentos e agentes de enchimento porosos e de suporte conhecidos na técnica.

[0061] Sais de ácidos graxos podem também estar presentes na composição das poliolefinas da presente invenção. Tais sais podem estar presentes em quantidades de 0,001 a 2% do peso da composição em uma concretização, e de 0,01 a 1% do peso em uma outra concretização. Exemplos de sais metálicos de ácidos graxos incluem o ácido láurico, o ácido esteárico, o ácido succínico, o ácido estearil láctico, o ácido láctico, o ácido ftálico, o ácido benzóico, o ácido hidroxiesteárico, o ácido ricinoléico, o ácido naftênico, o ácido oléico, o ácido palmítico e o ácido erúxico, metais adequados incluindo o Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Sn, Pb e assim por diante. Os sais de ácidos graxos desejáveis são selecionados dentre o estearato de magnésio, o estearato de cálcio, o estearato de sódio, estearato de zinco, o oleato de cálcio, o oleato de zinco e o oleato de

magnésio.

[0062] Com relação ao processo físico de produzir a mistura de poliolefinas e um ou mais aditivos, deve-se mexer a mistura de forma suficiente para garantir que se produza uma mistura uniforme antes da conversão em um produto final. A poliolefina adequada para a utilização da presente invenção pode estar em qualquer forma física quando utilizada para ser misturada com um ou mais aditivos. Em uma concretização, são utilizados grânulos no reator (definidos como grânulos de polímero que são isolados do reator de polimerização) para misturar com os aditivos. Os grânulos do reator possuem em média diâmetro de 10 microns a 5 mm; de 50 microns a 10 mm em outra concretização. As poliolefinas podem estar alternativamente na forma de *pellets*, tal como, por exemplo, *pellets* com diâmetros médios de 1mm a 6mm formados a partir da extrusão por derretimento dos grânulos do reator.

[0063] Um método de misturar os aditivos com as poliolefinas é colocado em contato com os componentes em um agitador ou em outros meios para garantir a mistura física, estando as poliolefinas na forma de grânulos de reator. Caso se deseje, é possível prosseguir com a mistura por derretimento em um extrusor. Um outro método para misturar os componentes é a mistura por derretimento dos *pellets* de poliolefinas com os aditivos diretamente em um extrusor, BRABENDER® ou utilizando quaisquer outros meios de mistura por derretimento.

[0064] As poliolefinas e composições de poliolefinas resultantes da presente invenção podem ainda ser processadas por quaisquer meios tais como acetinagem, fusão, revestimento, composição, extrusão, espumagem;

todas as formas de moldagem incluindo a moldagem por compressão, a moldagem por injeção, a moldagem por sopro, a moldagem rotacional (rotomoldagem), e moldagem de transferência; sopro de película ou fusão e todos os métodos de formação de películas para se alcançar, por exemplo, orientações uniaxiais ou biaxiais; termoformagem, assim como por laminação, pultrusão, protrusão, redução por extração, "spinbonding", fiação por extrusão, sopro por fusão, e outras formas de formação de tecidos, não tecidos e fibras, e combinações dos mesmos. Estas e outras formas de técnicas de processamentos adequadas são descritas em, por exemplo, PLASTICS PROCESSING (Radian Corporation, Noyes Data Corp. 1986).

[0065] No caso da moldagem por injeção de vários artigos, misturas de *pellets* em estado sólido simples se enquadram tão bem quanto misturas derretidas peletizadas de grânulos poliméricos crus, de grânulos com *pellets* ou de *pellets* dos dois componentes, desde que o processo de formação inclua um novo derretimento e a mistura do material cru. No processo de moldagem por compressão dos dispositivos médicos, contudo, ocorre pouca mistura dos componentes derretidos de forma que uma mistura peletizada seja preferida em relação às misturas em estado sólido simples dos constituintes *pellets* e/ou grânulos. Aqueles versados na técnica serão capazes de determinar o procedimento apropriado para a mistura dos polímeros a fim de balancear a necessidade de melhor mistura dos ingredientes componentes com o desejo de economia no processo.

[0066] Os polímeros produzidos podem ainda conter aditivos tais como agentes deslizantes, antioxidantes,

pigmentos, agentes de enchimento, antiopactantes, estabilizantes UV, auxiliadores no processamento polimérico, neutralizadores, lubrificantes, surfactantes, pigmentos, corantes e agentes nucleantes. Os aditivos preferidos incluem dióxido de silicone, sílica sintética, dióxido de titânio, polidimetilsiloxano, carbonato de cálcio, estearatos metálicos, estearato de cálcio, estearato de zinco, talco, BaSO<sub>4</sub>, terra de diatomácea, cera, fibra de carbono, aditivos antifogo, resinas de baixo peso molecular, resinas de hidrocarbono, contas de vidro e similares. Os aditivos podem estar presentes em quantidades tipicamente eficazes bem-conhecidas na técnica, tais como de 0,001% do peso a 10% do peso total da composição.

[0067] Em uma concretização, os polímeros aqui descritos podem apresentar um índice de derretimento (MI ou I<sub>2</sub>) conforme mensurado pela ASTM-D-1238-E (190°C, 2,16 kg de massa) na faixa de 0,01 dg/min a 1000 dg/min. Em outras concretizações, o polímero pode apresentar um MI de em torno de 0,01 dg/min a em torno de 200 dg/min; de em torno de 0,1 dg/min a em torno de 100 dg/min em outras concretizações; e de em torno de 0,5 dg/min a em torno de 70 dg/min ainda em outras concretizações.

