



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

(11) PI 0713012-0 B1

(22) Data do Depósito: 25/06/2007

(45) Data de Concessão: 08/05/2018



(54) Título: COPOLÍMERO DE ETILENO ALFA-OLEFINA, COMPOSIÇÃO, ARTIGO OBTIDO ATRAVÉS DE MOLDAGEM ROTATIVA E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE ETILENO ALFA-OLEFINA

(51) Int.Cl.: C08F 210/16; C08F 2/34; C08F 210/14

(52) CPC: C08F 210/16, C08F 2/34, C08F 210/14, C08F 2500/12, C08F 2500/24, C08F 2500/03, C08F 2500/13

(30) Prioridade Unionista: 14/11/2006 US 60/858,825, 27/06/2006 US 60/816,840

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

(72) Inventor(es): MARK P. OSSOWSKI; JAMES M. FARLEY; RAINER KOLB; BLAIR A. GRAHAM

"COPOLÍMERO DE ETILENO ALFA-OLEFINA, COMPOSIÇÃO, ARTIGO OBTIDO ATRAVÉS DE MOLDAGEM ROTATIVA E PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE ETILENO ALFA-OLEFINA".

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se em geral a copolímeros de etileno alfa-olefina tendo densidades de cerca de 0,927 g/cm³ ou mais alta e a processos para a fabricação dos mesmos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] A distribuição da composição de um copolímero de etileno e alfa-olefina se refere à distribuição do co-monômero (ramificações de cadeia curta) entre as moléculas que compreendem o polímero de polietileno. Quando a quantidade de ramificações de cadeia curta varia entre as moléculas de polietileno, a resina é considerada como tendo uma "distribuição de composição ampla". Quando a quantidade de co-monômero por 1000 átomos de carbono é similar entre as moléculas de polietileno de comprimentos de cadeia diferentes, a distribuição da composição é considerada como sendo "estreita".

[003] A distribuição da composição é conhecida como influenciando as propriedades dos copolímeros, por exemplo, conteúdos que podem ser extraídos, resistência a quebra por estresse ambiental, vedação com calor e resistência a rasgadura; A distribuição da composição de uma poliolefina pode ser medida com facilidade através de métodos conhecidos na técnica, por exemplo, Temperature Raising Elution Fractionation (TREF) ou Crystallization Analysis Fractionation (CRYSTAF).

[004] Os copolímeros de etileno alfa-olefina são produzidos

tipicamente em um reator de baixa pressão, utilizando, por exemplo, os processos de polimerização por solução, suspensão ou em fase de gás. A polimerização é executada na presença de sistemas de catalisação tais como aqueles que empregam, por exemplo, o catalisador de Ziegler-Natta, um catalisador com base em cromo, um catalisador de metalloceno, ou uma combinação dos mesmos.

[005] É conhecido de um modo geral na técnica que a distribuição de uma composição de poliolefina é grandemente ditada pelo tipo de catalisador usado e tipicamente invariável com relação a um determinado sistema de catalisador. Os catalisadores de Ziergler-Natta, e catalisadores com base em cromo produzem resinas com distribuições de composição amplas (BCD), enquanto que os catalisadores de metalloceno produzem normalmente resinas com distribuições de composição estreitas (NCD).

[006] As resinas que têm uma Distribuição de Composição Ortogonal Larga (BOCD) nas quais o co-monômero é incorporado de forma predominante nas cadeias de peso molecular elevado podem levar a propriedades físicas melhoradas, por exemplo, propriedades de tenacidade e Resistência a Rachaduras por Estresse Ambiental (ESCR).

[007] Devido às propriedades físicas melhoradas das resinas com distribuições de composição ortogonais, necessárias para produtos comercialmente duráveis, existe a necessidade com relação a polietilenos de média e de alta densidade que tenham uma distribuição de composição ortogonal.

RESUMO DA INVENÇÃO

[008] Em um aspecto, a presente invenção se refere a um

processo para a produção de um copolímero de etileno e alfa-olefina. O processo pode incluir a polimerização do etileno e pelo menos uma alfa-olefina através do contato do etileno e pelo menos uma alfa-olefina com um catalisador de metalloceno em pelo menos um reator de fase de gás em uma pressão do reator de entre 0,07 e 7 MPa (0,7 e 70 bar) e uma temperatura de reator entre 20°C e 150°C para a formação de um copolímero de etileno e alfa-olefina. O copolímero de etileno e alfa-olefina resultante pode ter uma densidade de 0,927 g/cm³ ou mais elevada, um índice de fusão (I_2) de entre 0,1 e 100 dg/minuto, uma proporção de índice de fusão de I_{21}/I_2 entre 15 e 40, um valor de ESCR de 500 horas ou maior quando medido de acordo com a ASTM 1693/B em 10% de Igepal, e uma distribuição de composição ortogonal evidenciada através de um valor de M_{60}/M_{90} maior do que 1, em que M_{60} é o peso molecular da fração do polímero que elui à 60°C e M_{90} é o peso molecular da fração do polímero que elui à 90°C em um experimento TREF-LS.

[009] Em outro aspecto, a presente invenção se refere a um processo para a produção de um copolímero de etileno e alfa-olefina que tenha uma distribuição de composição larga. O processo pode incluir a polimerização do etileno e de pelo menos uma alfa-olefina através do contato do etileno e de pelo menos uma alfa-olefina com um catalisador metalloceno em pelo menos um reator de fase de gás em uma pressão de reator de 0,07 e 7 MPa (0,7 e 70 bar) e uma temperatura de reator entre 20°C e 150°C para a formação de um copolímero de etileno e alfa-olefina. O copolímero de etileno e alfa-olefina resultante pode ter uma densidade de 0,927 g/cm³ ou mais elevada, um índice de fusão (I_2) de entre 0,1 e 100 dg/minuto, uma proporção de índice de fusão de I_{21}/I_2 entre 15

e 40, e uma distribuição de composição larga evidenciada por um valor $T_{75} - T_{25}$ maior do que 15, sendo que T_{25} é a temperatura na qual 25% do polímero eluído é obtido e T_{75} é a temperatura na qual 75% do polímero eluído é obtido em um experimento TREF.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

[010] A figura 1 apresenta os resultados do TREF-LS obtidos para a Amostra 1.

[011] A figura 2 apresenta os resultados do TREF-LS obtidos para a Amostra 2.

[012] A figura 3 apresenta os resultados do TREF-LS obtidos para a Amostra 3.

[013] A figura 4 apresenta os resultados do TREF-LS obtidos para a Amostra 4.

[014] A figura 5 apresenta os resultados do TREF-LS obtidos para a Amostra 5.

[015] A figura 6 apresenta os resultados do TREF-LS obtidos para a amostra comparativa, Amostra 6.

[016] A figura 7 é uma representação esquemática das variações da distribuição de composição.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[017] Antes que os presentes compostos, componentes, composições e/ou métodos sejam descritos, deve ser entendido que a não ser que indicado de outra forma esta invenção não está limitada aos compostos, componentes, composições, reagentes, condições de reação, ligantes estruturas de metaloceno ou semelhantes específicos, e como tal podem variar, a não ser que especificado de outra forma. Também deve ser entendido que a terminologia usada aqui, neste pedido de patente é com a finalidade somente da descrição de

modalidades específicas e não está destinada a ser limitativa.

[018] Também deve ser observado que, na forma usada na especificação e nas reivindicações em anexo, as formas singulares "um", "uma" e "o/a" incluem os plurais referentes a não ser que especificado de outra forma. Assim, por exemplo, a referência a "um grupo de substituição" como em uma parte "substituída com um grupo de substituição" inclui mais do que um grupo de substituição, de tal forma que a parte pode ser substituída com dois ou mais de tais grupos. De modo similar, a referência a "um átomo de halogênio", como em uma parte "substituída com um átomo de halogênio" inclui mais do que um átomo de halogênio, de tal forma que a parte pode ser substituída com dois ou mais átomos de halogênio, a referência a "um substituinte" inclui um ou mais substituintes, a referência a "um ligante" inclui um ou mais ligantes e, semelhantes.

[019] As modalidades desta invenção se referem à produção de copolímeros de etileno e alfa-olefina bem como a melhoramentos nas propriedades do copolímero de etileno e alfa-olefina resultante.

[020] Em outras modalidades, a invenção se refere a catalisadores metalloceno e a processos de polimerização para a produção de um polietileno metalloceno que tenha uma densidade de $0,927 \text{ g/cm}^3$ ou mais alta com uma distribuição de composição ortogonal.

[021] Em outros aspectos, as modalidades descritas aqui, neste pedido de patente, se referem a um copolímero de etileno e alfa-olefina que tem uma densidade de $0,927 \text{ g/cm}^3$ ou mais alta com uma distribuição de composição larga.

Distribuição de Composição

[022] A distribuição de composição de um copolímero de etileno e alfa-olefina se refere à distribuição do co-monômero (ramificações de cadeia curta) entre as moléculas que compreendem o polímero de polietileno. Os catalisadores de Ziegler-Natta e os catalisadores com base em cromo produzem resinas com Distribuições de Composição Largas (BCD). Essas resinas de BCD de catalisadores de Ziegler-Natta e catalisadores com base em cromo também são caracterizadas por uma "incorporação convencional do co-monômero". O que é significado por "incorporação convencional do co-monômero" é que o co-monômero é incorporado de forma predominante nas cadeias de peso molecular baixo. A Figura 7 é provida para ilustrar ainda mais os conceitos apresentados nesta seção.

[023] Determinados catalisadores de metalloceno são capazes de produzir resinas com distribuição de composição estreita (NCD), nas quais o teor do co-monômero é em cerca uniforme entre as cadeias do polímero de pesos moleculares diferentes.

[024] BOCD se refere a uma Distribuição de Composição Ortogonal Larga na qual o co-monômero é incorporado de forma predominante nas cadeias de peso molecular elevado. A distribuição das ramificações de cadeias curtas pode ser medida, por exemplo, com a utilização de Fracionamento da Eluição com Elevação da Temperatura (TREF) em conexão com um detector de Dispersão de Luz (LS) para a determinação do peso médio do peso molecular das moléculas eluídas a partir da coluna de TREF em uma determinada temperatura. A combinação das informações dos do TREF e da LS (TREF-LS) fornece informação a cerca da largura da distribuição da composição e se o teor do co-monômero aumenta, diminui, ou fica uniforme

através das cadeias de pesos moleculares diferentes.

[025] Determinadas vantagens da distribuição de composição ortogonal larga (BOCD) com relação à melhoria das propriedades físicas e do teor baixo de materiais que podem ser extraídos estão descritas, por exemplo, na Patente U.S. Nº 5.382.630.

[026] Os dados do TREF-LS informados aqui, neste pedido de patente foram medidos com um instrumento TREF de tamanho analítico (Polymerchar, Espanha), com uma coluna das dimensões que se seguem: diâmetro interno (ID) 7,8 mm e diâmetro externo (OD) 9,33 mm e um comprimento de coluna de 150 mm. A coluna foi enchida com contas de aço. 0,5 ml de uma solução de polímero a 6,4% (w/v) em orto diclorobenzeno (ODCB) que continha 6 g de BHT/4 L foram carregadas sobre a coluna e resfriada a partir de 140°C para 25°C em uma taxa constante de resfriamento de 1°C/ minuto. Em seguida, ODCB foi bombeado através da coluna em uma velocidade de fluxo de 1,0 ml/minuto, e a temperatura da coluna foi aumentada em uma velocidade constante de aquecimento de 2°C por minuto para a eluição do polímero. A concentração do polímero no líquido eluído foi detectada por meio da medição da absorção em um número de onda de 2857 cm^{-1} com a utilização de um detector de radiação infravermelha. A concentração do copolímero de etileno alfa-olefina foi calculada a partir da absorção e plotada como uma função da temperatura. O peso molecular do copolímero de etileno alfa-olefina no líquido eluído foi medida através de dispersão de luz com a utilização de um detector de dispersão de luz Minidawn Tristar (Wyatt, CA, USA). O peso molecular também foi plotado como uma função da temperatura.

