



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



* B R P I 0 9 1 9 0 3 9 B 1 *

(11) PI 0919039-2 B1

(22) Data do Depósito: 22/09/2009

(45) Data de Concessão: 20/05/2025

(54) Título: POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE (LLDPE)

(51) Int.Cl.: C08F 210/16; C08F 4/6592; C08F 4/70.

(30) Prioridade Unionista: 03/10/2008 US 61/195,128; 25/09/2008 EP 08016861.0.

(73) Titular(es): BASELL POLYOLEFINE GMBH.

(72) Inventor(es): FABIANA FANTINEL; GERD MANNEBACH; SHAHRAM MIHAN; GERHARDUS MEIER; IAKOVOS VITTORIAS.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009006981 de 22/09/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/034520 de 01/04/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/03/2011

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE LLDPE RESISTENTE A IMPACTO E PELÍCULAS FEITAS DA MESMA. A presente invenção refere-se a um novo material de PE que é inventado mostrando excelentes propriedades mecânicas/ópticas e processabilidade, por exemplo, para extrusão de película. O polietileno da invenção produzido em um, por exemplo, reator de fase de gás único.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE (LLDPE)".

DESCRIÇÃO

[0001] A presente invenção refere-se a um novo polietileno de densidade mais baixa, possuindo uma distribuição de comonômero multimodal, e produtos obtidos do uso de tal polietileno entre outros para produção de películas extrusadas ou sopradas. Surpreendentemente, a composição de LLDPE da presente invenção exibe resistência a impacto mecânico drasticamente realçada assim como propriedades de processamento excelentes, permitindo remediar a adição de auxiliares de processamento, notavelmente de fluoroelastômeros, em processamento de película.

[0002] As películas de poliolefina feitas de LLDPE derivado de metaloceno tornaram-se de última geração para folhas ou películas usadas para empacotamento de mercadoria, devido a suas boas propriedades ópticas e força de selagem. No entanto, boa processabilidade não é um forte das películas de LLDPE em contraste.

[0003] US 5.420.220/Mobil Oil descreve um polímero de LLDPE monomodal de 0,918 g/cm³ possuindo boa força de impacto de queda de dardo de cerca de 800 g e boas propriedades ópticas com um valor de nebulosidade de 5 a 7, mas possui muito baixo índice de fluxo de fusão (a_{2,16} kg) de apenas 1 g/10 min (e uma relação de fluxo de fusão MFR_{21/2}= 17, MWD=2,6). O produto monomodal é polimerizado por catálise com dicloreto de bis(n-butilciclopentadienil)zircônio em um reator de leito fluidificado. Embora as películas possam ser fabricadas de tal produto, dado as baixas taxas de fluxo de fusão, a extrusão de película de tal LLDPE requer pressão de trabalho elevada e sofre o risco de fratura de fusão, necessitando adicionar auxiliares de processamento de película que é tecnicamente indesejável e desafia certas necessidades de produção, por exemplo, para produtos de

empacotamento alimentícios ou farmacêuticos. Os aditivos de processamento são facilmente extraíveis e são considerados perigosos a saúde e meio ambiente.

[0004] Frequentemente, ele é procurado para melhorar as propriedades de processamento de tal material por adição de certa quantidade de polímero de alta densidade mais largamente distribuído tais como qualidades de HDPE clássicos obtidas com catalisadores de Ziegler.

[0005] WO 2001/098409/Univation descreve películas em bicamadas feitas de uma combinação de HDPE homopolimérico e de VLDPE estreitamente distribuído derivado de metaloceno possuindo uma densidade de 0,89 a 0,915 g/cm³ em uma relação de mistura de 20:80, uma MWD=Mw/Mn de 2,0 a 3,0, um CDBI de 50 a 85%, o VLDPE sendo TREF-bimodal, e comparando-as às películas não combinadas similares feitas de qualquer um dos referidos componentes. Apesar de ser em bicamadas, a força de impacto de queda de dardo obtida foi apenas 634 g/mil concomitante com valores de nebulosidade aceitáveis, mas não superiores de cerca de 10 e um brilho um pouco inferior.

[0006] WO2005/061614/Univation novamente descreve combinações de LLDPE produzido por metaloceno com 2 a 10% (p/p) de diferentes qualidades de HDPE, produzindo composições de polímero de uma densidade de 0,921 a 0,924 g/cm³ possuindo um índice de fluxo de fusão (a_{2,16} kg) de cerca de 1,1 g/10 min e um impacto de queda de dardo muito baixo de 166 a 318 g apenas; de fato, até para combinações feitas com HD-LDPE ao invés de HDPE, a perda de queda de dardo quando comparado ao produto de metaloceno isolado geralmente chega a 50% ou mais. Pelo menos para certas qualidades de HDPE isolado, uma boa nebulosidade de abaixo de 10% foi relatada, no entanto, não equilibrada por uma boa queda de dardo.

Em resumo, não foi conseguido preservar as propriedades de queda de dardo superiores do produto de metaloceno na composição combinada.

[0007] EP-1333 044 B1/Borealis descreve um processo de reator em cascata primeiramente sintetizando um copolímero de etileno-1-hexeno de baixo peso molecular de alta densidade em um primeiro e segundo reator, e finalmente combinando tal segundo produto possuindo uma densidade de 0,949 g/cm³ e um índice de fluxo de fusão (a_{2,16} kg) de 310g/10 min sendo indicativo de um baixo peso e baixa viscosidade comparativamente em cisalhamento, com um etileno-1-buten-copolímero de alto peso molecular sintetizado em um terceiro reator. Um catalisador Ziegler-Natta foi usado por toda a cascata d reator. A seguinte combinação de VLDPE/HDPE tinha um índice de fluxo de fusão de carga alta (a_{21,6} kg) de 27 g/10 min e uma taxa de fluxo de fusão MFR de 27, indicativo de uma viscosidade fortemente aumentada em uma densidade total de 0,923 g/cm³. As propriedades ópticas de tal produto eram extremamente pobres, a queda de dardo, no entanto chega a >1700 g. A alta viscosidade e as propriedades ópticas inferiores no entanto, não compensam para a resistência a impacto de queda de dardo superior apresentada pela película preparada de tal combinação.

[0008] É um objetivo da presente invenção evitar as desvantagens da técnica anterior e inventar um polímero de etileno de baixa densidade que possui boas propriedades de resistência a impacto mecânico enquanto preservando suas qualidades ópticas. Este objetivo é surpreendentemente obtido pela composição de polímero de acordo com as reivindicações independentes e os produtos correspondentes, as películas notavelmente sopradas ou extrusadas, obtidas desta.

[0009] De acordo com a presente invenção, um polietileno ou composição de polietileno é inventado que esteja compreendendo pelo menos um co-monômero de C₃-C₂₀-olefina polimerizado a etileno e

possui uma densidade até ou menor do que (\leq) 0,960 g/cm³, de preferência de <0,935 g/cm³ e mais preferivelmente de <0,922 g/cm³. A referida olefina pode ser um alqueno, alcadieno, alcatrieno ou outro polieno possuindo ligações duplas conjugadas ou não conjugadas. Mais preferivelmente, é uma α -olefina não possuindo nenhuma ligação dupla conjugada, mais preferivelmente ela é um α -alqueno.

[00010] De preferência, o polietileno ou a composição de PE da presente invenção possui uma densidade de 0,85 a 0,96 g/cm³, mais preferivelmente de 0,90 a 0,935 g/cm³, mais preferivelmente de 0,91 a 0,925 g/cm³ e sozinho ou em combinação a partir disto, de preferência ele possui um índice de fusão ($a_{2,16}$ kg, 190°C) medido de acordo com ISO1133:2005 de 0,1 a 10 g/10 min, de preferência de 0,8 a 5 g/10 min.

[00011] De preferência, ele possui um índice de fusão de carga alta ($a_{21,6}$ kg, 190°C) medido de acordo com ISO1133:2005 de 10 a 100 g/10 min, de preferência de 20 a 50 g/10 min.

[00012] Também preferido, ele possui uma polidispersidade ou largura de distribuição de massa molecular, MWD com $MWD=M_w/M_n$, de $3 < MWD < 8$, de preferência possui uma MWD de $3,6 < MWD < 5$. Também preferido, a taxa de fluxo de fusão MFR, às vezes abreviado FRR: relação de taxa de fluxo, e que é definida como $MFR(21,6/2,16)=HLMI/MI$, é >18 e de preferência é $18 < MFR < 30$.