[0068] Em uma concretização, os polímeros aqui descritos podem apresentar uma razão do índice de derretimento (I<sub>5</sub>/I<sub>2</sub>) (I<sub>5</sub> é mensurado pela ASTM-D-1238-G, a 190°C, 5 kg de massa) de 5 a 300. Em outras concretizações, o polímero pode apresentar uma razão do índice de derretimento variando de em torno de 10 a menos de 250; de 15 a 200 em outra concretização; e de 20 a 180 em uma outra concretização. Em outras concretizações o polímero pode apresentar uma razão do índice de

derretimento de 15 a 30; de 15 a 20 em outra concretização; de 10 a 40 em uma outra concretização; e de 5 a 50 ainda em outra concretização.

[0069] Em uma concretização, os polímeros aqui descritos podem apresentar uma razão do fluxo de fusão (MFR) ( $I_{21}/I_2$ , onde  $I_{21}$  é mensurado pelo ASTM-D-1238-F, a 190°C, 21,6 kg de massa) de 5 a 300; de em torno de 10 a menos de 250 em outras concretizações; de 15 a 200 ainda em outras concretizações; e de 20 a 180 em algumas outras concretizações. Em outras concretizações os polímeros podem apresentar um MFR de 15 a 30; de 10 a 40 em outra concretização; de 15 a 20 em outras concretizações; e de 5 a 50 em uma outra concretização.

[0070] Os polímeros da presente invenção possuem densidades mensuradas em acordância com o ASTM-D-1895 (Método B) que, em uma concretização, é superior a 0,30 gramas por centímetro cúbico. Em uma outra concretização, a densidade dos polímeros fica na faixa de 0,30 a 0,50 gramas por centímetro cúbico.

[0071] A densidade pode ser mensurada através da utilização de métodos de testagem descritos no ASTM-D-4703-03 e ASTM-D-1505.

[0072] As poliolefinas podem então ser fabricadas na forma de películas, artigos moldados, folhas, arames e revestimentos de cabos e similares. As películas podem ser formadas por quaisquer técnicas convencionais conhecidas na técnica, incluindo a extrusão, a co-extrusão, a laminação, o soprado e a fusão. A película pode ser obtida pelos processos de soprado e película reta os quais podem ser seguidos na orientação em uma direção uniaxial ou em duas direções mutuamente perpendiculares no plano da película na mesma medida ou

em medidas diferentes. A Orientação pode ser na mesma medida em ambas as direções ou pode ser em medidas diferentes. Os métodos particularmente preferidos para transformar os polímeros em películas incluem a extrusão e a co-extrusão em uma linha de película fundida ou soprada.

[0073] Os métodos de processamento das poliolefinas para artigos moldados são discutidos, por exemplo, em Carraher, Jr., Charles E. (1996): POLYMER CHEMISTRY: AN INTRODUCTION, Marcel Dekker Inc., New York, 512-516, são aqui incorporados como referência. As composições de poliolefina da presente invenção são adequadas para artigos tais como películas, fibras e tecidos e tecidos não-tecidos, artigos extrudidos e moldados. Exemplos de películas incluem as películas fundidas e sopradas formadas através de co-extrusão ou por laminação úteis como películas redutoras, películas aderentes, películas elásticas, películas selantes, películas orientadas, embalagens de petiscos, bolsas para trabalhos pesados, sacolas de supermercado, embalagens para alimentos congelados ou assados, embalagens médicas, forros industriais, membranas e etc. em aplicações em contato com alimentos ou não, películas e folhas para agricultura. Exemplos de fibras incluem operações com fibras através dos processos de fiação por extrusão, centrifugação de solução e sopro por fusão para utilização em tecidos ou em não-tecidos para fabricação de filtros, fraldas, produtos higiênicos, utensílios médicos, geotêxteis e etc. Exemplos de artigos extrudidos incluem tubulações, tubulações médicas, arames e revestimentos de cabos, canos, geomembranas e forro para tanques. Exemplos de artigos moldados incluem construções

em camada única ou em camadas múltiplas na forma de garrafas, tanques, artigos grandes ocos, recipientes rígidos para alimentos e brinquedos e etc.

[0074] Outros artigos desejáveis que podem ser fabricados com e/ou terem em si incorporadas as poliolefinas da presente invenção incluem componentes automotivos, equipamentos esportivos, móveis para exteriores (por exemplo, móveis de jardim) e equipamentos para *playgrounds*, componentes para barcos e outros veículos aquáticos e outros artigos similares. Mais particularmente, os componentes automotivos incluem pára-lamas, grades, peças de alinhamento, pára-choques e instrumentos no painel, portas exteriores e componentes do capô, spoilers, pára-brisa, os suportes dos retrovisores, o corpo do painel, moldagens laterais de proteção e outros componentes interiores e exteriores associados aos automóveis, caminhões, barcos e outros veículos.

[0075] Utensílios úteis adicionais podem ser formados de maneira econômica ou incorporar as poliolefinas produzidas na prática de nossa invenção incluindo: engradados, containeres, materiais de embalagem, materiais laboratoriais, pisos de escritórios, porta amostras e janelas de amostragem; recipientes para o armazenamento de líquidos com propósitos médicos tais como bolsas, sacos e garrafas para armazenamento e infusão IV de sangue ou soluções; embalagem ou encerramento de alimentos preservados por irradiação, outros dispositivos médicos incluindo quites de infusão, cateteres, e terapia respiratória, assim como materiais de embalagem para utensílios médicos e alimentícios, os quais podem ser irradiados por radiação gama e

ultravioleta incluindo bandejas, assim como líquido armazenado, particularmente água, leite ou suco, recipientes contendo doses únicas de um produto e recipientes grandes para armazenamento.