[027] A largura da distribuição da composição é caracterizada através dos valores $T_{75} - T_{25}$, sendo que T_{25} é a temperatura na qual 25% do polímero eluído é obtido e T_{75} é a temperatura na qual 75% do polímero eluído é obtido em um experimento TREF, como descrito aqui, neste pedido de patente. A distribuição da composição é ainda caracterizada através do valor de F_{80} , que é a fração das moléculas do polímero que são eluídas abaixo de 80°C em um experimento TREF-LS como descrito aqui, neste pedido de patente. Um valor de F_{80} mais elevado indica uma fração mais alta do comonômero na molécula do polímero. Uma distribuição de composição ortogonal é definida através de um valor M_{60}/M_{90} que seja maior do que 1, em que M_{60} é o peso molecular da fração do polímero que elui à 60°C em um experimento TREF-LS e M_{90} é o peso molecular da fração do polímero que elui à 90°C em um experimento TREF-LS, como descrito aqui, neste pedido de patente.

Compostos Catalisadores Metaloceno

[028] Os compostos catalisadores de metalloceno como descritos aqui, neste pedido de patente, incluem compostos de "meio sanduíche" e de "sanduíche completo" tendo um ou mais ligantes Cp (ciclopentadienil e ligantes de isobal à ciclopentadieno) ligados a pelo menos um átomo de metal do Grupo 3 até o Grupo 12, e um ou mais grupos de substituição ligados ao pelo menos um átomo de metal. A partir daqui, neste pedido de patente, esses compostos serão referidos como "metallocenos" ou "componentes de catalisador de metalloceno". O componente do catalisador de metalloceno pode estar suportado sobre um material de suporte, como descrito mais abaixo, e podem estar suportados com ou sem um outro

componente catalisador. Em uma modalidade, um ou mais componentes do catalisador de metalloceno da invenção estão representados pela fórmula (I):



na qual

[029] M é um átomo de metal selecionado a partir do grupo que consiste de átomos do Grupo 3 até o Grupo 12 e átomos do Grupo lantanídeo em uma modalidade. Em outras modalidades, M pode ser selecionado a partir de átomos de Ti, Zr e Hf. Em ainda outras modalidades, M é háfnio (Hf). Cada grupo de substituição X está quimicamente ligado a M; cada grupo Cp está quimicamente ligado a M; e n é 0 ou um número inteiro a partir de 1 até 4, e tanto 1 como 2 em uma modalidade específica.

[030] Os ligantes Cp são um ou mais anéis ou sistemas de anel, pelo menos uma parte do qual inclui sistemas ligados por n, tais como os ligantes de cicloalcadienila e análogos heterocíclicos. Os ligantes Cp são separados dos grupos de substituição ligados ao composto de catalisador em que eles não são altamente suscetíveis a reações de substituição e de abstração. Os ligantes representados por Cp^{A} e Cp^{B} na fórmula (I) podem ser os mesmos ligantes ou de ciclopentadienil diferentes ou ligantes de isolobal até ciclopentadienil, cada um ou ambos os quais podem conter heteroátomos e cada um ou ambos os quais podem ser substituídos por pelo menos um grupo R. Os exemplos não limitativos de grupos substituintes R incluem os grupos selecionados a partir de radicais de hidrogênio, alquilas, alquenilas, alquinilas, cicloalquilas, arilas, acilas, aroílas, alcóxis, arilóxis, alquiltios,

dialquilaminas, alquilamidos, alcóxicarbonilas, ariloxycarbonilas, carbamoílas, alquil- e dialquil-carbamoílas, acilóxis, acilaminos, aroilaminos e as combinações dos mesmos. Em uma modalidade, Cp^A e Cp^B são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste de ciclopentadienil, indenil, tetraídroindenil, fluorenil, e derivados substituídos de cada um. (Na forma usada aqui, neste pedido de patente o termo, "substituído" significa que o grupo que se segue aquele termo possui pelo menos uma parte no lugar de um ou mais átomos de hidrogênio em qualquer posição, cujas partes são selecionadas a partir de grupos tais como radicais de halogênio (como por exemplo, Cl, F, Br), grupos hidroxila, grupos carbonil, grupos carboxila, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcóxi, grupos fenil, grupos naftil, grupos C_1 até C_{10} alquila, grupos C_2 até C_{10} alquenila, e combinações dos mesmos. Os exemplos de alquilas e de arilas substituídas incluem, porém não estão limitados a radicais acila, radicais alquilamino, radicais alcóxi, radicais arilóxi, radicais alquiltio, radicais dialquilamino, radicais alcóxicarbonil, radicais arilóxicarbonil, radicais carbomoíla, radicais alquil- e dialquil- carbamoíla, radicais aciloxi, radicais acilamino, radicais aril amino, e as combinações dos mesmos).

[031] Em uma modalidade, cada grupo de substituição X na fórmula (I) acima pode ser selecionado independentemente a partir do grupo que consiste de íons de halogênio, hidretos, C_{1-12} alquilas, C_{2-12} alquenilas, C_{6-12} arilas, C_{7-20} alquilarilas, C_{1-12} alcóxis, C_{6-16} arilóxis, C_{7-18} alquilarilóxis, C_{1-12} fluoralquilas, C_{6-12} fluorarilas, e C_{1-12} hidrocarbonetos que contenham heteroátomos, e os derivados

substituídos dos mesmos. Na forma usada aqui, neste pedido de patente, a frase "grupo de substituição" se refere a uma ou mais partes químicas ligadas ao centro de metal do componente do catalisador, que pode estar ligada a partir do componente do catalisador através de um ativador, produzindo desse modo uma espécie ativa com relação à polimerização ou a oligomerização da olefina. O ativador está descrito mais abaixo.

[032] A estrutura do componente do catalisador de metalloceno pode tomar muitas formas, tais como aquelas descritas por exemplo, na Patente U.S. Nº 5.026.798. Patente U.S. Nº 5.703.187, e Patente U.S. Nº 5.747.406, incluindo um dímero ou uma estrutura oligomérica, tal como descrita, por exemplo, na Patente U.S. Nº 5.026.798 e na Patente U.S. Nº 6.069.213. Outros incluem aqueles catalisadores descritos nos Pedidos de Patente U.S. publicados N^{os} US2005/0124487A1, US2005/0164875A1, e US2005/0148744. Em outras modalidades, o metalloceno pode ser formado com um átomo de metal de háfnio, tal como descrito na Patente U.S. Nº 6.242.545.

[033] Em determinadas modalidades, os componentes do catalisador de metalloceno descritos acima podem incluir os seus isômeros enantioméricos estruturais ou óticos (mistura racêmica), e, em uma modalidade, pode ser um enantiômero puro. Na forma usada aqui, neste pedido de patente, um componente de catalisador de metalloceno único, ligado assimetricamente substituído que tenha um mesoisômero racêmico e/ou meso não pode constituir, ele próprio pelo menos dois componentes de catalisador de metalloceno ligados de forma diferente.

[034] Em uma modalidade, o catalisador de metalloceno

contem háfnio como o átomo de metal. Em outras modalidades, pelo menos um dos ligantes (partes pi-ligadas) contém um grupo de ciclopentadienil. Em outras modalidades, o metalloceno contém um grupo de substituição de cloreto. Em ainda outras modalidades, o metalloceno contém um grupo de substituição de fluoreto. Em ainda outras modalidades, o metalloceno contém um grupo de substituição de metal.

[035] Em algumas modalidades, o catalisador de metalloceno pode ser um bis(n-propilciclopentadienil)háfnio X_n , bis(n-butilciclopentadienil)háfnio X_n , bis(n-pentilciclopentadienil)háfnio X_n , (n-propilciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)háfnio X_n , bis[(2-trimetilsililetil)ciclopentadienil]háfnio X_n , bis(trimetilsililciclopentadienil)háfnio X_n , dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)háfnio X_n , dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)háfnio X_n , bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)háfnio X_n , (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)háfnio X_n , ou combinações dos mesmos nas quais, X_n é como descrito acima.

[036] Em outras modalidades, o catalisador de metalloceno pode ser um dicloreto de bis(n-propilciclopentadienil)háfnio, difluoreto de um bis(n-propilciclopentadienil)háfnio, ou um dimetil bis(n-propilciclopentadienil)háfnio.

Ativador e Métodos de Ativação para os Compostos de Catalisador Metalloceno

[037] O termo "ativador" é definido como sendo qualquer composto ou componente que pode ativar um composto de um catalisador de metal de transição do tipo de metalloceno como

descrito acima, por exemplo, um ácido de Lewis ou um ativador iônico não coordenador ou um ativador ionizante ou qualquer outro composto que possa converter um componente de catalisador de metalloceno neutro para um cátion do metalloceno. Está dentro do âmbito desta invenção a utilização de alumoxano ou um alumoxano modificado como um ativador, e/ou também a utilização de ativadores ionizantes, neutros ou iônicos, tais como tri (n-butil) amônio, tetrakis(pentafluorfenil) boro ou um precursor de metalóide de trifluorfenil boro que ioniza o composto de metalloceno neutro. Um ativador de preferência usado com a composição de catalisador da presente invenção é o metil aluminoxano ("MAO"). O ativador MAO pode estar associado com ou ligado a um suporte, tanto em associação com o componente do catalisador (como por exemplo, metalloceno), ou separado a partir do componente do catalisador tal como descrito por Gregory G. Hlatky, Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization, 100(4)CHEMICAL REVIEWS 1347-1374 (2000).

[038] Existe uma variedade de métodos para a preparação de alumoxano e de alumoxanos modificados, os exemplos não limitativos dos quais estão descritos nas Patentes U.S. N^{os} 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 as Publicações Européias EP-A-O 561 476. EP-B1- O 279 586 e EP-A-O 594-218, e a Publicação PCT WO 94/10180.

[039] Os compostos ionizantes podem conter um próton ativo, ou algum outro cátion associado com, porém não

coordenado com ou somente coordenado livremente ao íon remanescente do composto de ionização. Esses compostos e os semelhantes estão descritos nas Publicações Européias EP-A-O 570 982, EP-A-O 520 732, EP-A-O 495 375, EP-A-O 426 637, EP-A-500 944, EP-A-O 277 003 e EP-A-O 277 004, e nas Patentes U.S. N^{os} 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. As combinações de ativadores também estão contempladas pela invenção, por exemplo, alumoxanos e ativadores ionizantes em combinação, ver, por exemplo, as publicações PCT WO 94/07928 e WO 95/14044 as Patentes U.S. N^{os} 5.153.157 e 5.,453.410.