[00013] Também preferido, o polietileno possui um peso molecular de média de peso M_w de 50.000 até 500.000 g/mol, de preferência de 100.000 até 150.000 g/mol, e de preferência possui um peso molecular médio M_z de 200.000 até 800.000 g/mol. O peso molecular médio M_z é mais sensível às frações de peso molecular muito alto que estão predominantemente determinando a viscosidade e em consequência o comportamento de fluxo de fusão. Por conseguinte, como um indexador de dispersidade adicional, o coeficiente de M_z/M_w pode ser calculado. De preferência, o polietileno da presente invenção possui um

$M_z/M_w > 1,5$, de preferência > 2 .

[00014] Mais preferivelmente, o referido polietileno é pelo menos bimodal na distribuição de comonômero, tal como analisado por pelo menos um método de distribuição de comonômero de análise selecionado do grupo consistindo em TREF, CRYSTAF® e DSC, de preferência ele é determinado por DSC. Modalidade, e multimodalidade respectivamente, devem ser interpretados em termos de máxima distinta discernível na curva de distribuição obténível, por exemplo, de DSC. De preferência, o polietileno possui uma fração de peso do pico de alta temperatura (%HT), de 1 até 40 % do peso total da composição de polietileno tal como determinado da análise de CRYSTAF®, que é pela integral da curva de distribuição de CRYSTAF® em termos da referida %HT estando a parte de polímero acima de um limiar de temperatura de 80°C (para $T > 80^\circ\text{C}$ para curto), mais preferivelmente o polietileno possui uma %HT de 5 até 30% do peso total, novamente mais preferivelmente de 10% a 28% e mais preferivelmente de 15% a 25% do peso total da composição, e também o polietileno possui uma fração de peso do pico de baixa temperatura (% LT) como também determinado pela análise de CRYSTAF® para a parte de polímero abaixo de um limiar de temperatura de 80°C (para $T < 80^\circ\text{C}$ para curto), de 95% até 70% do peso total da composição.

[00015] As combinações feitas do polietileno da presente invenção são um outro objetivo da presente invenção. Em consequência, em qualquer combinação feita da composição de Polietileno da presente invenção, a relativa proporção das frações de massa de %LT e % HT de polietileno da presente invenção usado como um componente para combinação, e como de preferência obtido como um produto de combinação de reator em si, é 95 a 70:5 a 30.

[00016] Também preferido, a referida fração de % LT possui um valor de CDBI de $> 60\%$, de preferência de $> 70\%$, mais preferivelmente de

>80%, de preferência possui uma MWD de 1 a 3,5 e de preferência é um copolímero de etileno-C3-C20-1-olefina tal como definido para a presente invenção, mais preferivelmente tal copolímero está compreendendo um ou dois comonômeros diferentes.

[00017] Novamente, também preferido, a fração de %LT é um LLDPE de preferência possuindo uma densidade de 0,91 a 0,93 g/cm³ ou é uma fração de VLDPE de preferência possuindo uma densidade de 0,88 a 0,91 g/cm³, e/ou é um VLDPE ou LLDPE produzido por um catalisador de metalloceno e possuindo uma MWD limitada de menos do que 3,5, de preferência possuindo uma MWD na faixa de 1 a 3.

[00018] De preferência, a fração de %HT do polietileno possui uma densidade de 0,94 g/cm³ ou acima, de preferência de 0,94 a 0,98 g/cm³, mais preferivelmente de 0,95 a 0,97 g/cm³, e de preferência compreende nenhum ou menos do que 5%, mais preferivelmente menos do que 1%, mais preferivelmente menos do que 0,5% em peso da fração de HT em si, de comonômero. Também preferido, sozinho ou em combinação com o supracitado, a referida fração de %HT possui uma MWD de >4, de preferência de >6, mais preferivelmente de >8, mais preferivelmente de >10, e de preferência até 20.

[00019] Novamente, também preferido, como uma propriedade destacada do polietileno ou composição de polietileno da presente invenção em conjunção com sua boa processabilidade, o polietileno possui um valor de impacto de queda de dardo, tal como determinado de acordo com o Método A de ASTM D 1709:2005 em películas sopradas possuindo uma espessura de película de 25 µm, de pelo menos 1200 g, mais preferivelmente de pelo menos 1500 g. Tal resistência a impacto mecânico é obtida com películas de apenas 25 µm de espessura, o que é notável. Parcialmente, a tal é obtida por um único grau de homogeneidade do polímero, apesar da distribuição de comonômero descontínua e em consequência a presença de

subfrações distintas dentro da composição. Em relação a isto, de preferência, a reação de polimerização para o polietileno ou composição de polietileno foi realizada em uma reação de um pote.

[00020] De acordo com a presente invenção, um copolímero deve ser entendido como um copolímero de etileno com pelo menos um comonômero, isto é, um 'copolímero' de acordo com a presente invenção também abrange copolimerizados de terpolímero e comonômero múltiplo elevado. Em uma modalidade preferida, entretanto, um 'copolímero' é um copolimerizado verdadeiramente binário de etileno e de substancialmente uma espécie de comonômero apenas, 'substancialmente uma espécie' de preferência significa que > 97% (p/p) de teores de comonômero chega a uma molécula de comonômero ou espécie apenas, outro referido que o comonômero é pelo menos 97% puro.

[00021] O CDBI (índice de distância de distribuição de composição) é uma medida da distância da distribuição da composição. Isto é descrito, por exemplo, em WO 93/03093. O CDBI é definido como a porcentagem em peso ou fração de massa das moléculas de copolímero possuindo um teor de co-mônômero de $\pm 25\%$ do teor de comonômero total molar médio, isto é, a parte das moléculas de comonômero cujo teor de comonômero está dentro de 50% do teor de comonômero médio. Ele é determinado pela análise de TREF (fração de eluição de aumento de temperatura) (Wild e outros, J. Poly. ScL, Poly. Phys. Ed. Vol. 20, (1982), 441 ou patente dos Estados Unidos No. 5.008.204).

[00022] A largura de distribuição de massa molar (MWD) ou polidispersidade é definida como M_w/M_n . A definição de M_w , M_n , M_z , MWD pode ser encontrada no 'Handbook de PE', ed. A. Peacock, p.7-10, Marcel Dekker Inc. , New York/Basel 2000. A determinação das distribuições de massa molar e as M_n , M_w e M_w/M_n médias derivadas destas foi realizada através de cromatografia de permeação de gel de

alta temperatura usando um método descrito em DIN 55672-1:1995-02 emitido em fevereiro de 1995. As variações de acordo com o padrão de DIN mencionado são como segue: Solvente 1,2,4-triclorobenzeno (TCB), temperatura de aparelho e soluções 135°C e como detector de concentração um detector de infravermelho IR-4 PolymerChar (Valencia, Patema 46980, Espanha), capaz de uso com TCB.

[00023] Um WATERS Alliance 2000 equipado com a seguinte pré-coluna SHODEX UT-G e colunas de separação SHODEX UT 806 M (3x) e SHODEX UT 807 conectadas em série foi usado. O solvente foi destilado a vácuo sob Nitrogênio e foi estabilizado com 0,025% em peso de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. A taxa de fluxo usada era 1 ml/min, a injeção era 500µl e a concentração de polímero era na faixa de 0,01% < conc. < 0,05% p/p. A calibração de peso molecular foi estabelecida pelo uso de padrões de poliestireno monodisperso (PS) do Polymer Laboratories (atualmente Varian, Inc., Essex Road, Church Stretton, Shropshire, SY6 6AX, UK) na faixa de 580g/mol até 11.600.000g/mol e adicionalmente Hexadecano. A curva de calibração foi então adaptada ao Polietileno (PE) por meio do método de Calibração Universal (Benoit H., Rempp P. e Grubisic Z., em J. Polymer Sci., Phys. Ed., 5, 753(1967)). Os parâmetros de Mark-Houwink usados então foram para PS: $k_{PS} = 0,000121$ dl/g, $\alpha_{PS} = 0,706$ e para PE $k_{PE} = 0,000406$ dl/g, $\alpha_{PE} = 0,725$, válido em TCB em 135°C. O registro de dados, a calibração e o cálculo foram realizados usando NTGPC_Control_V6.02,03 e NTGPC_V6.4.24 (HS -Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard-und Software mbH , Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim) respectivamente. Também com relevância ao homogêneo, conveniente processamento de extrusão em baixa pressão, de preferência a quantidade do polietileno da invenção com uma massa molar de < 1 Mio. g/mol, tal como determinado por GPC para determinação padrão da distribuição de peso molecular, é de preferência acima de 95,5 % em peso. Isto é

determinado no curso usual da medição de distribuição de massa molar por aplicação do software 'WIN-GPC' da companhia 'HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard-und Software mbH', Ober-Hilbersheim/Alemanha, veja supra.