[0076] Os polietilenos úteis para as composições aqui descritas podem ser preparados através de uma série de métodos. A polimerização pode ser conduzida na forma de processos da fase de solução, processos em fase gasosa e similares. Os homopolímeros de etileno e os copolímeros de etileno alfa-olefina que são úteis para a presente invenção podem incluir os polietilenos lineares incluindo os polietilenos lineares de baixa densidade (LLDPE, com uma densidade entre 0,918 a 0,927 g/cc, conforme determinado em conformidade com a ASTM D 792), polietilenos de densidade média (MDPE, densidade de 0,927 a 0,940 g/cc), polietilenos de alta densidade (HDPE, com uma densidade superior a 0,940), polietilenos de densidade muito baixa (VLDPE, uma densidade variando entre 0,900 a 0,918) e polietilenos com densidades ultra baixas (ULDPE, uma densidade de 0,860 a 0,899 g/cc). Em algumas concretizações, os homopolímeros de etileno e os copolímeros de etileno alfa-olefina úteis aqui possuem uma densidade variando de 0,927 a 0,970 g/cc; enquanto em outras concretizações, esta pode variar de 0,930 a 0,960.

[0077] Os polímeros aqui descritos possuem tipicamente um peso molecular médio de peso para peso molecular médio de número ( $M_w/M_n$ ) superior a 1,5 até 5, sendo particularmente superior a 2 até em torno de 4,0, mais preferencialmente em torno de 2,2 até menos de 3,5.

[0078] Os polímeros da invenção podem possuir distribuições de composição relativamente estritas conforme mensurado pelo "*Composition Distribution Breadth*

*Index*" (CDBI). Os detalhes da determinação do CDBI de um copolímero são conhecidos por aqueles versados na técnica. Vide, por exemplo, o Registro de Patente PCT WO 93/03093, publicado em 18 de Fevereiro de 1993, o qual é aqui plenamente incorporado como referência. O CDBI é definido como o peso percentual das moléculas do copolímero possuindo um conteúdo de comonômero na faixa de 50% do conteúdo molar total do comonômero. O CDBI polietileno linear, os quais não contêm comonômero, é definido como 100%. O CDBI é calculado a partir dos dados obtidos através das técnicas de TREF e CRYSTAF ("*temperature rising elution fractionation*" e "*crystallization analysis fractionation*", respectivamente), conforme conhecido na técnica.

[0079] Durante a análise CRYSTAF (descrita abaixo) das concretizações dos polímeros aqui descritos, 90% dos polímeros se cristalizam em um intervalo de temperatura inferior a 50°C, com um pico de temperatura no experimento CRYSTAF com menos de 85°C. Em outras concretizações, 90% do polímero se cristaliza em um intervalo de temperatura de menos de 30°C e tem um pico de temperatura no experimento CRYSTAF de menos de 84°C. Em outras concretizações 90% dos polímeros se cristalizam em um intervalo de temperatura de menos de 20°C e têm um pico de temperatura no experimento CRYSTAF inferior a 84°C. Ainda em outra concretização, 90% dos polímeros se cristalizam em um intervalo de temperatura inferior a 20°C e têm um pico de temperatura no experimento CRYSTAG inferior a 82°C.

[0080] Em uma concretização, os polímeros aqui descritos podem apresentar CDBIs na faixa de mais de 35% a 100%; em outras concretizações de mais de 35% a até

90%; na faixa de 40% a 85% em outras concretizações; de 50% a 80% ainda em outras concretizações. Em algumas concretizações, onde se prefere um CDBI mais amplo, os polímeros podem ter um CDBI de menos de 50%, menos de 40% ou menos de 30% em outras concretizações.

[0081] Em algumas concretizações, os catalisadores metalocênicos aqui descritos podem permitir a maior flexibilidade do processo. Descobriu-se que os metalocenos aqui descritos podem produzir vários graus cobrindo uma grande faixa de densidades e índice de fusão. Em concretizações particulares, não há necessidade de se alterar a razão da redução do precursor catalisador e o suporte do catalisador, uma vez que é comumente necessário quando se muda o grau dos produtos produzidos com outros metalocenos. A maior flexibilidade do processo pode minimizar as transições catalisadoras, resultando potencialmente na redução da produção sem grau e potencialmente eliminando procedimentos onerosos requeridos quando se utilizam catalisadores de transição.

[0082] Em uma concretização, um catalisador metalocênico isolado com uma razão de redução de precursor e um suporte específico pode ser utilizado para produzir vários graus de polímeros ou copolímeros gerando pelo menos uma faixa de densidade em torno de 0,927 g/cc a em torno 0,940 g/cc; de em torno 0,918 g/cc em torno 0,955 g/cc em outras concretizações; de 0,900 g/cc para em torno de 0,955 g/cc em outras concretizações; e de em torno 0,890 g/cc a em torno de 0,955 g/cc em outras concretizações. Em algumas concretizações, os graus variados podem apresentar um índice de fusão ( $I_2$ ) variando de em torno de 0,1 dg/min a em torno de 100

dg/min; de em torno de 1,0 dg/min em torno de 80 dg/min em outras concretizações; e em torno de 1,0 dg/min em torno de 60 dg/min ainda em outras concretizações.