Métodos para Suporte

[040] Um suporte também pode estar presente como parte do sistema de catalisador da presente invenção. Os suportes, métodos para suporte, suportes de modificação e de ativação para catalisadores de sítio único tais como os metalocenos estão discutidos em, por exemplo, 1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 173-218 (J. Scheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000). Os termos "suporte" ou "veículo", na forma usada aqui, neste pedido de patente são usados de forma intercambiável e se referem a qualquer material de suporte, incluindo materiais de suporte inorgânicos ou orgânicos. Em uma modalidade, o material de suporte pode ser um material de suporte poroso. Os exemplos não limitativos de materiais de suporte incluem os óxidos inorgânicos e os cloretos inorgânicos, e de forma específica tais materiais como talco, argila, sílica, alumina, magnésia, zircônia, óxidos de ferro, bória, óxido de cálcio, óxido de zinco, óxido de bário, tória, gel de fosfato de alumínio, e polímeros tais como o cloreto de polivinil e poliestireno

substituído, suportes orgânicos funcionalizados e reticulados tais como as poliolefinas de divinil benzeno de poliestireno ou compostos poliméricos, e as misturas dos mesmos, e grafite em qualquer uma de suas várias formas.

[041] Os veículos desejáveis são os óxidos inorgânicos que incluem os óxidos e cloretos dos Grupos 2, 3, 4, 5, 13 e 14. Os materiais de suporte incluem sílica, alumina, sílica-alumina, cloreto de magnésio, grafite e as misturas dos mesmos em uma modalidade. Outros suportes úteis incluem a magnésia, titânia, zircônia, montmorilonita (como descrita na patente EP 0 511 665 B1), filossilicato, e os semelhantes. Em outras modalidades, podem ser usadas combinações de materiais de suporte, incluindo, porém não limitadas a combinações tais como sílica-cromo, sílica-alumina, sílica-titânia e os semelhantes. Os materiais de suporte adicionais podem incluir aqueles polímeros acrílicos porosos descritos na Patente EP 0 767 184 B1.

[042] O sistema de catalisador da invenção pode ser feito e usado em uma variedade de maneiras diferentes. Em uma modalidade o catalisador não é suportado, de preferência na forma líquida tal como descritos nas Patentes U.S. N^{os} 5.317.036 e 5.693.727 e na publicação Europeia EP-A- 0 593 083. Os exemplos do sistema para suportar os catalisadores usados na invenção estão descritos nas Patentes U.S. N^{os} 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, 6.090.740 e nas publicações PCT WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187, e WO 97/02297.

[043] Em outra modalidade o sistema de catalisador da invenção contém um ligante ligado a polímero como descrito na Patente U.S. N° 5.473.202. Em uma modalidade, o sistema de catalisador da invenção é secado por pulverização como descrito na Patente U.S. No. 5.648.310. Em uma modalidade o suporte da invenção é funcionalizado como descrito na publicação Europeia EP-A- 0 802 203, ou pelo menos um substituinte ou um grupo de substituição é selecionado como descrito na Patente U.S. N° 5.688.830.

[044] Em outra modalidade da invenção o sistema de catalisador suportado da invenção inclui um agente anti estática ou modificador de superfície, por exemplo, aqueles descritos na Patente U. S, N° 5.283.278 e na publicação PCT WO 96/11960.

[045] Um método de preferência para a produção do catalisador da invenção pode ser encontrado na WO 96/00245 e na WO 96/00243.

Processo de Polimerização

[046] O processo de polimerização da presente invenção pode ser executado com a utilização de qualquer processo adequado, tal como, por exemplo, solução, suspensão, alta pressão e fase de gás. Um método especificamente desejável para a produção de polímeros de poliolefina de acordo com a presente invenção é um processo de polimerização em fase de gás, de preferência com a utilização de um reator de leito fluidificado. Esse tipo de reator e os meios para a operação do reator estão descritos, por exemplo, nas Patentes U.S. N^{os} 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-O 802 202 e na Patente Belga N° 839.380. Essas patentes descrevem processos nos

quais ao meio de polimerização é agitado tanto mecanicamente ou fluidificado através do fluxo contínuo do monômero gasoso e do diluente.

[047] Outros processos de fase de gás contemplados pelo processo da invenção incluem os processos de polimerização em série ou de etapas múltiplas. Também os processos de fase de gás contemplados pela invenção incluem aqueles descritos nas patentes U.S. N^{os} 5.627.242; 5.665.818 e 5.677.375. e nas publicações Europeias EP-A-O 794 200; EP-B1-O 649 992; EP-A-O 802 202 e EP-B-634421.

[048] Em geral, o processo de polimerização pode ser um processo em fase de gás contínuo, tal como um processo de leito fluidificado. Um reator de leito fluidificado para ser usado no processo da presente invenção tem tipicamente uma zona de reação e uma assim chamada zona de redução de velocidade. A zona de reação inclui um leito de partículas de polímero em crescimento, partículas de polímero formadas e uma quantidade menor de partículas de catalisador fluidificadas através do fluxo contínuo do monômero gasoso e do diluente para a remoção do calor da polimerização através da zona de reação. O gás que está saindo da zona de reação é passado para a zona de redução de velocidade na qual as partículas entranhadas são deixadas se assentar de volta para o leito de partículas. As partículas entranhadas mais finas e a poeira podem ser removidas através de um ciclone e/ou um filtro fino. O gás é passado através de um trocador de calor no qual o calor da polimerização é removido; comprimido em um compressor e em seguida retornado para a zona de reação. Opcionalmente, um pouco dos gases recirculados podem ser resfriados e comprimidos para a formação de líquidos que

aumentam a capacidade de remoção de calor da corrente de gás circulante quando readmitida para a zona de reação. Uma taxa adequada de fluxo de gás pode ser determinada com facilidade através de experimentação simples. A formação do monômero gasoso com relação à corrente de gás circulante é em uma velocidade igual à velocidade na qual o produto de polímero particulado e o monômero associado com ele é retirado a partir do reator, e a composição do gás que está passando através do reator é ajustada para manter uma composição em estado gasoso essencialmente estável no interior da zona de reação.

[049] O processo da presente invenção é adequado para a produção de homopolímeros de olefinas, incluindo etileno, e/ou copolímeros, terpolímeros e os semelhantes, de olefinas, incluindo os polímeros que compreendem etileno e pelo menos uma ou mais de outras olefinas. As olefinas podem ser alfa-olefinas, tais com o propileno, butano, hexeno ou as misturas dos mesmos. As olefinas, por exemplo, podem conter a partir de 2 até 16 átomos de carbono em uma modalidade; etileno e um co-monômero compreendendo a partir de 3 até 12 átomos de carbono em outra modalidade. etileno e um co-monômero compreendendo a partir de 4 até 10 átomos de carbono em outra modalidade; e etileno e um co-monômero que compreenda a partir de 4 até 8 átomos de carbono em outra modalidade.

[050] Outros monômeros úteis no processo descrito aqui, neste pedido de patente incluem monômeros etilênicamente não saturados, diolefinas que tenham de 4 até 18 átomos de carbono, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, monômeros de vinil e olefinas cíclicas. Os monômeros não limitativos úteis na invenção podem incluir o norboneno,

norbonadieno, isobutileno, isopreno, vinilbenzociclobutano, estirenos, estirenos substituídos com alquila, etilideno norboneno, diciclopentadieno e ciclopenteno. Em outra modalidade do processo descrito aqui, neste pedido de patente, etileno e propileno podem ser polimerizados com pelo menos dois co-monômeros diferentes, opcionalmente um dos quais pode ser um dieno, para a formação de um terpolímero.

[051] Em uma modalidade, o conteúdo de alfa-olefina incorporado dentro do copolímero pode ser de menos do que 30 moles por cento no total, menos do que 20 moles por cento em outras modalidades e menos do que 10 moles por cento em ainda outras modalidades. O termo "polietileno" quando usado aqui, neste pedido de patente, se refere de forma genérica a qualquer ou a todos os polímeros que compreendem etileno acima descritos.

[052] Hidrogênio em forma de gás é quase sempre usado na polimerização da olefina para o controle das propriedades finais da poliolefina. Utilizando o sistema de catalisação da presente invenção, é conhecido que aumentando a concentração (pressão parcial) do hidrogênio pode aumentar a proporção do índice de fusão e/ou o índice de fusão (MI) da poliolefina gerada. O MFI ou o MI pode desse modo ser influenciado através das concentrações do hidrogênio. A quantidade de hidrogênio na polimerização pode ser expressa como uma proporção em moles com relação ao total do monômero que pode ser polimerizado, por exemplo, etileno ou uma combinação de etileno e hexeno ou propileno. A quantidade de hidrogênio usada nos processos de polimerização da presente invenção é uma quantidade necessária para ser conseguido o MFI ou o MI desejado da resina de poliolefina final.

[053] Também, em determinadas modalidades, o processo de polimerização pode incluir dois ou mais reatores. Esses sistemas comerciais de polimerização estão descritos, por exemplo, em 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 366-378 (John Scheirs & W. Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltd. 2000); Patente U.S. Nº 5.665.818, Patente U.S. Nº 5.677.375, e EP-A-O 794 200.

[054] Em uma modalidade, um ou mais reatores em um processo de polimerização em fase de gás ou em leito fluidificado pode ter uma pressão variando a partir de cerca de 0,07 até cerca de 7 MPa (0,7 até cerca de 70 bar) (cerca de 10 até 1000 psia); e em outra modalidade, uma pressão variando a partir de cerca de 1,4 até cerca de 4,2 MPa (14 até cerca de 42 bar) (cerca de 200 até cerca de 600 psia). Em uma modalidade, um ou mais reatores podem ter uma temperatura variando a partir de cerca de 10°C até cerca de 150°C; e em outra modalidade a partir de cerca de 40°C até cerca de 125°C. Em uma modalidade, a temperatura do reator pode ser operada na temperatura mais alta viável levando em conta a temperatura de sinterização do polímero no interior do reator. Em uma modalidade a velocidade superficial do gás no um ou mais reatores pode variar a partir de cerca de 0,2 até 1,1 metros por segundo (0,7 a 3,5 pés/segundo); e a partir de cerca de 0,3 até 0,8 metros por segundo (1,0 até 2.7 pés por segundo) em outra modalidade.

[055] Em outra modalidade da invenção. o processo de polimerização é um processo em fase de gás contínuo que inclui as etapas de: (a) introduzindo etileno e pelo menos um outro monômero(s) de alfa-olefina no interior do reator; (b) introduzindo o sistema de catalisador suportado; (c)

retirando uma corrente de reciclagem a partir do reator; (d) resfriando a corrente de reciclagem; (e) introduzindo dentro do reator monômero(s) adicional(ais) para a substituição do(s) monômero(s) polimerizado(s); (f) reintroduzindo a corrente de reciclagem ou uma parte da mesma dentro do reator; e (g) retirando um produto de polímero a partir do reator.