[00024] De preferência, a combinação da presente invenção possui um módulo G' de armazenagem (medido em 0,02 rad/s) de >5 Pa, de preferência de >10 Pa e mais preferivelmente de >15 Pa. Mais preferivelmente, sozinho ou em conjunção com isto, a medida de $\delta = G''/G'$ curtido em 0,02 rad é < 100 , de preferência é < 50 e mais preferivelmente é < 20 . Como é comumente conhecido à pessoa versada, G' é determinado como a relação de cisalhamento para tensão em deformação dinâmica (senoidal) da mistura de polímero em um reômetro dinâmico e é indicativo das propriedades elásticas de uma dada amostra de polímero em cisalhamento.

[00025] Os reômetros de placa e cone ou de placa dupla dinâmicos estão facilmente comercialmente disponíveis e permitidos em amostragem de dados automatizada e comparação direta de dados. Uma descrição detalhada do método experimental é dada na seção experimental.

[00026] De preferência, o valor da viscosidade intrínseca $\eta(\text{vis})$ do componente a) é 0,3 a 7 Pas, mais preferivelmente de 1 a 1,5 Pas ou opcionalmente mais preferivelmente de 1,3 a 2,5 Pas. $\eta(\text{vis})$ é a viscosidade intrínseca tal como determinado de acordo com ISO 1628-1 e -3 em Decalin em 135°C por medição da viscosidade capilar.

[00027] O polietileno a) da invenção possui de preferência pelo menos 0,1 de grupos vinila/1000 átomos de carbono, por exemplo, de 0,6 até 2 grupos vinila/1000 átomos de carbono. O teor de grupos vinila/1000 átomos de carbono é determinado por meio de IR, de acordo com ASTM D 6248-98.

[00028] O polietileno da invenção possui de 0,01 a 20

ramificações/1000 átomos de carbono, de preferência de 0,5 a 10 ramificações/1000 átomos de carbono e particularmente de preferência de 1,5 a 8 ramificações/1000 átomos de carbono. As ramificações/1000 átomos de carbono são determinadas por meio de ^{13}C -RMN, tal como descrito por James. C. Randall, *JMS-REV. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2&3), 201- 317 (1989), e referem-se ao teor total de grupos CH_3 /1000 átomos de carbono incluindo grupos terminais. As expressões CH_3 /1000 átomos de carbono e ramificações/1000 átomos de carbono são por esse motivo sinônimos, mesmo que tipicamente a parte dominante da ramificação simplesmente seja devido a inserção de comonômero único na cadeia de polímero, por exemplo, um comonômero de 1-hexeno dando origem a cadeias de C_4 ou laterais de butila ou ramificações de cadeia curtas. O grau de ramificação simplesmente é o teor de grupo CH_3 total/1000 átomos de carbono e reflete a taxa de incorporação de comonômero. O grau de ramificação nas frações de massa de polímero individuais é determinado pelo método de extração de solvente-não solvente de Holtrup (W. Holtrup, *Makromol. Chem.* 178, 2335 (1977)) acoplado com ^{13}C -RMN. Éter de dietila de etileno glicol e xileno em 130°C foram usados como solventes para tal fracionamento e 5 g de polietileno foram divididos em 8 frações por fracionamento de Holtrup. Os espectros de alta temperatura de ^{13}C -RMN do polímero foram adquiridos em um espectrômetro Bruker DPX-400 operando em 100,61 MHz no modo transformador de Fourier em 120°C . O pico de carbono $\text{S}\delta\delta$ [C.J. Carman, R.A. Harrington e C.E. Wilkes, *Macromolecules*, 10, 3, 536 (1977)] foi usado como referência interna em 29,9 ppm. As amostras foram dissolvidas em 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 em 120°C com uma concentração de 8% p/v. Cada espectro foi adquirido com um pulso de 90° , 15 segundos de demora entre os pulsos e CPD (WALTZ 16) para remover acoplamento de ^1H - ^{13}C . Cerca de 1.500 a 2.000 transitórios foram armazenados em 32K

de pontos de dados usando uma janela espectral de 6.000 ou 9.000 Hz. As designações dos espectros, foram feitas referindo-se a Kakugo [M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma e T. Miyatake, *Macromolecules*, 15, 4, 1150, (1982)] e J.C Randal, *Macromol. Chem Phys.*, C29, 201 (1989). É particularmente preferido em polietileno copolimerizado com 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno como o 1-alqueno possuir de 0,01 a 20 ramificações de cadeia curtas de etila, butila ou hexila/1000 átomos de carbono, mais preferivelmente de 1 a 10 ramificações de etila, butila ou hexila/1000 átomos de carbono e particularmente de preferência de 2 a 6 ramificações de etila, butila ou hexila/1000 átomos de carbono. Pode de outra forma ser cunhado 'ramificação de cadeia curta' (SCB) com tais ramificações laterais sendo cadeias laterais C2-C6.

[00029] O polietileno da invenção de preferência possui um grau de ramificação de cadeia longa λ (lambda) de 0 a 2 ramificações de cadeia longas/10.000 átomos de carbono e particularmente de preferência de 0,1 a 1,5 ramificações de cadeia longas/10.000 átomos de carbono. O grau de ramificação de cadeia longa λ (lambda) foi medido por dispersão da luz tal como descrito, por exemplo, em ACS Series 521, 1993, *Chromatography of Polymers*, Ed. Theodore Provder; Simon Pang e Alfred Rudin: Tamanho-Exclusion Chromatográficoic Assessment of Long-Chain Branch (LCB) Frequência in Polyethylenes, page 254-269. A presença de LCB pode também ser inferida de dados reológicos, veja Trinkle e outros, (*Rheol. Acta* 2002, 41:103-113; van Gulp-Palmen Plotagem - classification of long chain ramificados polymers by their topology).

[00030] Fortemente preferido, de acordo com a presente invenção, é que o polietileno possua uma distribuição de preferência bimodal substancialmente multimodal na análise de TREF ou análise de DSC, de preferência análise de DSC, determinando o teor de comonômero com base no comportamento de cristalinidade/temperatura de fusão

essencialmente independente do peso molecular de uma dada cadeia de polímero. Uma distribuição multimodal de TREF ou DSC significa que a análise de TREF/DSC resolve pelo menos duas ou mais máximas distintas indicativas de pelo menos duas ramificações diferentes e em consequência taxas de inserção de comonômero durante a polimerização. A TREF analisa a distribuição de comonômero com base na frequência de ramificação de cadeia lateral curta essencialmente independente de peso molecular, com base no comportamento de cristalização (Wild, L., Temperature rising elution fractionation, Adv. Polymer Sci. 98: 1-47, (1990), também veja a descrição em US 5.008.204 incorporada por meio deste através de referência).

[00031] Tipicamente, em uma modalidade preferida da presente invenção, o polietileno compreende pelo menos duas, de preferência substancialmente apenas duas subfrações poliméricas diferentes de preferência sintetizadas por catalisadores diferentes, isto é, de preferência um primeiro não metalloceno possuindo teores de comonômero inferiores e/ou nenhum, uma temperatura de eluição alta (fração de massa de %HT) e possuindo de preferência uma distribuição de peso molecular mais ampla, e um segundo, de preferência metalloceno, possuindo teores de comonômero elevados, uma distribuição de peso molecular mais limitada, uma temperatura de eluição inferior (fração de massa de %LT) e, opcionalmente, teores de grupo vinila inferior. De preferência, os 40% em peso ou fração de massa, mais preferivelmente 20% em peso, do polietileno possuindo o teor de comonômero mais elevado (e nível inferior de cristalinidade) possuem um grau de ramificação de 2 a 40 ramificações/1000 átomos de carbono e/ou os 40% em peso ou fração de massa, mais preferivelmente 20% em peso do polietileno possuindo teor de comonômero mais baixo (e nível elevado de cristalinidade) possuem um grau de ramificação de menos do que 3, mais preferivelmente de 0,01 a

2 ramificações/1000 átomos de carbono. Além disso, é preferido que pelo menos 70% das ramificações de cadeias laterais maiores do que CH₃ no polietileno da invenção estejam presentes nos 50% em peso do polietileno possuindo as massas molares mais elevadas. A parte do polietileno possuindo a massa molar mais baixa ou mais elevada é determinada pelo método de fracionamento de solvente-não solvente, posteriormente chamado fracionamento de Holtrup tal como descrito anteriormente no antecedente. O grau de ramificação nas seguintes frações de polímero pode ser determinado por meio de ¹³C-RMN tal como descrito por James. C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (283), 201-317 (1989).