[0083] Em outras concretizações, os catalisadores metalocênicos aqui descritos podem resultar em produtor com propriedades melhoradas. Por exemplo, foi verificado que as propriedades ópticas, a resistência a extensão e a resistência a perfuração de certos graus, podem ser melhoradas quando produzidas a temperaturas mais altas, o que foi permitido pela utilização de certos catalisadores metalocênicos. Adicionalmente, vários graus de polietilenos produzidos utilizando metalocenos aqui descritos exibem de forma inesperada uma resistência a ruptura por estresse elevado extremamente vantajosa, espécimes de direção transversal/direção de máquina mais uniformes, e melhor processabilidade do que os graus de Ziegler-Natta.

[0084] Por exemplo, em uma concretização, a composição incluindo um etileno alfa-olefina, a qual possui densidade entre em torno de 0,912 g/cc a em torno de 0,955 g/cc, um índice de fusão ( $I_2$ ) de em torno de 0,1 a em torno de 50 dg/min, uma distribuição do peso molecular ( $M_w/M_n$ ) inferior a 3,5, e uma razão do fluxo de fusão (MFR;  $I_{21}/I_2$ ) inferior a 25, pode apresentar uma resistência a ruptura por estresse ambiental superior a 1.000 horas, onde o ESCR é mensurado em conformidade com a condição B do ASTM D-1693 (ASTM D-1693-B).

[0085] Em outras concretizações, uma composição com um copolímero de etileno alfa-olefina, com uma densidade entre de em torno de 0,912 g/cc a em torno de 0,965 g/cc, um índice de fusão ( $I_2$ ) entre em torno de 0,1 a em torno de 100 dg/min, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ )

inferior a 2,5 e um MFR ( $I_{21}/I_2$ ) inferior a 25, pode apresentar um conteúdo extraível de hexanos inferior a 2% em conformidade com o método do FDA (vide, 21 C.F.R. 177.1520, conforme revisado em 1º de Abril de 2005, para detalhes sobre o método do FDA e os requerimentos para contatos alimentícios, repetitivos e durante o cozimento).

[0086] Na classe das concretizações aqui descritas, o copolímero apresenta um conteúdo extraível de hexanos de 2,5% ou menos quando testado em conformidade com o método do FDA publicado no 21 C.F.R. § 177.1520.

[0087] Em uma outra classe de concretizações aqui descritas, o copolímero apresenta um conteúdo extraível de hexanos de 2,0% ou menos quando testado em conformidade com o método do FDA publicado no 21 C.F.R. § 177.1520.

[0088] Ainda em uma outra classe de concretizações aqui descritas, o copolímero apresenta o conteúdo extraível de hexanos de 1,5% ou menos quando testado em conformidade com o método do FDA publicado no 21 C.F.R. § 177.1520.

[0089] Em outras concretizações, o conteúdo de hexanos extraíveis pode ser inferior a 1,75%; inferior a 1,5% em outras concretizações; e inferior a 1,4% em algumas outras concretizações.

[0090] Em outras concretizações, uma composição incluindo um copolímero de etileno alfa-olefina, o qual apresenta uma densidade variando de em torno de 0,912 g/cc a em torno de 0,965 g/cc, um índice de fusão ( $I_2$ ) variando de em torno 0,1 a em torno de 100 dg/min, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) inferior a 3,5, e um MFR ( $I_{21}/I_2$ ) inferior a 25, pode apresentar maior extrudibilidade em comparação com um copolímero produzido

com um catalisador Ziegler-Natta de densidade e índice de fusão similares. Por exemplo, conforme demonstrada por uma comparação dos dados do teste de fluxo espiral a 69 MPa (690 bar) (10000 psi), o copolímero metalocênico pode apresentar um comprimento extrudido pelo menos 15% maior e um peso pelo menos 5% maior do que um copolímero produzido com catalisador Ziegler-Natta de densidade e índice de fusão similares.

[0091] Em outras concretizações, uma composição contendo um copolímero de etileno alfa-olefina formada através da reação de pelo menos um catalisador metalocênico com suporte, etileno e uma alfa-olefina em um reator de fase gasosa, pode apresentar as seguintes propriedades: densidade variando de 0,890 e 0,970 g/cc; um índice de fusão variando de 0,7 a 200 dg/min; razão de índice de fusão inferior a 30; um valor ESCR superior a 1.000 horas; e um módulo secante a 1% superior a 517 MPa (75.000 psi).

[0092] Em outras concretizações, uma composição com um copolímero de etileno alfa-olefina, formada através da reação de pelo menos um catalisador metalocênico com suporte, etileno, e uma alfa-olefina em um reator de fase gasosa, pode apresentar as seguintes propriedades: uma densidade variando de 0,930 g/cc a 0,970 g/cc; um índice de fusão variando de 10 dg/min a 200 dg/min; uma razão do índice de fusão variando de 10 a 25; um peso parcial superior a 3 g e um comprimento parcial superior a 38 cm no teste de fluxo espiral, e; a viscosidade de cisalhamento zero inferior a 150 Pa•s. Em outras concretizações, a viscosidade de cisalhamento zero pode ser inferior a 120 Pa•s.