[056] Em processos da invenção, uma ou mais olefinas, C_2 até C_{30} olefinas ou alfa-olefinas, incluindo etileno ou propileno ou combinações dos mesmos, podem ser pré polimerizados na presença do sistema de catalisador de metalloceno descrito acima antes da polimerização principal. A pré polimerização pode ser executada em modo de batelada ou de forma contínua em fase de gás, solução ou suspensão, incluindo em pressões elevadas. A pré polimerização pode ser executada com qualquer monômero ou combinação de olefinas e/ou na presença de qualquer agente de controle de peso molecular tal como o hidrogênio. Para exemplos de procedimentos de pré polimerização ver as Patentes U.S. N^{os} 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. A presente invenção não está limitada a qualquer tipo específico de reação de polimerização fluidizada ou de fase de gás e pode ser executada em um único reator ou em múltiplos reatores, tal como dois ou mais reatores em série. Em modalidades, a presente invenção pode ser executada em polimerizações de leito fluidificado (que podem ser agitadas mecanicamente e/ou gás fluidificado), ou com aqueles que utilizam uma fase de gás, similar aquela descrita acima. Além dos processos de

polimerização em fase de gás convencionais bem conhecidos, está dentro do âmbito da presente invenção que pode ser usado aquele "modo de condensação", incluindo o "modo de condensação induzida" e operação de "monômero líquido" de uma polimerização em fase de gás. As modalidades da presente invenção podem empregar uma polimerização em modo de condensação tal como aquele descrito nas Patentes U.S. N^{os} 4.543.399; 4.588.790; 4.994.534; 5.352.749; 5.462.999; e 6.489.408. Os processos em modo de condensação podem ser usados para serem conseguidas capacidades de resfriamento mais altas e, por esse motivo, produtividades do reator mais altas. Além dos fluidos que podem ser condensados do próprio processo de polimerização, outros fluidos condensáveis inertes com relação à polimerização podem ser introduzidos para induzir uma operação em modo de condensação, tal como os processos descritos na Patente U.S. N° 5.436.304.

[057] Outras modalidades da presente invenção também podem usar um modo de polimerização de monômero líquido tal como aqueles descritos na Patente U.S. N° 5.453.471; U.S. Serial N° 08/510.375; PCT 95/09826 (US) e PCT 95/09827 (US). Quando operando no modo de monômero líquido, o líquido pode estar presente através de todo o leito do polímero contanto que o monômero líquido presente no leito seja absorvido sobre ou em material particulado solido presente no leito, tal como o polímero sendo produzido ou material particulado inerte (como por exemplo, negro de fumo, sílica, argila, talco e as misturas dos mesmos), contanto que não haja uma quantidade substancial de monômero líquido livre presente. A operação em modo de monômero líquido também pode tornar possível a produção de polímeros em um reator de fase de gás com a

utilização de monômeros que tenham temperaturas de condensação muito mais altas do que as temperaturas na qual as poliolefinas convencionais são produzidas.

[058] Em uma modalidade, uma técnica de polimerização útil pode ser a polimerização em forma de partículas ou um processo de suspensão no qual a temperatura é mantida abaixo da temperatura na qual o polímero entra em solução. Outros processos de suspensão incluem aqueles que empregam um reator de alça e aqueles que utilizam uma pluralidade de reatores em agitação em série, paralelos ou combinações dos mesmos. Os exemplos não limitativos dos processos de suspensão incluem os processos de alça contínua ou de tanque agitado. Também, outros exemplos de processos de suspensão estão descritos na Patente U.S. N° 4.613.484 e em 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 322-332 (2000).

[059] Em uma modalidade, um processo de polimerização em suspensão usa em geral pressões na faixa a partir de 0,1 a 5 MPa (1 até 50 bar) e ainda maiores, e temperaturas na faixa de 0°C até 120°C. Em uma polimerização em suspensão, uma suspensão de polímero sólido particulado é formada em um meio de diluente de polimerização líquido ao qual o etileno e o co-monômero e quase sempre hidrogênio junto com o catalisador são adicionados. A suspensão, incluindo o diluente, é removida de forma intermitente ou contínua a partir do reator no qual os componentes voláteis são separados a partir do polímero e reciclados, opcionalmente depois de uma destilação, para o reator. o diluente líquido empregado no meio de polimerização é tipicamente um alcano que tenha a partir de 3 até 7 átomos de carbono; em uma modalidade, 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 usado, o processo deve ser operado acima da temperatura e da pressão críticas do diluente de reação. Em uma modalidade, um meio de hexano ou de isobutano é empregado.

[060] Em uma modalidade do processo da invenção, o processo em suspensão ou em fase de gás pode ser operado na presença de um sistema de catalisador do tipo do metalloceno e na ausência de, ou essencialmente isento de quaisquer extratores, tais como trietilalumínio, trimetilalumínio, triisobutilalumínio e tri-n-hexilalumínio e cloreto de dietil alumínio, dibutil zinco, e semelhantes. Por "essencialmente isento de" é significado que esses compostos não são adicionados deliberadamente ao reator ou a qualquer dos componentes do reator, e se presentes, estão presentes no reator em menos do que 1 ppm.

[061] Como observado acima, o processo de polimerização da presente invenção pode ser executado através de um processo de solução. Os exemplos não limitativos de processos de solução estão descritos, por exemplo, nas Patentes U.S. N^{os} 4.271.060, 5.001.205, 5.236.998, e 5.589.555.

[062] Em outra modalidade, um ou todos dos catalisadores são combinados com até 15 por cento em peso de um composto de ácido graxo de metal, tal como, por exemplo, um estearato de alumínio, com base no peso do sistema de catalisador (ou dos componentes do mesmo), tal como descrito, por exemplo, nas Patentes U.S. N^{os} 6.300.436 e 5.282.278. Outros metais adequados incluem outros metais do Grupo 2 e do Grupo de 5 a 13. Em outra modalidade, uma solução de composto de ácido graxo de metal é alimentada para dentro do reator. Em outra

modalidade, o composto de ácido graxo de metal é misturado com o catalisador e alimentado ao reator de forma separada. Esses agentes podem ser misturados com o catalisador ou podem ser alimentados ao reator em uma solução ou suspensão com ou sem o sistema de catalisador ou seus componentes.

[063] Em algumas modalidades, com relação a um reator de fase de gás de leito fluidificado, a temperatura do reator do processo de leito fluidificado pode ser uma temperatura mais alta do que seja possível levando em conta a temperatura de pegajosidade do produto de poliolefina no interior do reator e qualquer entupimento que possa ocorrer nas linhas do reator ou de reciclagem.

Polímero

[064] Em uma classe de modalidades, os polímeros descritos aqui, neste pedido de patente podem ter um índice de fusão (MI) ou (I_2) como medido pela ASTM-D-1238-E (190°C, 2.16 kg peso) na faixa a partir de 0,01 dg/ minuto até 1000 dg/ minuto. Em outras modalidades, o polímero pode ter um MI a partir de cerca de 0,01 dg/minuto até cerca de 200 dg/minuto; a partir de cerca de 0,1 dg/ minuto até cerca de 200 dg/minuto em outras modalidades; e a partir de cerca de 1 dg/ minuto até cerca de 200 dg/ minuto em ainda outras modalidades.

[065] Em qualquer uma das modalidades descritas aqui, neste pedido de patente, os polímeros descritos aqui, neste pedido de patente podem ter uma proporção de índice de fusão (MFR (I_{21}/I_2 . em que I_{21} é medido pela ASTM-D-1238-F á 190°C, 21,6 kg de peso) de a partir de 5 até 300, a partir de cerca de 10 até menos do que 100 em outras modalidades; a partir de 15 até 50 em ainda outras modalidades. e a partir de 15 até

40 em ainda outras modalidades.

[066] Em qualquer uma das modalidades descritas aqui, neste pedido de patente, os polímeros descritos aqui, neste pedido de patente podem ter um peso médio de peso molecular para o peso molecular numérico médio (M_w/M_n) maior do que 1,5 até cerca de 5, especificamente maior do que 2 até 4,0, de preferência maior do que cerca de 2,2 até menor do que 3,5.

Extraíveis de Hexano

[067] Em uma classe de modalidades, os conteúdos de materiais extraíveis de hexano pode ser de menos do que 1,75 por cento; menos do que 1,5 por cento em outras modalidades; menos do que 1,0 por cento em ainda outras modalidades, e menos do que 0,5 por cento em ainda outras modalidades. Esses dados informados são medidos de acordo com a ASTM D-5227.

Ponto de Fusão DSC

[068] Em qualquer uma das modalidades descritas aqui, neste pedido de patente, as medições DSC podem ser feitas em um Perkin Elmer System 7 Thermal Analysis System. Os dados informados são a partir do segundo dado de fusão medido de acordo com a ASTM 3418.

ESCR

[069] O ESCR é medido de acordo com a ASTM D-1693 Condição A (ASTM D-1693/A) e ASTM D-1693 Condição B (ASTM D-1693/B). Para cada condição, as medições são realizadas em 10% e 100% de Igepal. Em modalidades, os polímeros descritos aqui, neste pedido de patente têm um valor de ESCR de 100 h ou maior quando medidos de acordo com a ASTM D-1693/B em 10% de Igepal. Em outras modalidades, os polímeros descritos aqui, neste pedido de patente têm um valor de ESCR de 250 h ou maior, em ainda outras modalidades os polímeros descritos

aqui, neste pedido de patente têm um valor de ESCR de 500 h ou maior, quando medidos de acordo com a ASTM D-1693/B em 10% de Igepal.

[070] Em uma classe de modalidades, foi descoberto que as resinas produzidas com os catalisadores de metaloceno descritos aqui, neste pedido de patente que têm uma distribuição de composição mais alargada caracterizados por terem um valor $T_{75} - T_{25}$ mais alto e uma fração F_{80} mais alta possuem ESCR substancialmente melhor do que os tipos comparáveis com distribuição de composição mais estreita. Os tipos de polietileno descritos aqui, neste pedido de patente podem ter ESCR maior do que 500 h quando medidos de acordo com a ASTM D-1693/B medido em 100% de Igepal. Mais detalhes acerca das modalidades se tornarão aparentes a partir dos exemplos abaixo.

Densidade

[071] Em qualquer uma das modalidades descritas aqui, neste pedido de patente, a densidade dos polímeros pode ser de 0,927 g/cm³ ou maior. Em outras modalidades, a densidade está entre 0,927 g/cm³ e 0,965 g/cm³ e entre 0,935 g/cm³ e 0,965 g/cm³ em ainda outras modalidades. A densidade é medida de acordo com a ASTM D 1505-03.

Índice de Fusão

[072] O I_{21} é medido de acordo com a ASTM-D-1238 F (190°C, 21,6 kg de peso)

[073] O I_5 é medido de acordo com a ASTM-D-1238 G (190°C, 5 kg de peso)

[074] O I_2 é medido de acordo com a ASTM-D-1238 E (190°C, 2,16 kg de peso).

[075] As poliolefinas da presente invenção pode ser

combinadas com outros polímeros e/ou aditivos para a formação de composições que podem em seguida ser usadas em artigos de fabricação. Os aditivos apropriados, métodos de adição dos mesmos e métodos de combinação são conhecidos da pessoa versada na técnica.

[076] Os polímeros produzidos ainda podem conter aditivos tais como deslizadores, antibloqueio, antioxidantes, pigmentos, enchimentos, antinévoa, estabilizadores de UV, antiestáticos, auxiliares de processamento de polímeros, neutralizantes, lubrificantes, surfatantes, pigmentos, corantes e agentes de nucleação. Os aditivos de preferência incluem o dióxido de sílica, sílica sintética, dióxido de titânio, polidimetilsiloxano, carbonato de cálcio, estearatos de metal, estearato de cálcio, estearato de zinco, talco, BaSO₄, terra diatomácea, ceras, negro de fumo, aditivos de retardamento de chama, resinas de baixo peso molecular, resinas de hidrocarboneto, contas de vidro e os semelhantes. Os aditivos podem estar presentes tipicamente em quantidades efetivas bem conhecidas na técnica, tais como 0,001% em peso até 10% em peso.