[00032] O polietileno da presente invenção, enquanto e apesar de ser de preferência bimodal ou pelo menos bimodal na distribuição de comonômero tal como referido acima, pode ser um polietileno monomodal ou multimodal na análise de distribuição de massa através de análise de cromatografia de permeação de gel de alta temperatura (GPC de alta temperatura para polímeros de acordo com o método descrito em DIN 55672-1:1995-02 emitido em fevereiro de 1995 com variações específicas produzidas tal como referido acima, veja a seção na determinação de Mw, Mn por meio de HT-GPC). A curva de distribuição de peso molecular de um polímero multimodal de GPC pode ser vista como a superposição das curvas de distribuição de peso molecular das subfrações ou subtipos de polímero que por conseguinte mostram duas ou mais máximas de curva distintas ao invés dos picos únicos encontrados nas curvas de massa para as frações individuais. Um polímero mostrando uma tal curva de distribuição de peso molecular é chamado 'bimodal' ou 'multimodal' com relação a análise de GPC, respectivamente.

[00033] O polietileno da invenção pode também compreender de 0 a 6 % em peso, de preferência 0,1 a 1 % em peso de auxiliares e/ou

aditivos conhecidos de por si, por exemplo, estabilizantes de processamento, estabilizantes contra os efeitos de luz e calor e/ou oxidantes. Uma pessoa versada na técnica estará familiarizada com o tipo e quantidade destes aditivos. Notavelmente, como uma vantagem adicional da invenção, em uma modalidade preferida adicional, as películas de extrusão feitas da composição adesiva da presente invenção não requerem também a adição de lubrificantes e/ou auxiliares de processamento de polímero (PPA), significando que as películas fabricadas da composição de polímero adesiva da presente invenção estão substancialmente livres de tais aditivos. Em particular, as referidas películas modeladas, fundidas ou sopradas extrusadas surpreendentemente não requerem adicionar aditivo de processamento de fluoroelastômeros para melhora de propriedades de processamento, mais preferivelmente as películas sopradas feitas do polietileno da presente invenção são substancialmente livres, mais preferivelmente elas são livres de aditivos ou auxiliares de processamento de fluoroelastômero. Na sopragem de película, o risco é que a fratura de fusão superficial devido a forças de atrito, na ou imediatamente depois da saída do extrusado da matriz, modele em relevo a película desta forma produzida com asperezas de superfície altamente indesejadas frequentemente chamadas aparência de 'pele de tubarão'. Tecnicamente, um produto sofrendo de aparência de pele de tubarão simplesmente é inútil; o risco de fratura de fusão durante o processamento de alta velocidade nas máquinas de sopragem de película modernas correlaciona-se com a velocidade de extrusão. Isto é, quanto mais propenso um produto for de sofrer de fenômenos de fratura de fusão, menor deverá ser a velocidade de extrusão e pressão da máquina. Os referidos fluoroelastômeros funcionam como agente antibloqueio ou lubrificante. Eles são convencionalmente conhecidos na técnica como auxiliares de processamento e estão comercialmente

disponíveis, por exemplo, sob os nomes comerciais Viton® e Dynamar® (conforme também, por exemplo, US-A-3125547); dadas as quantidades em ppm, nesse sentido são adicionados, eles também requerem combinação extensiva para obtenção de uma distribuição uniforme antes de sopragem de película, tal etapa de combinação adicional sendo demorada e uma fonte potencial adicional de falha. Finalmente, para certos aparelhos tais como nas indústrias médicas ou especialmente nas alimentícias fortemente prefere-se que os referidos aditivos estejam ausentes, uma vez que eles facilmente vazam e aderem à mercadoria empacotada. Em particular para aparelhos alimentícios, certos primeiros relatos adversos em, por exemplo, produtos de degradação perfluorados e potencialmente perigosos tendo sido formados no cozimento de mercadoria empacotada por película extremamente congelada foram publicados.

[00034] Uma película soprada feita de um polietileno da presente invenção na ausência de auxiliares de fluoroelastômero permite um processo saudável com estabilidade de bolha superior, evitando tais auxiliares lubrificantes tal como, de preferência, fluoroelastômeros e etapa de combinação adicional. Em comparação a um produto monomodal de TREF estreitamente distribuído manufaturado pelo mesmo metaloceno ou primeiro catalisador A) apenas, o produto bi- ou multimodal de TREF e/ou DSC da presente invenção distingue-se por melhor processabilidade tal como evidenciado por um índice de redução de cisalhamento (SHI*) normalizado inferior em comparação ao produto comparativo monomodal. O SHI * é definido como

$$SHI^*(\omega) = \eta^*(\omega) / \eta_0$$

para qualquer ângulo ω dado em radianos para medição de viscosidade dinâmica, em que η_0 é viscosidade de cisalhamento zero a 190 °C determinada

por meio da regra de Cox-Merz empírica. η^* é a viscosidade complexa

a 190°C determinável no cisalhamento ou deformação dinâmica (senoidal) de uma mistura de polímero em, por exemplo, um reômetro dinâmico de placa e cone tal como um Reômetro Dinâmico Rheometrics RDA II tal como descrito na seção experimental (s. módulo G'). De acordo com a Regra de Cox-Merz, quando a velocidade rotacional ω é expressa em unidades de Radianos, em baixas taxas de cisalhamento, o valor numérico de η^* é igual àquele de viscosidade intrínseca convencional com base nas baixas medições capilares de cisalhamento. Um técnico no assunto na área da reologia, é bem versado com a determinação de η_0 deste modo.

[00035] De preferência, o polietileno da presente invenção possui um $SHI^*(a\ 0,1\ rad/s) < 0,98$, mais preferivelmente $< 0,95$, novamente mais preferivelmente $< 0,9$ e mais preferivelmente $0,5 < SHI^*(a\ a0,1\ rad/s) < 0,95$. Sozinho ou em conjunção com isto, de preferência, o polietileno da presente invenção possui um $SHI^*(a\ 2\ rad/s)$ de $< 0,7$, de preferência o $0,4 < SHI^*(a\ 2\ rad/s) < 0,7$. De preferência, o SHI^* do polietileno da invenção é para qualquer frequência rotacional ω dada diminuída por pelo menos 10% em comparação ao respectivo valor para o material do padrão comparativo monomodal polimerizado pelo catalisador de metalloceno sozinho, que é o produto puro do primeiro catalisador de metalloceno A) sob condições idênticas de outra forma da síntese e processamento.

[00036] O elemento surpreendente da presente invenção é que por produção do polietileno da presente invenção, que essencialmente é um VLDPE ou LLDPE derivado de metalloceno biomodal na distribuição de comonômero, ambas as excelentes propriedades de queda de dardo do produto de metalloceno são literalmente preservadas enquanto fortemente realçando a processabilidade. Da técnica anterior, a pessoa versada teria esperado que o segundo pudesse apenas ser obtido às custas do primeiro, obrigando ao compromisso; surpreendentemente,

com a presente invenção,

[00037] um material de polietileno foi definido sem comprometimento das propriedades de impacto mecânico, isto é, das propriedades de resistência a queda de dardo por processabilidade realçada.

[00038] Em geral, a misturação dos aditivos e do polietileno da invenção pode ser realizada através de todos os métodos conhecidos, entretanto de preferência diretamente por meio de um extrusor tal como um extrusor de duas hélices. As películas produzidas por extrusão de película da composição adesiva da presente invenção são um objetivo adicional da presente invenção. A técnica de extrusor é descrita, por exemplo, em US 3.862.265, US 3.953.655 e US 4.001.172, incorporada por meio deste através de referência. O processo de extrusão de película é de preferência operado, de acordo com a presente invenção, em uma pressão de 10 a 50 MPa (100 a 500 bars) e de preferência em uma temperatura de 200 a 300°C.