[0093] Ainda em outras concretizações, quando o reator

de fase gasosa é ligado em modo de condensação, a atividade de certos catalisadores metallocênicos aqui descritos pode ser aumentada quando forem utilizados níveis mais altos dos agentes condensantes.

[0094] As concretizações mais específicas dos sistemas catalisadores e análises dos produtos serão ilustradas pelos exemplos abaixo.

#### Exemplos

##### Exemplo 1

[0095] Com um catalisador dimetil bis(n-propilciclopentadienil) háfnio, foram produzidos em um reator de polimerização contínua três graus de várias resinas de polietileno utilizadas em aplicações de rotomoldagem e moldagem por injeção. Os três graus tinham como meta índices de fusão variando de 1,5 a 80 dg/min e densidades variando de 0,940 a 0,954 g/cc. As propriedades das resinas resultantes se mostraram conforme apresentado a seguir na Tabela 1.

Tabela 1. Metas da Produção.

Amostra	Tipo de Catalisador	Índice de Fusão (I <sub>2</sub> ) Dg/min	Densidade g/cc	Aplicação focada
1	Metalloceno	1,4	0,9445	mHDPE; Rotomoldagem
2	Metalloceno	6,0	0,9404	mMDPE; roto/moldagem por injeção
3	Metalloceno	80,6	0,9536	mHDPE; moldagem por injeção
CS1	Z-N	6,7	0,9521	HDPE; moldagem por injeção
CS2	Z-N	67,7	0,9530	HDPE; moldagem por injeção

[0096] A produção dos três graus utilizando um único catalisador e suporte catalisador indicou que o sistema catalisador se adequou à produção de graus variados de

índice de fusão e densidade (soprado, película fundida, rotomoldagem, moldagem por injeção), de forma que inexistente a necessidade de se alterar a razão de redução ou o suporte utilizado, conforme normalmente se requer durante a produção de polietileno, incluindo a produção com catalisadores Ziegler-Natta.

[0097] As propriedades (incluindo o índice de fusão propriamente dito e a densidade dos polímeros resultantes) de cada amostra de polietileno produzida com metaloceno foram comparadas àquelas de um polietileno produzido a partir de um catalisador Ziegler-Natta conforme descrito abaixo (Amostras Comparativas 1 e 2 [CS1 e CS2]), onde a amostra comparativa apresenta um índice de fusão e/ou densidade similares. Cada um dos polímeros listados na Tabela 1 é um copolímero de etileno-hexeno.

[0098] As amostras 1-3 foram produzidas na forma de resinas granulares, misturadas a seco com 200 ppm de IRGANOX<sup>®</sup> 1076 e 1000 ppm de estearato de zinco, sendo então peletizada. Todas as propriedades discutidas neste relatório foram subsequentemente estabelecidas na resina plenamente formulada.

[0099] A caracterização das amostras 1 - 3 incluiu análises das propriedades intrínsecas das resinas, das propriedades de desempenho do produto e comparações quanto a processabilidade das resinas. As propriedades intrínsecas que foram mensuradas incluem: propriedades relativas ao fluxo de fusão; densidade; MWD através de cromatografia por exclusão (SEC); distribuição das ramificações do comonomero através da CRYSTAF; e características viscoelásticas por reologia dinâmica. A análise do desempenho dos produtos baseada nos espécimes

moldados por injeção e nas placas incluiu: resistência à ruptura por estresse (ESCR) em Igepal 100% (amostras MI >55 dg/min) e Igepal 10% (amostras MI <10 dg/min) (testada em conformidade com a ASTM D-1693-B); teste de propriedades elásticas; módulo secante a 1%; e impacto Izod. As comparações quanto à processabilidade das resinas incluiu: teste de fluxo espiral; verificação do nível de hexanos extraíveis de acordo com o método do FDA (vide 21 C.F.R. 177.1520, conforme revisão de 1º de abril de 2005, para detalhes sobre o método do FDA e os requerimentos para contato com alimentos, repetido e durante cozimento).

#### Propriedades do Fluxo de Fusão e Processabilidade

[0100] A distribuição das ramificações do comonômero (distribuição da composição) foi mensurada em um instrumento comercial de análise CRYSTAF (Modelo 200, PolymerChar S.A.). Foram dissolvidos aproximadamente 20 a 30 mg do polímero em 30 ml de 1,2 diclorobenzeno (ODCB, Aldrich 99+% estabilizado com 0,5g BHT/4L) a 160°C por 60 minutos, seguidos de 45 minutos de descanso a 100°C. As soluções poliméricas foram então resfriadas a 0°C utilizando uma taxa de cristalização de 0,2 K/min (0,2°C/min). Foi utilizado um detector infravermelho de dois comprimentos de onda para mensurar a concentração polimérica durante a cristalização (3,5µm, 2853 cm<sup>-1</sup> sym. stretch) e para compensar por deslizes na linha de base (3,6 µm) durante o tempo de análise. A concentração da solução foi monitorada em certos intervalos de temperatura gerando uma curva de concentração cumulativa. A derivada desta curva com respeito à temperatura representa a fração do peso de polímero cristalizado a cada temperatura.

[0101] Os resultados da análise CRYSTAF para as amostras 2 e 3 são comparados ao CS1 e ao CS2, respectivamente, na Figura 1. Os resultados da análise CRYSTAF mostram uma maior semelhança entre os produtos metalocênicos por rotomoldagem e moldagem por injeção com relação aos controles Z-N. A amplitude dos picos relativos foi similar, embora a temperatura de cristalização máxima das amostras 2 e 3 produzidas com metaloceno tenha sido pouco inferior ao das amostras 1 e 2 comparativas catalisadas com Ziegler-Natta (CS1 e CS2).