[077] A poliolefina e as composições de poliolefina resultantes podem ser também processadas através de qualquer meio adequado tal como por calandragem, fundição em moldes, revestimento, formação de compostos, extrusão, formação de espuma; todas as formas de moldagem incluindo a moldagem compressão, moldagem por injeção, moldagem por insuflação, moldagem rotativa (rotomoldagem) e moldagem por transferência; insuflação ou moldagem de película e todos os métodos de formação de película para conseguir, por exemplo orientações uniaxiais ou biaxiais; formação térmica, bem como

através de laminação, "pultrusão" protrusão, redução puxada, ligação giratória, fusão giratória, fusão por insuflação e outras formas de formação de fibras e de tecidos não tramados, e as combinações dos mesmos. Os artigos rotomoldados típicos incluem grandes recipientes para o transporte de líquidos, tambores, tanques agrícolas, e grandes partes tais como canoas ou brinquedos grandes de playground. Os artigos moldados por injeção típicos incluem utensílios domésticos, recipientes de paredes finas e tampas para recipientes.

[078] Essas e outras formas e de técnicas de processamento adequadas estão descritas, por exemplo, em PLASTICS PROCESSING (Radian Corporation, Noyes Data Corp. 1986).

EXEMPLOS

[079] Deve ser entendido que embora a invenção tenha sido descrita em conjunto com as modalidades específicas da mesma, a descrição precedente é destinada a ilustrar e não a limitar o âmbito da invenção. Outros aspectos, vantagens e modificações se tornarão aparentes aquelas pessoas versadas na técnica a qual a invenção diz respeito.

[080] Por esse motivo, os exemplos que se seguem são colocados de forma a prover aquelas pessoas versadas na técnica com uma divulgação e uma descrição completa de como fazer e usar os compostos da invenção e não estão destinados a limitar o âmbito do qual os inventores entendem como a sua invenção.

Exemplo 1

[081] ESCR mais alto devido à distribuição de composição ortogonal alargada.

Polimerização

[082] Os copolímeros de etileno/ 1-hexeno foram produzidos de acordo com o procedimento geral que se segue. A composição de catalisador compreendeu um catalisador de metalloceno bis(n-propilciclopentadienil)háfênio dimetil suportado sobre sílica, com metil aluminoxano a proporção de Al:Hf sendo a partir de cerca de 80:1 até 130:1, comercialmente disponível da Univation Technologies, LLC, Houston, TX. A composição do catalisador foi injetada seca dentro de um reator de polimerização de fase de gás de leito fluidificado. Mais especificamente, a polimerização foi executada em um reator de fase de gás de leito fluidizado de 2590 mm de diâmetro operando à aproximadamente a pressão total de 1720 kPa. O peso do leito do reator foi de aproximadamente 17.000 kg. Gás fluindo compreendendo etileno, hidrogênio, 1-hexeno e nitrogênio foi passado através do leito em uma velocidade de aproximadamente 0,6 m por segundo. O gás que estava fluindo e que saiu do leito entrou em uma zona de liberação de resina localizada na parte superior do reator. O gás que estava fluindo em seguida entrou em uma alça de reciclagem e foi passado através de um compressor de ciclagem de gás e em um trocador de calor resfriado com água. A temperatura da água no lado do recipiente do reator foi ajustada para manter a temperatura de reação no valor especificado. Etileno, hidrogênio, 1-hexeno e nitrogênio foram alimentados para a alça de ciclagem de gás imediatamente à montante do compressor em quantidades suficientes para manter as concentrações de gás desejadas. A Tabela 1 resume as concentrações de gás e as condições do reator durante a polimerização.

[083] As concentrações de gás foram medidas através de um

analisador de fração de vapor on-line. O produto (partículas de polietileno) foi retirado a partir do reator em modo de batelada para dentro de um recipiente de purga antes que ele fosse transferido para dentro de um depósito de produto. O catalisador residual e o ativador na resina foram desativados no tambor do produto com uma purga úmida de nitrogênio. A tabela 1 resume as concentrações de gás e as condições do reator durante as polimerizações. A "proporção de fluxo C_6/C_2 ("FR")" é a proporção das libras do co-monômero 1-hexano alimentado com relação a libras do etileno alimentado ao reator, enquanto que a proporção C_6/C_2 é a proporção da concentração de gás de moles de 1-hexeno no ciclo do gás com relação à concentração de gás de moles de etileno no ciclo de gás. A proporção C_6/C_2 é obtida a través de um analisador de fração de vapor de gás enquanto que a proporção de fluxo C_6/C_2 vem a partir de algumas medidas do fluxo de massa. O ciclo de gás é o gás no reator e é medido a partir de uma bica na alça de recirculação em torno do reator. As proporções informadas na Tabela 1 são a partir das concentrações de gás no reator. As proporções C_6/C_2 são médias de operação. O STY informado no Rendimento de Espaço Tempo, o SGV é a velocidade superficial do gás, e o APS é o tamanho médio de partícula do polímero resultante. A tabela 2 resume as propriedades do polietileno resultante. A resina de comparação é uma resina comercial (SURPASS®) disponível da Nova Chemicals.

Tabela 1: Polimerização em fase de gás de etileno e 1-hexeno com o catalisador de bis(n-propilciclopentadienil)háfênio dimetil.

	Amostra 1	Amostra 2
Parâmetro		
Temp, °C	77	77
C ₂ pressão parcial, mPa absoluto (psia)	1-64 (234)	1-53 (219)
Pressão do Reator, aferição mPa (psig)	1-175 (250)	1-79 (256)
SGV, ms ⁻¹ fps	0-67 (2, 2)	0-67 (2, 20)
Moles % de isopentano	5,0	10,6
C ₆ mol%	0,58	0,738
C ₆ /C ₂	0,0065	0,0091
C ₆ /C ₂ FR g/g (lb/lb)	0,022	0,0369
H ₂ ppm	309	370
H ₂ ppm/C ₂ mol%	3,51	4,58
Dew Point, °C	29,6	30,7
STY	5,4	6,82
Produtividade, "Cat" alimentador, g/g	7283	13318
I ₂ , dg/min	6,03	6,50
I ₂₁ /I ₂	17,26	21,1
Densidade, g/cm ³	0,9404	0,9383
APS, mm	0,0285	0,03

Tabela 2: Propriedades das amostras 1, 2 e da amostra comparativa 6.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra comparativa 6 (Nova Surpass)
Parâmetro			
I ₂ (dg/min)	6,03	6,50	5,3
I ₂₁ (dg/min)	104,16	137,3	121,16
MFR (I ₂₁ /I ₂)	17,26	21,1	23,3
Densidade (g/cm ³)	0,9404	0,9383	0,939
Mn	32,673	29,498	24,207
Mw	70,731	71,989	75,772
Mz	131,887	165,927	189,993
Mw/Mn	2,16	2,44	3,13
Pico de fusão DSC (°C)	127,3	125,1	124,9
T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	2,45	5,3	4,20
F ₈₀	7,4%	11,75%	0%
M ₆₀ /M ₉₀	4,6	2,89	N/A Convencional CD
Extraíveis de hexano	-	0,2	não medido
ESCR (Condição B, 10% Igepal)	112 h	> 1000 h	82 h
ESCR (Condição B, 100% Igepal)	247 h	> 1000 h	575 h
ESCR (Condição A, 10% Igepal)	12 h	35 h	11 h
ESCR (Condição A 100% Igepal)	94 h	> 1000 h	157 h

[084] Ambas as amostras 1 e 2 foram produzidas com modalidades de catalisador de metalloceno descritas aqui, neste pedido de patente e tem uma distribuição de composição ortogonal como evidenciada através do valor de M₆₀/M₉₀ maior

do que 2. A amostra 2 foi produzida com uma distribuição de composição mais larga como evidenciado pelo valor de $T_{75}-T_{25}$, uma fração de temperatura baixa mais alta como evidenciado pelo valor de F_{80} ambos resultando em um ESCR aumentado. As condições do reator para ambas as resinas são fornecidas na Tabela 1. Os valores de $T_{75}-T_{25}$, valor de F_{80} , e ESCR são dados na Tabela 2 junto com outras propriedades. Os dados de TREF-LS para ambas as amostras são dados nas Figuras 1 e 2 respectivamente.

[085] Uma amostra comparativa (SURPASS[®] disponível da Nova Chemicals) de índice de fusão, densidade e valor de $T_{75}-T_{25}$, similares a da Amostra 2 também são mostrados na Tabela 2. A amostra comparativa tem uma distribuição de composição convencional e nenhuma fração de baixa temperatura. Os dados de TREF-LS com relação à amostra comparativa são mostrados na figura 6.

[086] Embora não desejando estarem ligados por teoria, os inventores oferecem a seguinte explicação com relação ao ESCR da amostra 2. Já foi reconhecido há bastante tempo na técnica, que a presença de cadeias de alto peso molecular que contém a maioria do co-monômero provido para o aumento das propriedades de resistência, especialmente ESCR. O valor de F_{80} elevado na Amostra 2 é uma evidência para essa fração com um teor mais alto de co-monômero. Essas moléculas também possuem um peso molecular mais alto do que as moléculas que eluem acima de 80°C (isto é, as moléculas que têm um teor mais baixo de co-monômero) como evidenciado por um valor de M_{60}/M_{90} maior do que 2 mostrado nos dados de TREF-LS na Figura 2.

[087] Ambas a natureza ortogonal da distribuição da

composição e a fração maior de cadeias de alto peso molecular com um teor de co-monômero aumentado proporcionam o ESCR aumentado da amostra 2 sobre o exemplo comparativo. A fração maior de cadeias de peso molecular mais alto com o teor aumentando do co-monômero, como evidenciado através do valor de F_{80} mais alto, proporcionam um ESCR aumentado da amostra 2 sobre a amostra 1.

[088] Se a distribuição da composição fosse larga, porém não ortogonal, o ESCR poderia ser desvantajosamente mais baixo. Da mesma forma, se a distribuição da composição fosse ortogonal, porém muito estreita, o ESCR poderia também ser desvantajosamente baixo.

Exemplo 2

[089] Resinas que têm distribuições de composição larga

[090] As amostras 3, 4 e 5 foram produzidas com a utilização do mesmo reator como descrito no Exemplo 1. Os parâmetros do reator e as concentrações de gás estão relacionados na Tabela 3. As propriedades do polímero estão relacionadas na Tabela 4.

Tabela 3: Os parâmetros do reator e as concentrações de gás para a produção das amostras 3, 4 e 5.