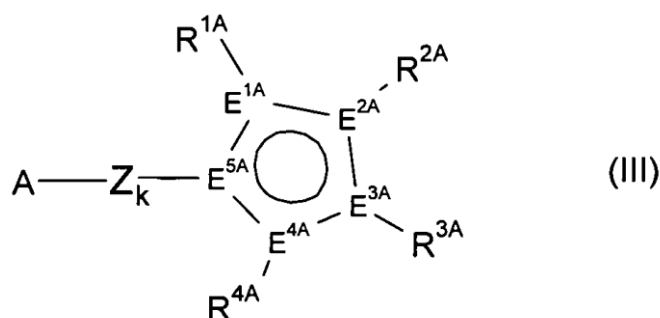
[00039] Os polietilenos da invenção podem ser usados para preparar as películas com uma espessura de 5 µm a 2,5 mm. As películas podem, por exemplo, ser preparadas por meio de extrusão de película soprada com uma espessura de 5 µm a 250 µm ou por meio de extrusão de película fundida com uma espessura de 10 µm vezes 2,5 mm. As películas sopradas são uma modalidade particularmente preferida. Durante extrusão de película soprada, a fusão de polietileno é forada através de uma matriz anular. A bolha que é formada é inflada com ar e tracionada em uma velocidade maior do que a velocidade de saída da matriz. A bolha é intensivamente resfriada por uma corrente de ar de modo que a temperatura na linha de congelamento seja menor do que o ponto de fusão cristalino. As dimensões da bolha são fixadas aqui. A bolha é então colapsada, retificada se necessário e enrolada usando um instrumento de enrolamento adequado. Os polietilenos da invenção podem ser extrusados através de qualquer dos métodos

"convencionais" ou de "grande procura". As películas planas podem ser obtidas, por exemplo, em linhas de cilindro de resfriamento ou linhas de película termoformadoras. Além disso, as películas de compósito do polietileno inventivo podem ser produzidas em linhas de revestimento e laminação. Especialmente preferidas são películas de compósito em que substratos de papel, alumínio ou tecido são incorporados na estrutura de compósito. As películas podem ser de monocamada ou de multicamada, obtidas por coextrusão e são de preferência de monocamada. As películas nas quais o polietileno da invenção está presente como um componente significativo são aquelas que, além de aditivos não poliméricos, compreendem de 50 a 100% em peso, de preferência de 70 a 90% em peso, do polietileno da presente invenção e de preferência são substancialmente livres de fluoroelastômeros. Em particular, as películas nas quais uma das camadas contém de 50 a 100% em peso do polietileno da invenção são também incluídas.

[00040] O polietileno ou composição de PE da presente invenção é obtível usando o sistema catalisador descrito abaixo e em particular suas modalidades preferidas. De preferência, a reação de polimerização é realizada com uma composição catalisadora compreendendo dois catalisadores, de preferência compreendendo pelo menos dois catalisadores de complexo de metal de transição, mais preferivelmente compreendendo apenas dois catalisadores de complexo de metal de transição, e de preferência em substancialmente um sistema de reator único. Este método de reação de um pote fornece uma homogeneidade inigualável do produto desta forma obtido dos sistemas catalisadores empregados. No presente contexto, um reator bi- ou multizonal fornecendo circulação ou fluxo substancialmente livre de produto em entre as zonas, pelo menos de vez em quando e em ambas as direções, é considerado um reator único ou sistema de reator único de acordo com a presente invenção.

[00041] Quanto ao método de polimerização para desenvolvimento do polietileno, também é preferido que um primeiro catalisador é um catalisador de sítio único ou sistema catalisador, de preferência é um catalisador de metalloceno A) incluindo catalisadores de metalloceno de meio sanduíche ou monos- sanduíche possuindo característica de sítio único, e cujo primeiro catalisador fornece uma primeira fração de produto que compõe a fração de peso do pico de % LT, e também de preferência em que um segundo catalisador B) é um catalisador de não metalloceno ou sistema catalisador, mais preferivelmente o referido segundo catalisador sendo um catalisador de metal complexo de sítio não único que de preferência fornece uma segunda fração de produto que compõe a fração de peso do pico de % HT. Mais preferivelmente, em uma modalidade da presente invenção, B) de preferência é pelo menos um componente de complexo de ferro B1) cujo complexo de ferro de preferência possui um ligante tridentado.

[00042] Em outra modalidade preferida, o catalisador de polimerização de não metalloceno B) é um catalisador de complexo de monociclopentadienila de um metal dos grupos 4 a 6 da Tabela Periódica dos Elementos B2), de preferência de um metal selecionado do grupo consistindo em Ti, V, Cr, Mo e W, cujo sistema de ciclopentadienila é substituído por um doador não carregado e possui a fórmula geral Cp-Zk-A-MA com a porção de Cp-Zk-A sendo da fórmula:



[00043] em que as variáveis possuem os seguintes significados:

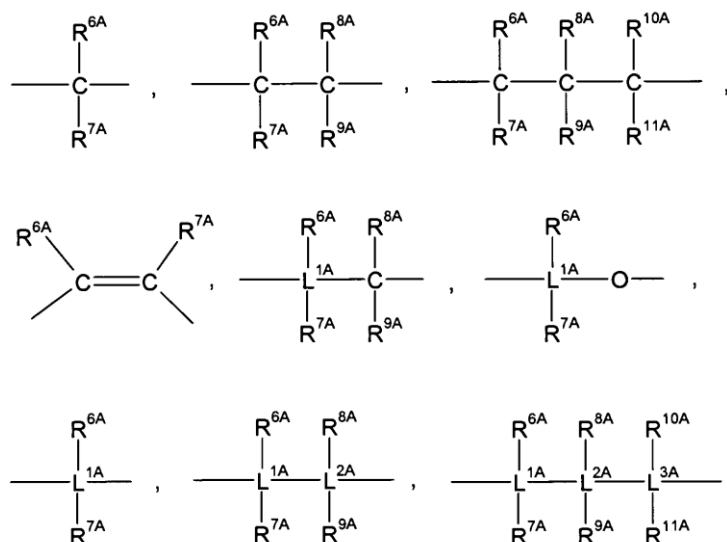
[00044] E1A - E5A são cada um carbono ou não mais do que um E1A

a E5A é fósforo, de preferência E1A a E5A são carbono.

[00045] R1A - R4A são cada um, independentemente um do outro, hidrogênio, C1-C22-alquila, C2-C22-alquenila, C6-C22-arila, alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono no radical de alquila e 6 a 20 átomos de carbono no radical de arila, NR5A2, N(SiR5A3)2, OR5A, OSiR5A3, SiR5A3, BR5A2, onde os radicais orgânicos R1A - R4A podem também ser substituídos por halogênios e dois radicais vizinhos R1A - R4A podem também ser ligados para formar pelo menos um anel carbocíclico de cinco, seis ou sete membros, e/ou dois radicais vizinhos R1A - R4A podem ser ligados para formar pelo menos um heterociclo de cinco, seis ou sete membros contendo pelo menos um átomo do grupo consistindo em N, P, O e S, com a condição de que se houver mais do que um anel ou heterociclo formado pelos referidos radicais de junção, os referidos anéis ou heterociclos formem um sistema de anel policíclico condensado, de preferência eles formem um sistema de anel policíclico condensado orto-fundido, mais preferivelmente o sistema de anel policíclico formado pelos radicais R1A a R4A compreende 1 ou até 2 anéis carbocíclicos de cinco, seis ou sete membros ou heterociclos cujos anéis ou heterociclos podem novamente ser também substituídos com halogênio, NR5A2, N(SiR5A3)2, OR5A, OSiR5A3, SiR5A3, BR5A2, C1-C22-alquila ou C2-C22-alquenila,

[00046] os radicais R5A são cada um, independentemente um do outro, hidrogênio, C1-C20-alquila, C2-C20-alquenila, C6-C20-arila, alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e 6 a 20 átomos de carbono na parte de arila e dois radicais geminais R5A podem também ser ligados para formar um anel de cinco ou seis membros,

[00047] Z é uma ponte divalente entre A e Cp que é selecionada do grupo consistindo em



-BR_{6A}-, -BNR_{6A}R_{7A}-, -AIR_{6A}-, -Sn(II)-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NR_{6A}-, -CO-, -PR_{6A}- ou -P(O)R_{6A}-,

em que

[00048] L_{1A} - L_{3A} são cada em, independentemente um do outro, silício Si ou germânio Ge,

[00049] R_{6A} - R_{11A} são cada um, independentemente um do outro, hidrogênio, C₁-C₂₀-alquila, C₂-C₂₀-alquenila, C₆-C₂₀-arila, alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e 6 a 20 átomos de carbono na parte de arila ou SiR_{12A}₃, onde os radicais orgânicos R_{6A} - R_{11A} podem também ser substituídos por halogênios e dois radicais geminais ou vizinhos R_{6A} - R_{11A} podem também ser ligados para formar um anel de cinco ou seis membros e