[0102] As propriedades intrínsecas das amostras 2 e 3 são comparadas às da CS1 e CS2 na Tabela 2. A distribuição do peso molecular ( $M_w/M_n$ ) e a razão do fluxo de fusão (MFR) ( $I_{21}/I_2$ ) foram mais estreitas para as amostras produzidas com metaloceno do que para as amostras comparativas produzidas com Ziegler-Natta.

Tabela 2. Propriedades Intrínsecas da Resina.

Amostra	CS1	2	CS2	3
$I_2$ (dg/min)	6,67	6,03	67,70	80,56
$I_{21}$ (dg/min)	151,35	104,16	1604,60	1520,95
MFR ( $I_{21}/I_2$ )	22,68	17,26	23,70	18,88
$I_5$ (dg/min)	18,91	15,68	195,75	209,83
MFR ( $I_{21}/I_5$ )	8,00	6,64	8,20	7,25
Densidade (g/cc)	0,9521	0,9404	0,9530	0,9536
$M_n$	16,342	32,673	8,191	14,452
$M_w$	76,205	70,731	41,169	37,366
$M_z$	251,185	131,887	148,142	69,154
$M_w/M_n$	4,66	2,16	5,02	2,59
Temperatura de Pico CRYSTAF	85,6	81,8	84,3	81,8
Pico da Temperatura de Fusão do DSC (°C)	132,2, pico único	127,3, pico único	130,3, pico único	129,6, pico único
Viscosidade de Cisalhamento Zero, $\eta_0$ (Pa-s)	1166	1190	119	85

[0103] Os dados do teste de fluxo espiral obtidos com dois níveis diferentes de pressão indicam alterações do

peso e do comprimento das partes espirais fabricadas com resinas de índice de fusão similares. Uma maior massa e um maior comprimento indicam melhor processabilidade (uma maior habilidade da massa derretida de fluir em temperaturas e níveis de pressão similares), e que os materiais podem permitir que os moldadores por injeção alcancem com maior facilidade o preenchimento dos moldes, em períodos de tempo mais curtos, afetando os gastos totais com energia. A processabilidade de menos peso molecular ( $I_2 > 55$  dg/min) melhorou, conforme demonstrado na Tabela 3. As resinas com índice de fusão elevado mostraram melhor processabilidade se comparadas às amostras comparativas produzidas com catalisadores Ziegler-Natta mesmo quando os mPEs apresentaram um MFR mais estreito.

Tabela 3. Dados do Teste do Fluxo Espiral para Resinas com índice de Fusão Elevados.

Amostra	CS2	3
$I_2$ (dg/min)	67,70	80,56
MFR	23,7	18,9
Densidade (g/cc)	0,953	0,954
Pressão por Injeção: 690 bar (69 MPa) (10.000 psi)		
Comprimento (cm)	33,0	39,0
Peso Parcial (g)	2,88	3,15
Pressão por Injeção: 1035 bar, (103 MPa) (15.000 psi)		
Comprimento (cm)	43,0	49,0
Peso Parcial (g)	3,40	3,67

[0104] O comportamento viscoelástico das amostras produzidas com os metalocenos foi testado através da utilização de um reômetro de estresse dinâmico. Embora a Amostra 3 tenha se apresentado mais fluida em comparação com a CS2 (conforme evidenciado pelos dados do fluxo espiral na Tabela 3), a amostra 3 apresentou um comportamento bastante similar nos experimentos

reológicos de cisalhamento oscilatório em comparação com a CS2.

Desempenho dos Produtos Baseado Nas Propriedades de Placa

[0105] O desempenho de muitos produtos de moldagem por injeção é determinado através da resistência ao impacto, de sua dureza e da resistência à ruptura pelo estresse ambiental (ESCR). Neste estudo cada uma das resinas foi transformada em dois tipos de placas, uma moldada por injeção e a outra moldada por compressão sob condições ASTM. O uso das diferentes amostras permitiu a comparação dos efeitos variados dos processos sobre as propriedades dos produtos (tal como o efeito do fluxo de cisalhamento sobre a orientação MD/TD, o resfriamento e a solidificação afetando a cristalinidade). Os resultados do teste para as amostras moldadas por injeção (IM) e para as amostras moldadas por compressão (ASTM) são apresentados na Tabela 4. Todas as amostras apresentaram uma espessura de 125 mil, exceto pelas placas ESCR, as quais apresentaram uma espessura de 75 mil.

Tabela 4. Propriedades das Placas.

Método de Preparação	IM			ASTM		
	CS1	2	1	CS1	2	1
Índice de fusão, $I_2$ (dg/min)	6,67	6,03	1,43	6,67	6,03	1,43
Densidade (g/cc)	0,952	0,940	0,9445	0,952	0,940	0,9445
ESCR (h)						
100% Igepal, sem rachaduras, 23°C, placa de 75 mil	53	>1000	>1000	193	>1000	>1000

[0106] A amostra 2 de mPE exibiu uma excelente resistência a ruptura por estresse, mesmo levando em consideração sua menor densidade em relação à CS2

produzida com catalisador Ziegler-Natta. Esta característica em particular é valiosa na produção de tanques de combustível e outros tipos de receptáculos que requerem grande resistência a tipos diversos de produtos químicos. A Amostra 1, a qual apresenta um fluxo de fusão mais baixo e uma densidade intermediária em relação aquela do CS1 da amostra 2, também exibiu uma excelente resistência à ruptura por estresse.