	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Parâmetro			
Temp, °C	85	85	85
C ₂ pressão parcial, MPa absoluto (psia)	1,65 (235)	1,04 (148)	1,04 (149)
Pressão do Reator, aferição mPa (psig)	1,78 (251)	1,70 (242)	1,69 (241)
SGV, ms ⁻¹ (fps)	0,64 (2,1)	0,66 (2,15)	0,64 (2,09)
Moles % isopentano	5,0	5,0	5,0
C ₆ mol %	0,89	0,523	0,687
C ₆ /C ₂	0,0101	0,0091	0,0118
C ₆ /C ₂ FR (g/g) (lb/lb)	0,072	0,0595	0,1059
H ₂ ppm	1416	849	1481
H ₂ ppm/C ₂ mol %	15,9	14,75	25,39
Dew Point, °C	33,5	25,9	26,9
STY	5,3	3,8	4,99
Produtividade, "Cat alimentador", g/g	13,048	7303	9753
I ₂ , dg/min	57,8	32,67	88,77
I ₂₁ /I ₂	23,9	23,73	21,4
Densidade, g/cm ³	0,932	0,9303	0,9297
APS, mm	0,027	0,03	0,02

Tabela 4: Propriedades das Amostras 3, 4 e 5

	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Parâmetro			
I ₂ (dg/min)	56,7	23,5	116
I ₂₁ (dg/min)	1289	643,9	–
MFR (I ₂₁ /I ₂)	22,7	27,4	–
Densidade (g/cm ³)	0,9318	0,9288	0,9293
Mn	38627	16,059	11,916
Mw	12304	50,307	33,817
Mz		105,090	64,062
Mw/Mn	3,14	3,13	2,84
Pico de fusão DSC (°C)	122,0	122,9	122,2
T ₇₅ -T ₂₅ (°C)	16,1	22,2	17,3
M ₆₀ /M ₉₀	1,33	2,00	1,1
Extr. Hexano	–	0,8	1,5

[091] As amostras 3, 4 e 5 mostram uma composição larga evidenciada pelos valores de T₇₅-T₂₅, maiores do que 15. Além disso, a amostra 4 mostra uma distribuição de composição ortogonal evidenciada por um valor de M₆₀/M₉₀ de 2. O teor de extraíveis de hexano de todas as amostras é vantajosamente baixo.

[092] As resinas descritas aqui, neste pedido de patente, que tem uma distribuição de composição ortogonal larga mostram um ESCR vantajosamente aumentado sobre resinas comercialmente disponíveis comparáveis, bem como sobre as resinas que tenham distribuições de composição mais estreitas. De forma vantajosa, a presente invenção proporciona um método para a produção de um polietileno que tenha uma distribuição de composição ortogonal larga em

densidades de 0,927 g/cm³ ou maiores.

[093] As frases, "consiste essencialmente de" e "consistindo essencialmente de", a não ser que especificadas de outra forma, não excluem a presença de outras etapas, elementos ou materiais, estejam ou não, especificamente mencionados nesta especificação, contanto que essas etapas, elementos ou materiais não afetem as características básicas e novas da invenção, além disso, elas não excluem as impurezas normalmente associadas com os elementos e materiais usados.

[094] No interesse de brevidade, somente determinadas faixas são explicitamente descritas aqui, neste pedido de patente. No entanto, faixas a partir de qualquer limite mais baixo podem ser combinadas com qualquer limite superior para informar uma faixa não mostrada de forma explícita, bem como faixas a partir de qualquer limite mais baixo podem ser combinadas com qualquer outro limite mais baixo para informar uma faixa não informada de forma explícita, da mesma maneira, faixas a partir de qualquer limite mais alto podem ser combinadas com quaisquer outras faixas de limite mais alto para informar uma faixa não informada de forma explícita. Além disso, dentro de uma faixa inclui cada ponto ou valor individual entre os seus pontos finais mesmo não informados explicitamente. Desse modo, cada ponto ou valor individual pode servir como o seu próprio limite mais baixo ou mais alto combinado com qualquer outro ponto ou valor individual ou qualquer outro limite mais baixo ou mais alto, para informar uma faixa não informada de forma explícita.

[095] Todos os documentos de prioridade são totalmente incorporados aqui, neste pedido de patente por referência

para todas as jurisdições nas quais a incorporação é permitida e no grau em que tal descrição seja consistente com a descrição da presente invenção. Além disso, todos os documentos e referências citadas aqui, neste pedido de patente, incluindo os procedimentos de teste, publicações, patentes, artigos de jornal, etc., ficam totalmente incorporados aqui, neste pedido de patente por referência com relação a todas as jurisdições nas quais essa incorporação seja permitida e no grau em que tal descrição seja consistente com a descrição da presente invenção.

[096] Embora a invenção tenha sido descrita com relação a uma quantidade de modalidades e de exemplos, aquelas pessoas versadas na técnica, tendo o benefício desta descrição, irão apreciar que outras modalidades podem ser imaginadas que não se afastem do âmbito e do espírito da invenção como descrita aqui, neste pedido de patente.

REIVINDICAÇÕES

1. Copolímero de etileno alfa-olefina, caracterizado pelo fato de que o copolímero de etileno e alfa-olefina satisfaz as condições que se seguem:

uma densidade de 0,927 g/cm³ ou maior,

um índice de fusão (I_2) a partir de 1 dg/minuto até 200 dg/minuto

uma proporção de índice de fusão de (I_{21}/I_2) a partir de 15 até 40,

uma distribuição de peso molecular M_w/M_n de 2 até 4,

um valor de ESCR de 500 h ou maior quando medido de acordo com a ASTM 1693/B em 10% de Igepal,

um valor de $T_{75} - T_{25}$ de 4 ou maior, em que T_{25} é a temperatura na qual 25% do polímero eluído é obtido e T_{75} é a temperatura na qual 75% do polímero eluído é obtido em um experimento TREF, e

um valor de F_{80} de 10% ou maior, em que F_{80} é a fração do polímero que elui abaixo de 80°C, e um valor M_{60}/M_{90} maior do que 2, sendo que M_{60} é o peso molecular da fração do polímero que elui a 60°C em um experimento TREF-LS, e M_{90} é o peso molecular da fração do polímero que elui a 90°C em um experimento TREF-LS,

em que o polímero é produzido com a utilização de um catalisador de metalloceno selecionado a partir do grupo que consiste em:

bis(n-propilciclopentadienil)hafnio	X_n ,	bis(n-
butilciclopentadienil)hafnio	X_n ,	bis(n-
pentilciclopentadienil)hafnio	X_n ,	(n-propil
ciclopentadienil)(n-butilciclopentadienil)hafnio	X_n ,	bis[(2-
trimetilsililetil)ciclopentadienil]hafnio	X_n ,	

bis(trimetilsilil ciclopentadienil)háfnio X_n ,
 dimetilsililbis(n-propilciclopentadienil)háfnio X_n ,
 dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)háfnio X_n , bis(1-n-propil-2-metilciclopentadienil)háfnio X_n , (n-propilciclopentadienil)(1-n-propil-3-n-butilciclopentadienil)háfnio X_n ; sendo n 0 ou um número inteiro de 1 a 4;

em que X_n é selecionado a partir do grupo que consiste de íons de halogênio, hidretos, C_{1-12} alquilas, C_{2-12} alquenilas, C_{6-12} arilas, C_{7-20} alquilarilas, C_{1-12} alcóxis, C_{6-16} arilóxis, C_{7-18} alquilarilóxis, C_{1-12} fluoralquilas, C_{6-12} fluorarilas, e C_{1-12} hidrocarbonetos que contenham heteroátomos, e os derivados substituídos dos mesmos.

2. Copolímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o valor de ESCR é 1000 h ou maior quando medido de acordo com a ASTM 1693/B em 10% de Igepal.

3. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a densidade varia a partir de 0,927 g/cm³ até 0,965 g/cm³.

4. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a densidade varia a partir de 0,935 g/cm³ até 0,965 g/cm³.

5. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a densidade varia a partir de 0,940 g/cm³ até 0,965 g/cm³.

6. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a proporção do índice de fusão (I_{21}/I_2) varia a partir de 15 até 25.

7. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende o copolímero de etileno alfa-olefina como definido em qualquer

uma das reivindicações 1 a 5.

8. Artigo obtido através de moldagem rotativa, caracterizado pelo fato de que compreende a composição como definida na reivindicação 7, em que o artigo tem uma densidade a partir de 0,935 g/cm³ até 0,965 g/cm³.

9. Processo para a produção de um copolímero de etileno alfa-olefina definido na reivindicação 1, sendo o referido processo caracterizado pelo fato de que compreende:

pôr em contato o etileno e pelo menos uma alfa-olefina com um catalisador de metalloceno em pelo menos um reator de fase de gás em uma pressão do reator a partir de 0,07 até 7 MPa (0,7 até 70 bar) e uma temperatura de reator a partir de 20°C até 150°C para polimerizar um copolímero de etileno alfa-olefina, sendo que o copolímero de etileno alfa-olefina satisfaz as seguintes condições:

uma densidade de 0,927 g/cm³ ou maior,

um índice de fusão (I₂) a partir de 1 dg/minuto até 200 dg/minuto

uma proporção de índice de fusão de (I₂₁/I₂) a partir de 15 até 40,

uma distribuição de peso molecular Mw/Mn de 2 até 4,

um valor de ESCR de 500 h ou maior quando medido de acordo com a ASTM 1693/B em 10% de Igepal,

um valor de T₇₅ - T₂₅ de 4 ou maior, em que T₂₅ é a temperatura na qual 25% do polímero eluído é obtido e T₇₅ é a temperatura na qual 75% do polímero eluído é obtido em um experimento TREF, e

um valor de F₈₀ de 10% ou maior, em que F₈₀ é a fração do polímero que elui abaixo de 80°C, e um valor M₆₀/M₉₀ maior que 2, sendo que M₆₀ é o peso molecular da fração do polímero

que elui a 60°C em um experimento TREF-LS, e M_{90} é o peso molecular da fração do polímero que elui a 90°C em um experimento TREF-LS,

sendo que o catalisador de metalloceno é selecionado a partir do grupo que consiste em:

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 X_n ; sendo n 0 ou um número inteiro de 1 a 4;

em que X_n é selecionado a partir do grupo que consiste de íons de halogênio, hidretos, C_{1-12} alquilas, C_{2-12} alquenilas, C_{6-12} arilas, C_{7-20} alquilarilas, C_{1-12} alcóxis, C_{6-16} arilóxis, C_{7-18} alquilarilóxis, C_{1-12} fluoralquilas, C_{6-12} fluorarilas, e C_{1-12} hidrocarbonetos que contenham heteroátomos, e os derivados substituídos dos mesmos.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o catalisador de metalloceno é um catalisador de metalloceno suportado.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o catalisador de metalloceno é ativado com pelo menos um ativador selecionado a partir do grupo que consiste em alumoxano, um alumoxano

modificado, um composto ionizante, ou as misturas dos mesmos.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 11, caracterizado pelo fato de que o ativador é um alumoxano.