[00050] os radicais R_{12A} são cada um, independentemente um do outro, hidrogênio, C₁-C₂₀-alquila, C₂-C₂₀-alquenila, C₆-C₂₀-arila ou alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e 6 a 20 átomos de carbono na parte de arila, C₁-C₁₀-alcóxi ou C₆-C₁₀-arilóxi e dois radicais R_{12A} podem também ser ligados para formar um anel de cinco ou seis membros, e

[00051] A é um grupo doador não carregado contendo um ou mais átomos do grupo 15 e/ou 16 da Tabela Periódica dos Elementos, de preferência A é um sistema de anel heteroaromático não substituído,

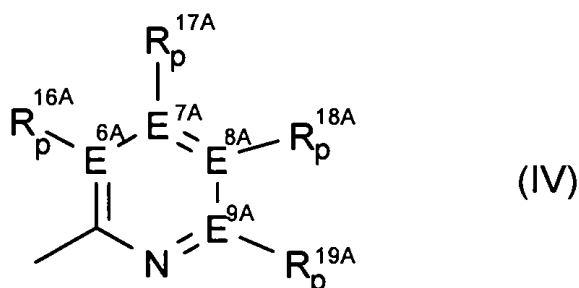
substituído ou fundido que contém heteroátomos do grupo consistindo em oxigênio, enxofre, nitrogênio e fósforo além de carbonos de anel.

[00052] MA é um metal dos Grupos IV a VI da Tabela Periódica, de preferência selecionado do grupo consistindo em titânio no estado de oxidação 3, vanádio, cromo, molibdênio e tungstênio e

k é 0 ou 1.

[00053] Exemplos adequados, de acordo com certa modalidade preferida da invenção, da porção de Cp formando sistemas de anel policíclicos carbo- ou heterocíclicos conjuntamente com os radicais R1A - R4A, são por exemplo: 1-indenila, 9-fluorenila, 1-s-(mono-hidro)-indacenila. 1-indenila e sistemas de anel carbocíclicos orto-fundido, tri- ou superior compreendendo a referida porção de 1-indenila são fortemente preferidos. 1-indenila e 1-s-(1H)-indacenila são especialmente preferidos. O catalisador de monociclopentadienila adequado possuindo características de produto polidisperso de sítio não único, quando copolimerizando etileno com comonômeros de olefina, especialmente C3-C20 co-monômeros, mais preferivelmente C3-C10 co-monômeros, são descritos em EP-1572755-A. A característica de sítio não único é um descritor funcional para qualquer tal complexo B2) tal como descrito no antecedente uma vez que ele é altamente dependente da combinação específica e conectividade, de ligantes aromáticos escolhidos.

[00054] Até mais preferivelmente, em combinação com um complexo de catalisador de monociclopentadienila A1) tal como definido acima, A é um grupo da fórmula (IV)



em que

[00055] E6A - E9A são cada um, independentemente um do outro, carbono ou nitrogênio,

[00056] R16A - R19A são cada um, independentemente um do outro, hidrogênio, C1-C20-alquila, C2-C20-alquenila, C6-C20-arila, alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e 6 a 20 átomos de carbono na parte de arila ou SiR20A3, onde os radicais orgânicos R16A - R19A podem também ser substituídos por halogênios ou nitrogênio e também C1-C20-alquila, C2-C20-alquenila, C6-C20-arila, alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e 6 a 20 átomos de carbono na parte de arila ou SiR20A3 e dois radicais vizinhos R16A - R19A ou R16A e Z podem também ser ligados para formar um anel de cinco ou seis membros e

[00057] os radicais R20A são cada um, independentemente um do outro, hidrogênio, C1-C20-alquila, C2-C20-alquenila, C6-C20-arila ou alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono no radical de alquila e 6 a 20 átomos de carbono no radical de arila e dois radicais R20A podem também ser ligados para formar um anel de cinco ou seis membros e

[00058] p é 0 quando E6A - E9A é nitrogênio e é 1 quando E6A - E9A é carbono.

[00059] De preferência, A é definida como na fórmula IV acima, em que 0 ou 1 E6A - E9A são nitrogênio. Em relação à composição geral do catalisador A1), Cp-Zk-A-MA , e em particular em combinação com qualquer modalidade preferida descrita no antecedente, é também fortemente preferido que MA seja cromo nos estados de oxidação 2, 3 e 4, mais preferivelmente que MA seja cromo no estado de oxidação 3.

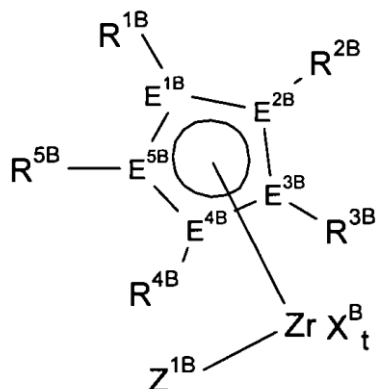
[00060] De preferência, o primeiro e/ou catalisador de metalloceno A) é pelo menos um catalisador de Zirconoceno ou sistema catalisador. O catalisador de Zirconoceno de acordo com a presente invenção é, por

exemplo, complexos de ciclopentadienila. Os complexos de ciclopentadienila podem ser, por exemplo, complexos de bisciclopentadienila em ponte ou não em ponte tal como descrito, por exemplo, em EP 129 368, EP 561 479, EP 545 304 e EP 576 970, complexos 'meio sanduíche' de monociclopentadienila em ponte ou não em ponte tal como, por exemplo, complexos de amidociclopentadienila em ponte descritos em EP 416 815 ou complexos meio sanduíche descritos em US6.069.213, US5.026.798, também podem ser complexos de ciclopentadienila multinudeares tal como descrito em EP 632 063, tetraidropentalenos substituídos por pi-ligante tal como descrito em EP 659 758 ou tetraidroindenos substituídos por pi-ligante tal como descrito em EP 661 300.

[00061] Exemplos não limitantes de componentes catalisadores de metalloceno consistentes com a descrição aqui incluem, por exemplo: ciclopentadienilzirconiodicloreto, indenilzirconiodicloreto, (1-metilindenil)zirconiodicloreto, (2-metilindenil)zirconiodicloreto, (1-propilindenil)zirconiodicloreto, (2-propilindenil)zirconiodicloreto, (1-butilindenil)zirconiodicloreto, (2-butilindenil) zirconiodicloreto, metilciclopentadienilzirconiodicloreto, tetraidroindenilzirconiodicloreto, pentametilciclopentadienilzirconiodicloreto, ciclopentadienilzirconiodicloreto, pentametilciclopentadieniltitaniodicloreto, tetrametilciclopentiltitaniodicloreto, (1,2,4-trimetilciclopentadienil)zirconiodicloreto, dimetilsilil (1,2, 3,4-tetrametilciclopentadienil)(ciclopentadienil)zirconiodicloreto, dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(1,2,3-trimetilciclopentadienil) zirconiodicloreto, dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil) (1,2-dimetilciclopentadienil)zirconiodicloreto, dimetilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(2-metil-ciclopentadienil) zirconiodicloreto, dicloreto de dimetilsililciclopentadienilindenilzircônio, dimetilsilil(2-metilindenil)

(fluorenil) zirconiodicloreto, difenilsilil(1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil)(3-propilciclo-pentadienil) zirconiodicloreto.