[0107] Conforme mencionado anteriormente, a Amostra 3 exibiu uma melhor processabilidade do que a CS2. A Amostra 3 também apresentou propriedades mecânicas similares as da CS2, conforme demonstrado na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades das Placas Para Resinas com índice de Fusão Elevado.

Método de Preparação	IM		ASTM	
Amostra	CS2	3	CS2	3
MI (dg/min)	67,7	80,6	67,7	80,6
Densidade (g/cc)	0,953	0,954	0,953	0,954
Propriedades Elásticas				
Carga de Pico, N (lbf)	418,6 (94,1)	464,8 (104,5)	523,6 (117,7)	448,4 (100,8)
Pico de Estresse, MPa (bar) (psi)	20,68 (206,8) (2.998)	23,07 (230,7) (3.345)	25,54 (255,4) (3.704)	24,10 (241,0) (3.484)
Estresse de Ruptura, MPa (bar) (psi)	20,68 (206,8) (2.998)	23,07 (230,7) (3.345)	25,34 (253,4) (3.675)	23,04 (230,4) (3.341)
Tensão na Ruptura (%)	6,1	8,8	10,3	10,3
Energia para Ruptura, N-m (in*lbf)	0,88 (7,8)	1,54 (13,6)	2,16 (19,1)	2,24 (19,8)
Módulo Secante				
Carga @ 1%, N (lbf)	319,8 (71,9)	321,2 (72,2)	390,1 (87,7)	371,0 (83,4)
Módulo Secante, a 1% MPa (bar) (psi)	684,6 (6846) (99.262)	788,8 (7888) (114.371)	978,3 (9783) (141.859)	1027,3 (10273) (148.968)
Carga @ 2%, N (lbf)	480,9 (108,1)	482,6 (108,5)	598,3 (134,5)	556,5 (125,1)
Módulo Secante a 2%, MPa (bar) (psi)	515,8 (5158) (74.788)	591,2 (5912) (85.724)	751,0 (7510) (108.891)	770,8 (7708) (111.763)
Módulo Flexural				
Carga de Ruptura, N (lbf)	44,9 (10,1)	44,9 (10,1)	46,3 (10,4)	44,0 (9,9)
Estresse de Ruptura, MPa (bar) (psi)	26,35 (263,5) (3.821)	26,35 (263,5) (3.821)	31,61 (316,1) (4.583)	33,60 (336,0) (4.872)
Módulo Flexural, MPa (bar) (psi)	845,2 (8452) (122.556)	857,2 (8572) (124.299)	1108,6 (11086) (160.745)	1280,9 (12809) (185.740)
Impacto Izod				
Impacto Izod a 23°C, J/m (ft-lbs/in)	22,0 (0,41)	24,5 (0,46)	20,4 (0,38)	22,2 (0,42)
Impacto Izod a -40°C, J/m (ft-lbs/in)	23,8 (0,45)	27,5 (0,52)	22,9 (0,43)	19,2 (0,36)

Hexanos Extraíveis Através do Método do FDA

[0108] As regulamentações do FDA para o embalamento de alimentos requerem o nível de hexanos extraíveis abaixo de 5,3% para o uso em geral e abaixo de 2,5% para aplicações de "cozimento na embalagem". Enquanto os produtos fabricados com catalisadores Z-N de índice de fusão elevado densidade baixa ou média tipicamente preenchem o primeiro requerimento, comumente através da alteração da densidade e/ou da alteração do tipo de comonômero, suas propriedades intrínsecas são impeditivas para se alcançar o linear de 2,5%. Os metallocenos aqui descritos podem ser capazes de gerar produtos dentro uma extensa amplitude de índices de fusão e densidades sem quaisquer restrições do FDA relacionadas aos níveis de hexanos extraíveis, incluindo a restrição mais estrita aos produtos de "cozimento na embalagem". Em algumas concretizações, os metallocenos aqui descritos podem apresentar um conteúdo de hexanos extraíveis a menos de 2% de acordo com o método do FDA (vide 21 C.F.R. 177.1520, conforme revisão de 1º de Abril de 2005, ou detalhes sobre os métodos do FDA e para os requerimentos para o contato com alimentos, repetitivo e durante o cozimento) em outras concretizações o conteúdo de hexanos extraíveis pode ser inferior a 1,75%; inferior a 1,5% em outras concretizações; e inferior a 1,4% em algumas outras concretizações.

[0109] Em geral, as resinas metalocênicas avaliadas apresentam temperaturas de fusão mais elevadas e MWD mais estreitos que os produtos comparáveis Z-N. A diferença no MWD pode impedir a extrusão através da moldagem por injeção de resinas com índice de fusão baixo (~ 6 dg/min). Os graus de metallocenos com índice de fusão

baixos exibem níveis de resistência à ruptura por estresse elevada (>1000hr). E, a redução nos níveis de hexanos extraíveis dos produtos LLDPE com metallocenos pode abrir um novo mercado de embalagens alimentícias atualmente não disponível para muitos dos produtos Z-N.

[0110] A presente invenção oferece de forma vantajosa em pelo menos uma de suas concretizações um sistema catalisador metalocênico útil para a produção de polietilenos com melhores propriedades físicas e químicas, assim como com melhor processabilidade. Adicionalmente, o sistema catalisador metalocênico pode permitir melhor grau de separação, a geração de um polímero adequado para muitas aplicações com padrões escritos do FDA para conteúdo de polímero extraível.