FIG. 1

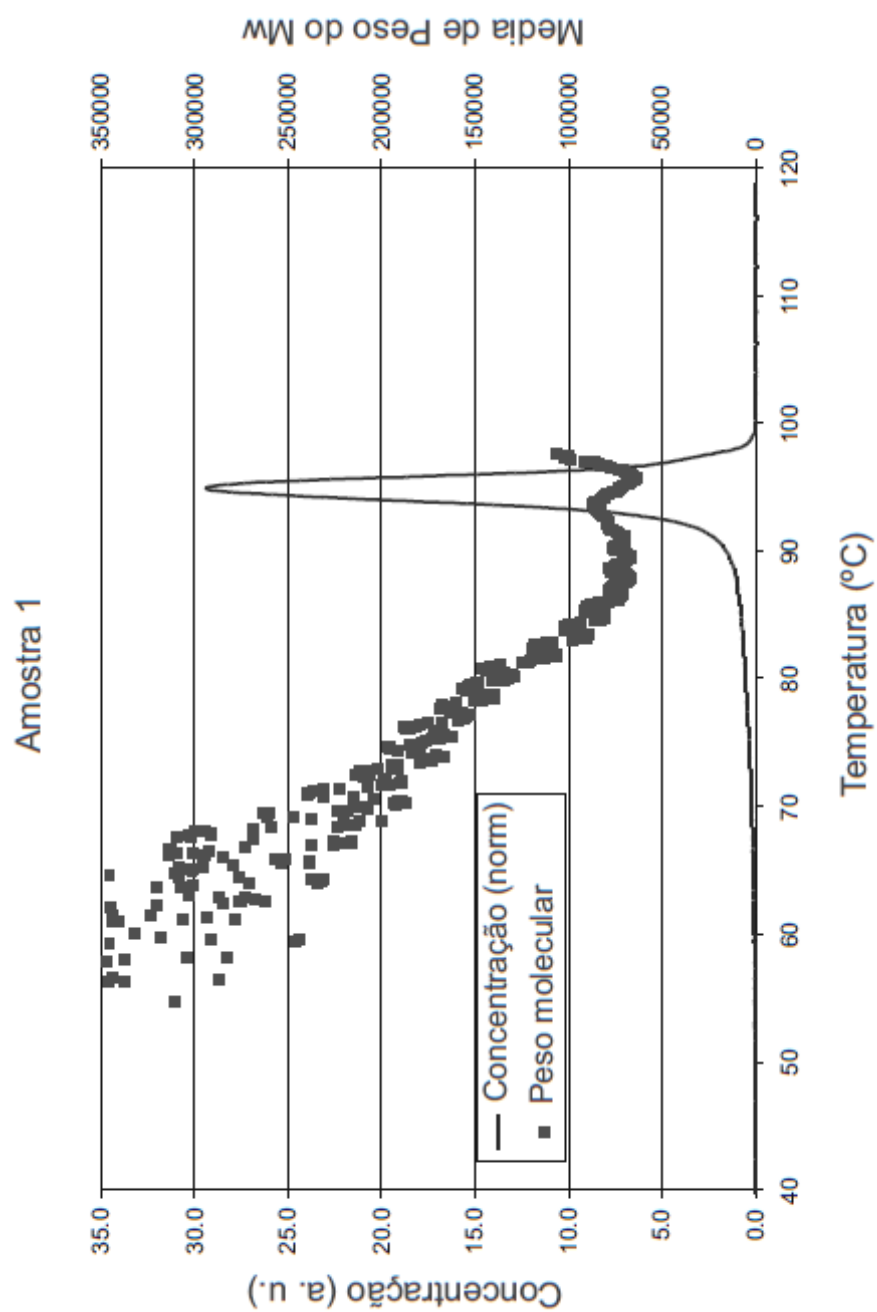


FIG. 2

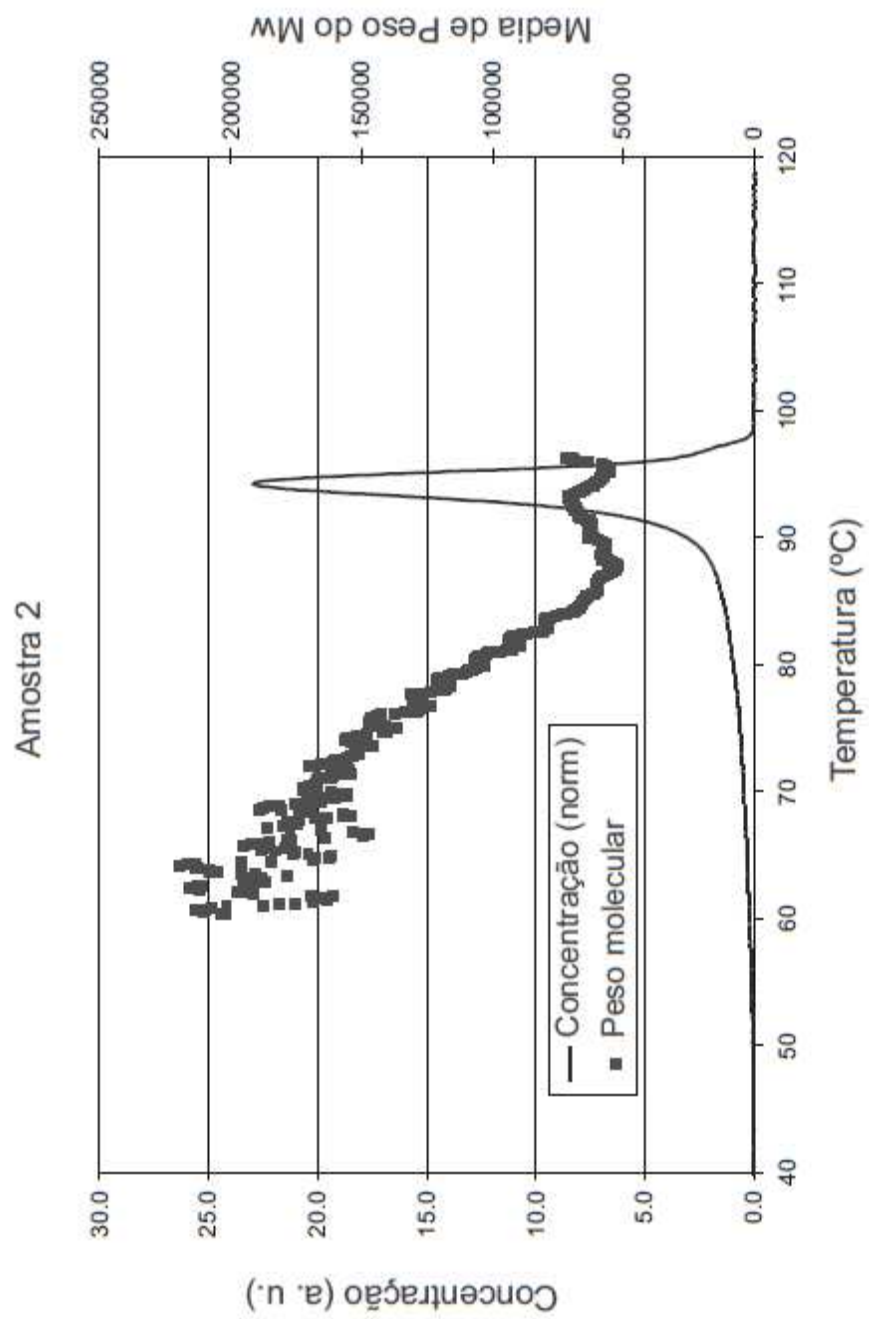


FIG. 3

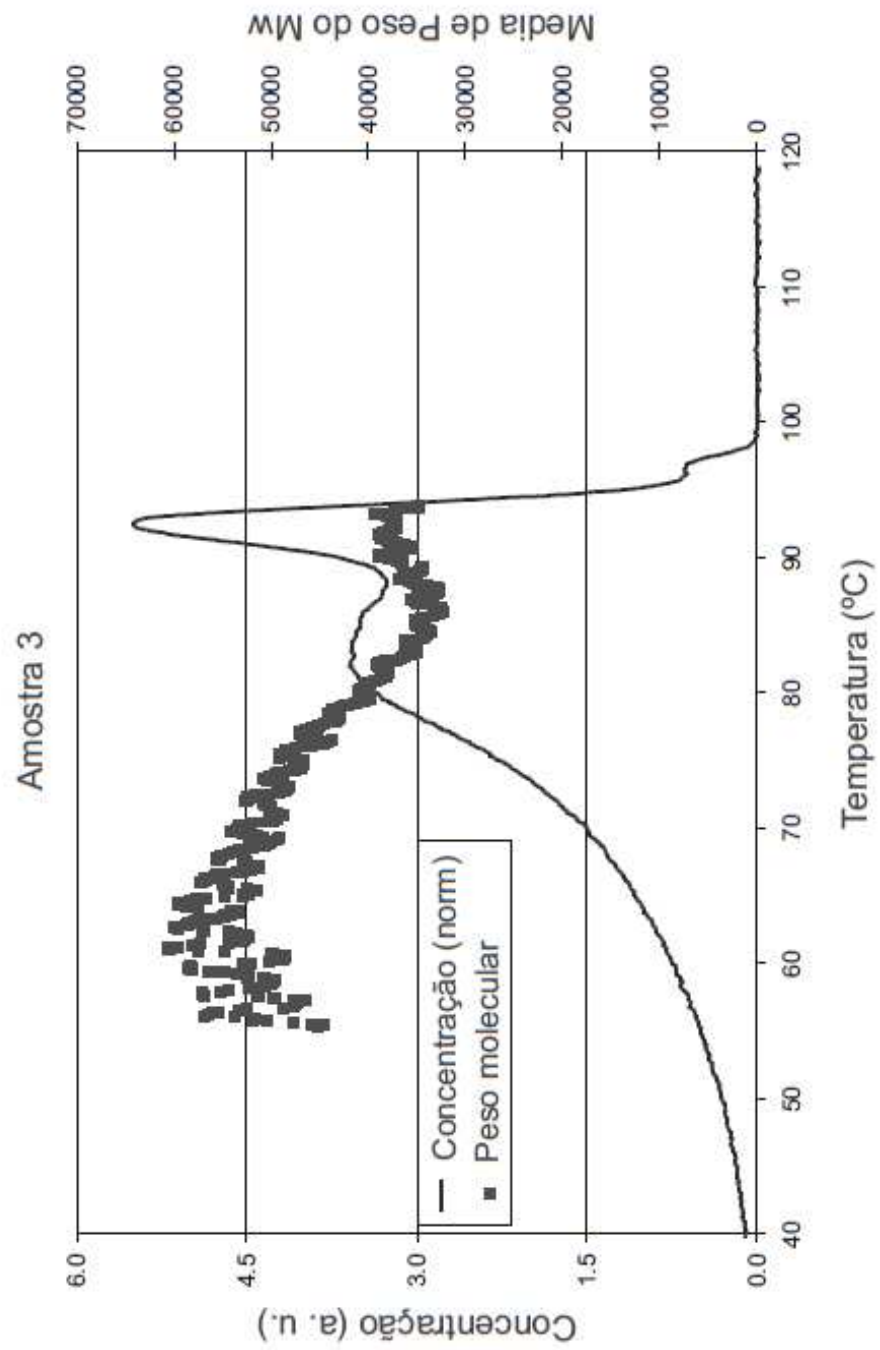


FIG. 4

Amostra 4

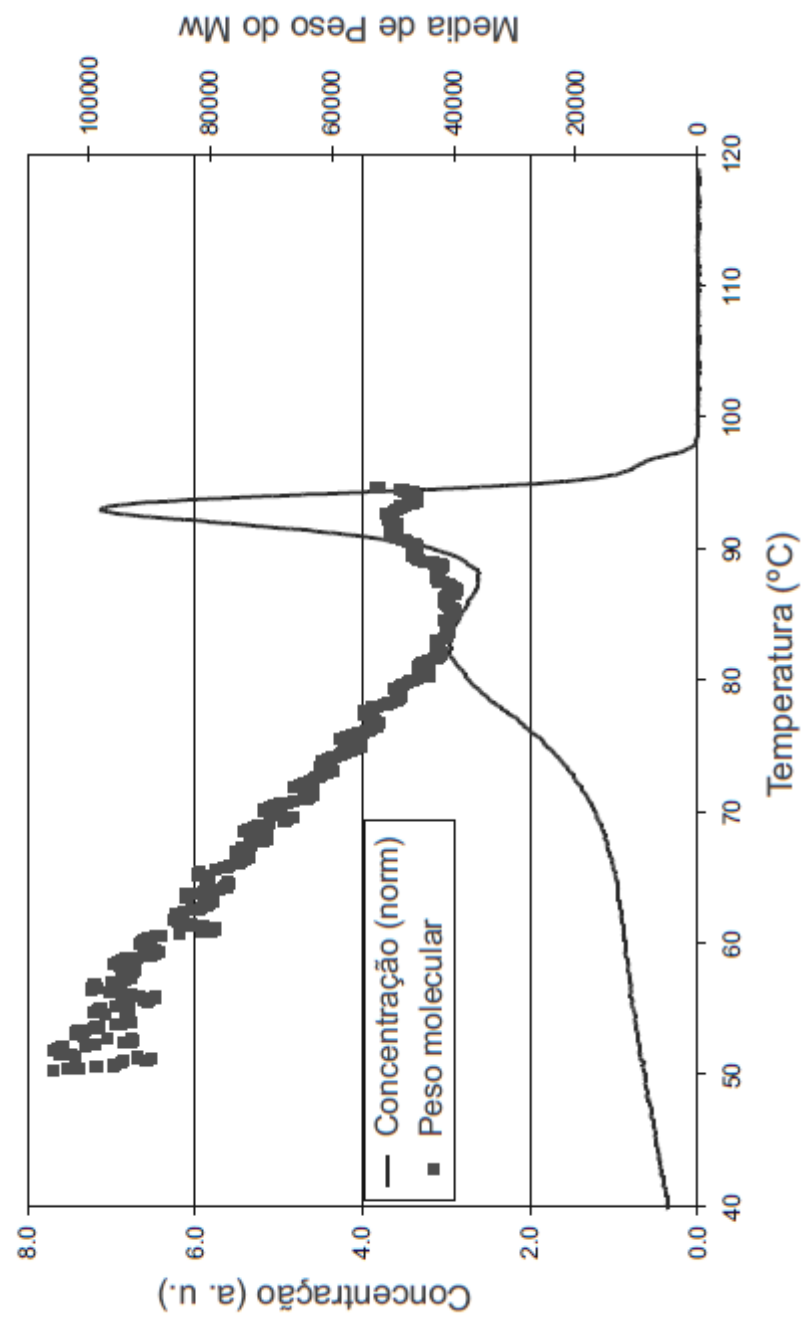


FIG. 5

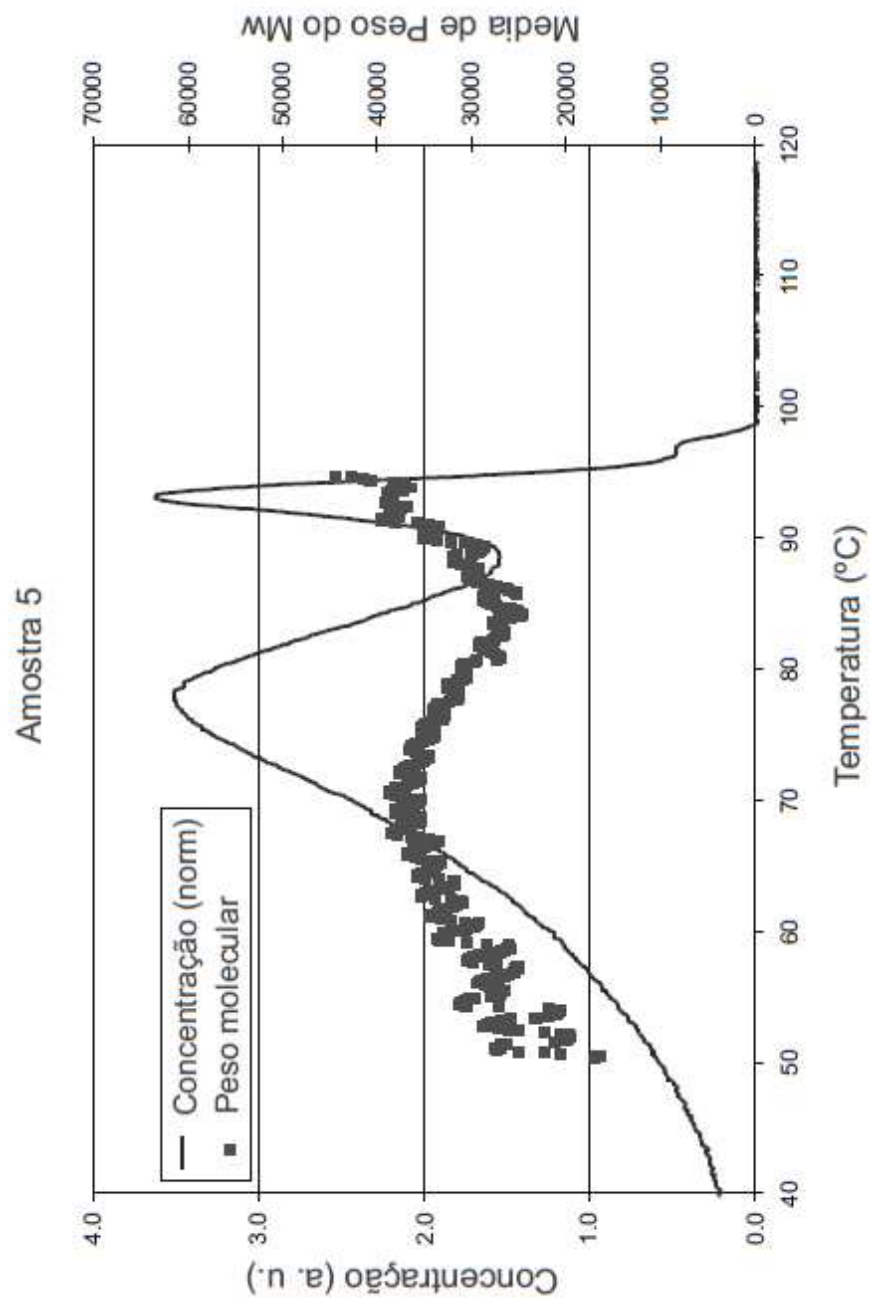


FIG. 6

Exemplo comparativo

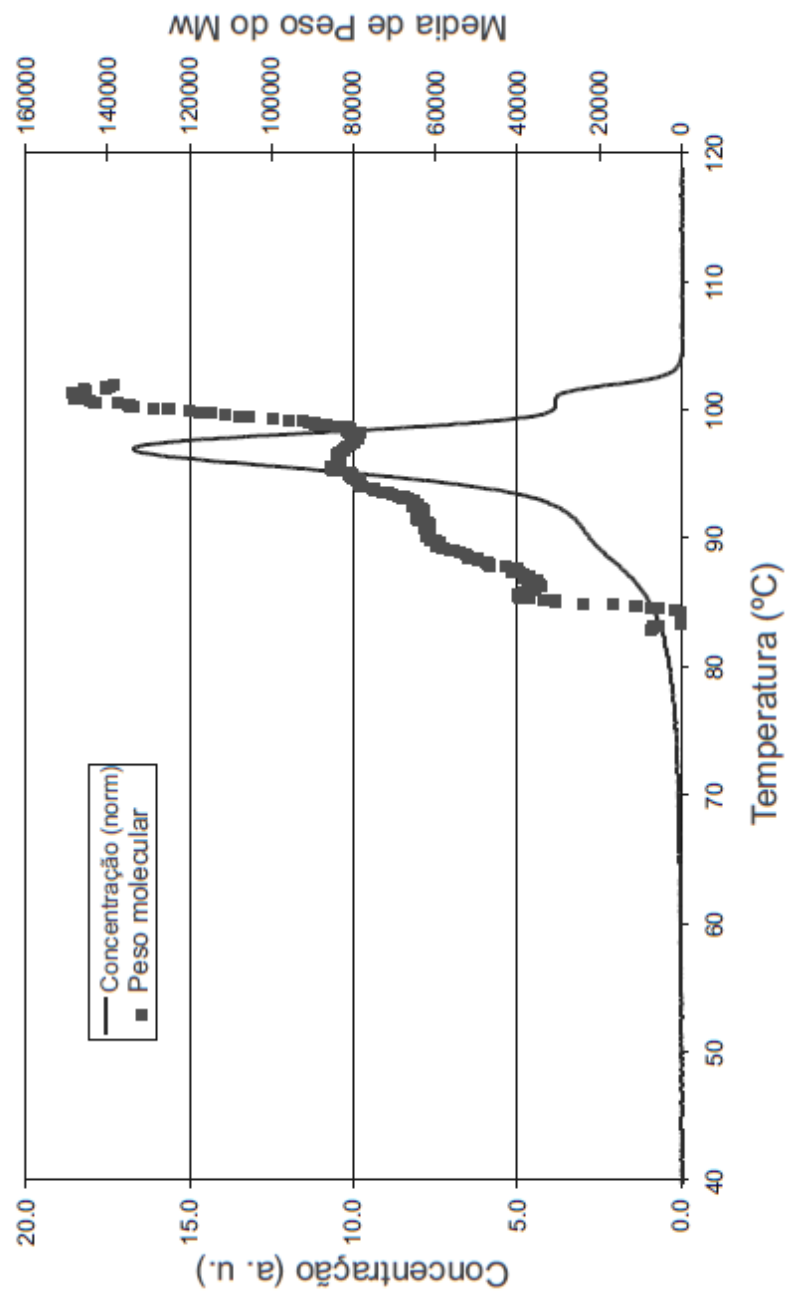
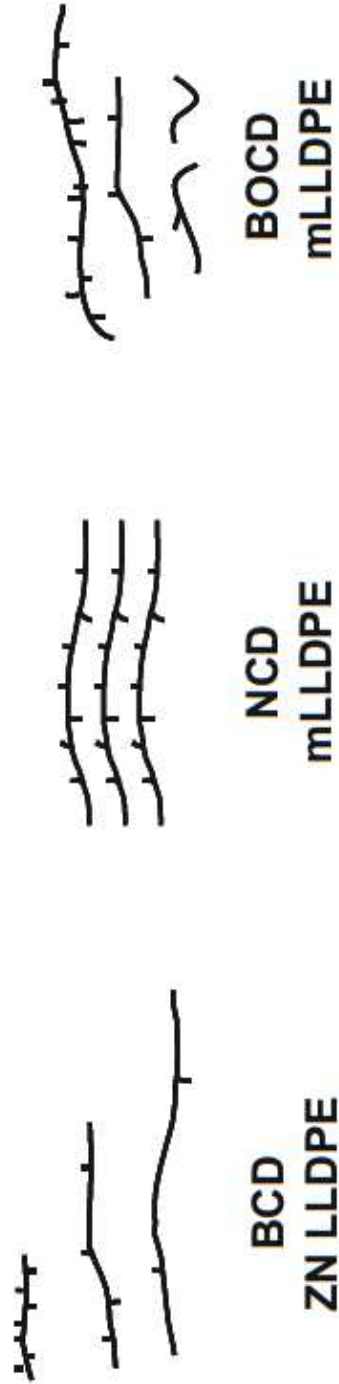


FIG. 7



7/7

➤ Distribuição de Composição Ortogonal Larga (BOC): o co-monomero é predominantemente incorporado dentro das cadeias PE longas

➤ Distribuição de Composição Larga (BCD): o co-monomero é predominantemente incorporado dentro das cadeias PE curtas.

➤ Distribuição de Composição Estreita (NCD): o co-monomero não varia muito entre as cadeias PE.