[00062] Zirconocenos particularmente adequados (A) são complexos de Zircônio da fórmula geral



[00063] onde os substituintes e índices possuem os seguintes significados:

[00064] X^B é flúor, cloro, bromo, iodo, hidrogênio, C1-C10-alquila, C2-C10-alquenila, C6-C15-arila, alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e de 6 a 20 átomos de carbono na parte de arila, -OR^{6B} ou -NR^{6B}R^{7B}, ou dois radicais X^B formam um ligante de dieno substituído ou não substituído, em particular um ligante de 1,3-dieno, e os radicais X^B são idênticos ou diferentes e podem ser ligados um ao outro,

[00065] E^{1B} - E^{5B} são cada um carbono ou não mais do que um E^{1B} a E^{5B} é fósforo ou nitrogênio, de preferência carbono,

[00066] t é 1, 2 ou 3 e é, dependendo da valência de Hf, de modo que o complexo de metalloceno da fórmula geral (VI) seja não carregado,

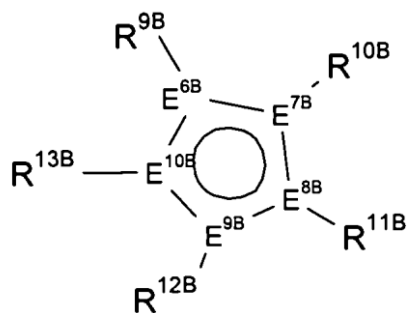
onde

[00067] R^{6B} e R^{7B} são cada C1-C10-alquila, C6-C15-arila, alquilarila, arilalquila, fluoroalquila ou fluoroarila cada um possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e de 6 a 20 átomos de carbono na parte de arila e

[00068] R1B a R5B são cada um, independentemente um do outro hidrogênio, C1-C22-alquila, cicloalquila ou cicloalquenila de 5 a 7 membros que podem por sua vez portar grupos C1-C10-alquila como substituintes, C2-C22-alquenila, C6-C22-arila, arilalquila possuindo de 1 a 16 átomos de carbono na parte de alquila e de 6 a 21 átomos de carbono na parte de arila, NR8B2, N(SiR8B3)2, OR8B, OSiR8B3, SiR8B3, onde os radicais orgânicos R1B a R5B podem também ser substituídos por halogênios e/ou dois radicais R1B a R5B, em particular radicais vizinhos, podem também ser ligados para formar um anel de cinco, seis ou sete membros, e/ou dois radicais vizinhos R1D a R5D podem ser ligados para formar um heterociclo de cinco, seis ou sete membros contendo pelo menos um átomo do grupo consistindo em N, P, O e S, onde

[00069] os radicais R8B podem ser idênticos ou diferentes e podem cada um ser C1-C10-alquila, C3-C10-cicloalquila, C6-C15-arila, C1-C4-alcóxi ou C6-C10-arilóxi e

Z1B é XB ou



[00070] onde os radicais

[00071] R9B a R13B são cada um, independentemente um do outro, hidrogênio, C1-C22-alquila, cicloalquila ou cicloalquenila de 5 a 7 membros que podem por sua vez portar grupos C1-C10-alquila como substituintes, C2-C22-alquenila, C6-C22-arila, arilalquila possuindo de 1 a 16 átomos de carbono na parte de alquila e 6 a 21 átomos de carbono na parte de arila, NR14B2, N(SiR14B3)2, OR14B, OSiR14B3,

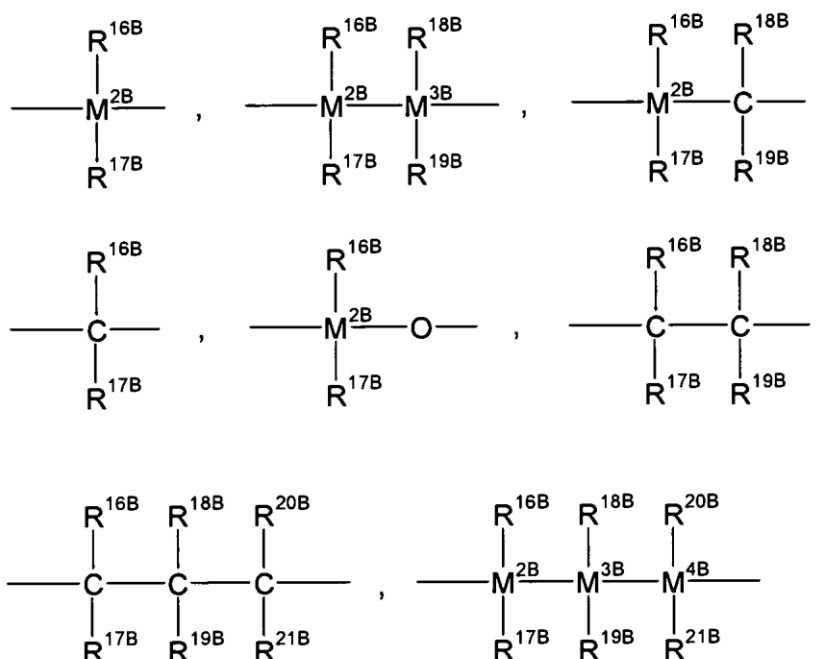
SiR14B3, onde os radicais orgânicos R9B - R13B podem também ser substituídos por halogênios e/ou dois radicais R9B - R13B, em particular radicais vizinhos, podem também ser ligados para formar um anel de cinco, seis ou sete membros, e/ou dois radicais vizinhos R9B - R13B podem ser ligados para formar um heterociclo de cinco, seis ou sete membros contendo pelo menos um átomo do grupo consistindo em N, P, O e S, onde

[00072] os radicais R14B são idênticos ou diferentes e são cada um C1-C10-alquila, C3-C10-cicloalquila, C6-C15-arila, C1-C4-alcóxi ou C6-C10-arilóxi,

[00073] E6B - E10B são cada um carbono ou não mais do que um E6B a E10B é fósforo ou nitrogênio, de preferência carbono,

[00074] ou onde os radicais R4B e Z1B juntos formam um grupo de -R15Bv-A1B-, onde

R15B é



ou é = BR16B, = BNR16BR17B, = AIR16B, -Ge(II)-, -Sn(II)-, -O-, -S-, = SO, = SO2, = NR16B, = CO, = PR16B ou = P(O)R16B,

onde

[00075] R16B a R21B são idênticos ou diferentes e são, cada um,

um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo de trimetilsilila, um grupo de C1-C10-alquila, um grupo de C1-C10-fluoroalquila, um grupo de C6-C10-fluoroarila, um grupo de C6-C10-arila, um grupo de C1-C10-alcóxi, um grupo de C7-C15-alquilarilóxi, um grupo de C2-C10-alquenila, um grupo de C7-C40-arilalquila, um grupo de C8-C40-arilalquenila ou um grupo de C7-C40-alquilarila ou dois radicais adjacentes juntos com os átomos conectando-os formam um anel saturado ou insaturado possuindo de 4 a 15 átomos de carbono, e [00076] M2B - M4B são independentemente cada um Si, Ge ou Sn, de preferência são Si,

A1B é -O-, -S-,

- O - , -S-, $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NR22B}, \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{PR22B}, =\text{O}, =\text{S}, =\text{NR22B}, \text{— O — R22B}, \text{— NR22B2} ,$

PR22B2 ou um sistema de anel heterocíclico não substituído, substituído ou fundido, onde

[00077] os radicais R22B são cada um, independentemente um do outro, C1-C10-alquila, C6-C15-arila, C3-C10-cicloalquila, C7-C18-alquilarila ou Si(R23B)3,

[00078] R23B é hidrogênio, C1-C10-alquila, C6-C15-arila que pode por sua vez portar grupos C1-C4-alquila como substituintes ou C3-C10-cicloalquila,

[00079] ν é 1 ou quando A1B é um sistema de anel heterocíclico não substituído, substituído ou fundido pode também ser 0

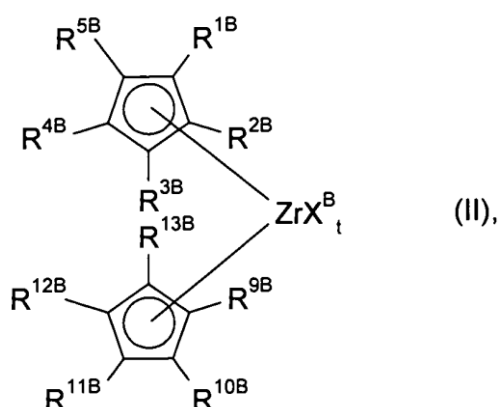
[00080] ou onde os radicais R4B e R12B juntos formam um grupo -R15B-.

[00081] A1B pode, por exemplo, junto com a ponte R15B, formar uma amina, éter, tioéter ou fosfina. No entanto, A1B pode também ser um sistema de anel aromático heterocíclico não substituído, substituído ou fundido que pode conter heteroátomos do grupo consistindo em oxigênio, enxofre, nitrogênio e fósforo além dos carbonos de anel. Exemplos de grupos heteroarila de 5 membros que podem conter de um

a quatro átomos de nitrogênio e/ou um átomo de enxofre ou oxigênio como membros de anel além dos átomos de carbono são 2-furila, 2-tienila, 2-pirrolila, 3-isoxazolila, 5-isoxazolila, 3-isotiazolila, 5-isotiazolila, 1-pirazolila, 2-oxazolila. Exemplos de grupos heteroarila de 6 membros que podem conter de um a quatro átomos de nitrogênio e/ou um átomo de fósforo são 2-piridinila, 2-fosfabenzenila, 3-piridazinila, 2-pirimidinila, 4-pirimidinila, 2-pirazinila, 1,3,5-triazin-2-ila. Os grupos heteroarila de 5 membros e de 6 membros podem também ser substituídos por C1-C10-alquila, C6-C10-arila, alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e 6 a 10 átomos de carbono na parte de arila, trialquilsilila ou halogênios tais como flúor, cloro ou bromo ou ser fundidos com um ou mais aromáticos ou heteroaromáticos. Exemplos de grupos heteroarila de 5 membros benzofundidos são 2-indolila, 7-indolila, 2-cumaronila. Exemplos de grupos heteroarila de 6 membros benzofundidos são 2-quinolila, 8-quinolila, 3-cinolila, 1-ftalazila, 2-quinazolila e 1-fenazila. A nomenclatura e numeração dos heterociclos foi retirada de L.Fieser e M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 3rd revised edition, Verlag Chemie, Weinheim 1957.