[0111] Enquanto a invenção foi descrita com relação ao número limitado de concretizações, aqueles versados na técnica, tendo o benefício descrição, irão verificar que se pode chegar a outras concretizações sem se abandonar o escopo da invenção conforme aqui descrita. Desta fórmula, o escopo da invenção deve ser limitado apenas pelas reivindicações em anexo.

[0112] Todos os documentos prioritários são aqui plenamente incorporados como referência para todas as jurisdições onde tal incorporação seja permitida. Mais além, todos os documentos aqui citados, incluindo os procedimentos de testagem, são aqui plenamente incorporados como referência para todas as jurisdições onde tal incorporação seja permitida na extensão em que tal revelação está consistente com a descrição da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um copolímero de etileno alfa-olefina, caracterizado pelo fato de compreender: polimerizar etileno e uma alfa-olefina através do contato do etileno e pelo menos uma outra alfa-olefina com um catalisador de metalloceno suportado em um reator de fase gasosa a uma pressão de reator de  $7 \times 10^4$  a  $7 \times 10^6$  Pa (0,7 a 70 bar) e uma temperatura de reator de 20 a 150°C para formar um copolímero de etileno alfa-olefina, sendo que o metalloceno é selecionado do grupo consistindo em  $X_n$  bis(n-propilciclopentadienil)hafnio,  $X_n$  bis(n-butilciclopentadienil)hafnio,  $X_n$  bis(n-pentilciclopentadienil)hafnio,  $X_n$  (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnio,  $X_n$  bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]hafnio,  $X_n$  bis(trimetilsililciclopentadienil)hafnio,  $X_n$  dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)hafnio,  $X_n$  dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)hafnio,  $X_n$  bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)hafnio,  $X_n$ (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)hafnio; em que X é selecionado dentre o grupo consistindo em íons de halogênios, hidretos,  $C_{1-12}$  alquilas,  $C_{2-12}$  alquenilas,  $C_{6-12}$  arilas,  $C_{7-20}$  alquilarilas,  $C_{1-12}$  alcoxilas,  $C_{6-16}$  ariloxilas,  $C_{7-18}$  alquilariloxolas,  $C_{1-12}$  fluoroalquilas,  $C_{6-12}$  fluoroarilas, e  $C_{1-12}$  hidrocarbonos contendo heteroátomos, derivados substituídos dos mesmos, e combinações dos mesmos; e em que n é zero ou um número inteiro de 1 a 4, sendo que o copolímero de etileno alfa-olefina satisfaz as seguintes condições:

a) uma densidade de 0,927 a 0,970 g/cm<sup>3</sup>, conforme mensurado pela ASTM-D-4703 e ASTM-D-1505;

b) um índice de fusão de 0,7 a 200 dg/min, conforme mensurado

pela ASTM-D-1238-E (190°C, 2,16 kg de massa);

c) uma razão de índice de fusão de  $I_{21}/I_2$ , sendo que  $I_{21}$  é determinado pela ASTM-D-1238, condição F, (190°C, 2,16 kg de massa), de 15 a 25;

d) um valor ESCR de 1000 ou mais, conforme mensurado de acordo com ASTM D-1693, condição B;

e) um módulo secante a 1% de 525 MPa (75.000 psi) ou maior; e

f) uma distribuição em peso molecular de mais de 2,2 e inferior a 3,5, em que o copolímero tem um pico diferencial de varredura calorimétrica para a temperatura de fusão representado por um pico único.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o copolímero de etileno alfa-olefina possuir um teor de hexanos extraíveis de 2,0% em peso ou menos.

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o copolímero de etileno alfa-olefina possuir um teor de hexanos extraíveis de 1,5% em peso ou menos.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de o copolímero de etileno alfa-olefina possuir um teor de hexanos extraíveis de 1,4% em peso ou menos.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de através da análise CRYSTAF, 90% do copolímero de etileno alfa-olefina se cristaliza em um intervalo de temperatura de 50°C ou menos e apresenta uma temperatura de pico no experimento CRYSTAF (Modelo 200, PolymerChar S.A.) de 85°C ou menos.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que através da análise

CRYSTAF, 90% do copolímero de etileno alfa-olefina se cristaliza em um intervalo de temperatura de 30°C ou menos e apresenta uma temperatura de pico no experimento CRYSTAF (Modelo 200, PolymerChar S.A.) de 84°C ou menos.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que através da análise CRYSTAF, 90% do copolímero de etileno alfa-olefina se cristaliza em um intervalo de temperatura de 20°C ou menos e apresenta uma temperatura de pico no experimento CRYSTAF (Modelo 200, PolymerChar S.A.) de 84°C ou menos.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que através da análise CRYSTAF, 90% do copolímero de etileno alfa-olefina se cristaliza em um intervalo de temperatura de 20°C ou menos e apresenta uma temperatura de pico no experimento CRYSTAF (Modelo 200, PolymerChar S.A.) de 82°C ou menos.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores 1 a 8, caracterizado pelo fato de pelos um catalisador de metalloceno suportado ser suportado com sílica.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores 1 a 9, caracterizado pelo fato de pelo menos um catalisador de metalloceno suportado ser contactado com pelo menos um ativador.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o ativador ser um alumoxano.