[00082] Os radicais XB na fórmula geral (I) são de preferência idênticos, de preferência flúor, cloro, bromo, C1-C7-alquila ou aralquila, em particular cloro, metila ou benzila.

[00083] Entre os zirconocenos da fórmula geral (I), aqueles da fórmula (II)



são preferidos.

[00084] Entre os compostos da fórmula (VII), preferência é dada àqueles nos quais

[00085] XB é flúor, cloro, bromo, C1-C4-alquila ou benzila, ou dois radicais XB formam um ligante de butadieno substituído ou não substituído,

t é 1 ou 2, de preferência 2,

[00086] R1B a R5B são cada um hidrogênio, C1-C8-alquila, C6-C8-arila, NR8B2, OSiR8B3 ou Si(R8B)3 e

[00087] R9B a R13B são cada um hidrogênio, C1-C8-alquila ou C6-C8-arila, NR14B2, OSiR14B3 ou Si(R14B)3

[00088] ou em cada caso dois radicais R1B a R5B e/ou R9B a R13B juntos com o anel C5 formam uma indenila, fluorenila ou sistema de indenila ou fluorenila substituída.

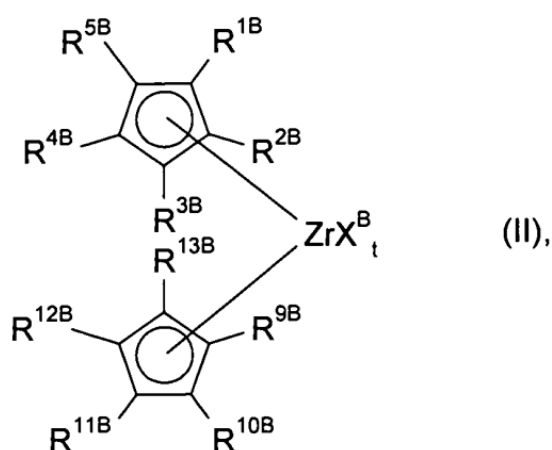
[00089] Os zirconocenos da fórmula (II) na qual os radicais de ciclopentadienila são idênticos são particularmente úteis.

[00090] A síntese de tais complexos pode ser realizada através de métodos conhecidos de por si, com a reação dos ânions de hidrocarboneto cíclico apropriadamente substituído com haletos de Zircônio sendo preferidos. Exemplos de métodos preparativos apropriados são descritos, por exemplo, em *Journal of Organometallic Chemistry*, 369 (1989), 359-370.

[00091] Os metallocenos podem ser usados na forma Rac ou pseudo-Rac. O termo pseudo-Rac refere-se aos complexos nos quais os dois ligantes de ciclopentadienila estão na disposição Rac relativa uma ao outra quando todos os outros substituintes do complexo são desconsiderados.

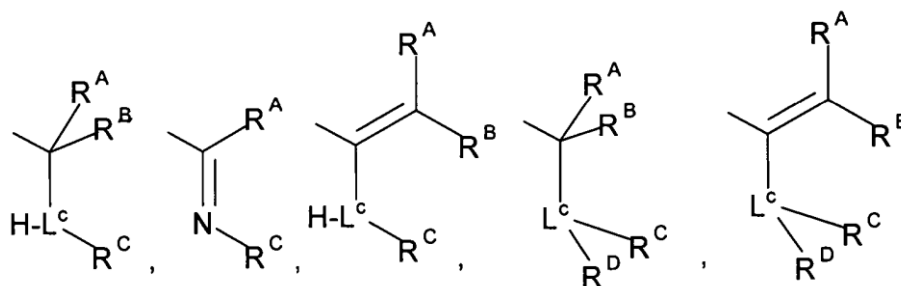
[00092] De preferência, o segundo catalisador ou sistema catalisador B) é pelo menos um catalisador de polimerização com base em um componente de ferro possuindo um ligante tridentado portando pelo

menos dois radicais de arila, mais preferivelmente em que cada um dos referidos dois radicais de arila porta um halogênio e/ou um substituinte de alquila na ortoposição, de preferência em que cada radical de arila porta tanto um halogênio quanto um substituinte de alquila nas ortoposições. Catalisadores adequados B) de preferência são complexos de catalisador de ferro da fórmula geral (IIa):



[00093] em que as variáveis possuem o seguinte significado:

[00094] F e G, independentemente um do outro, são selecionados do grupo consistindo em:



[00095] em que L_c é nitrogênio ou fósforo, de preferência é nitrogênio,

[00096] E também em que de preferência pelo menos um de F e G é um radical de enamina ou imino como selecionável do grupo referido acima, com a condição de que onde F seja imino, então G é imino com G, F cada um portando pelo menos um radical de arila com cada um portando um halogênio ou um substituinte de *terc.* alquila na

ortoposição, juntos dando origem ao ligante tridentado da fórmula IIIa , ou então G é enamina, mais preferivelmente que pelo menos F ou G ou ambos são um radical de enamina quando selecionável do grupo referido acima ou que ambos F e G são imino, com G, F cada um portando pelo menos um, de preferência precisamente um, radical de arila com cada referido radical de arila portando pelo menos um halogênio ou pelo menos um substituinte de C1-C22 alquila, de preferência precisamente um halogênio ou um C1-C22 alquila, na ortoposição,

[00097] R1C - R3C são cada um, independentemente um do outro, hidrogênio, C1-C22-alquila, C2-C22-alquenila, C6-C22-arila, alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e 6 a 20 átomos de carbono na parte de arila, halogênio, NR18C2, OR18C, SiR19C3, onde os radicais orgânicos R1C - R3C podem também ser substituídos por halogênios e/ou dois radicais vizinhos R1C - R3C podem também ser ligados para formar um anel de cinco, seis ou sete membros, e/ou dois radicais vizinhos R1C - R3C são ligados para formar um heterociclo de cinco, seis ou sete membros contendo pelo menos um átomo do grupo consistindo em N, P, O e S,

[00098] RA, RB independentemente um do outro denotam hidrogênio, C1-C20-alquila, C2-C20-alquenila, C6-C20-arila, arilalquila possuindo 1 a 10 átomos de C no radical de alquila e 6 a 20 átomos de C no radical de arila, ou SiR19C3, em que os radicais orgânicos RA, RB podem também ser substituídos por halogênios, e/ou em cada caso dois radicais RA, RB podem também ser ligados um com o outro para formar um anel de cinco ou seis membros,

[00099] RC, RD independentemente um do outro denotam C1-C20-alquila, C2-C20-alquenila, C6-C20-arila, arilalquila possuindo 1 a 10 átomos de C no radical de alquila e 6 a 20 átomos de C no radical de arila, ou SiR19C3, em que os radicais orgânicos RC, RD podem também

ser substituídos por halogênios, e/ou em cada caso dois radicais RC, RD podem também ser ligados um com o outro para formar um anel de cinco ou seis membros,

[000100] E1C é nitrogênio ou fósforo, de preferência é nitrogênio,

[000101] E2C - E4C são cada um, independentemente um do outro, carbono, nitrogênio ou fósforo e de preferência com a condição de que onde E1C for fósforo, então E2C - E4C são carbono cada um, mais preferivelmente eles são carbono ou nitrogênio e de preferência com a condição de que 0, 1 ou 2 átomos selecionados do grupo E2C - E4C possam ser nitrogênio, mais preferivelmente E2C - E4C são carbono cada um.

[000102] u é 0 quando os correspondentes E2C - E4C é nitrogênio ou fósforo e é 1 quando E2C - E4C é carbono,

[000103] e em que os radicais R18C, R19C, XC são definidos na e pela fórmula IIIa acima identicamente tal como dado pela fórmula III abaixo,

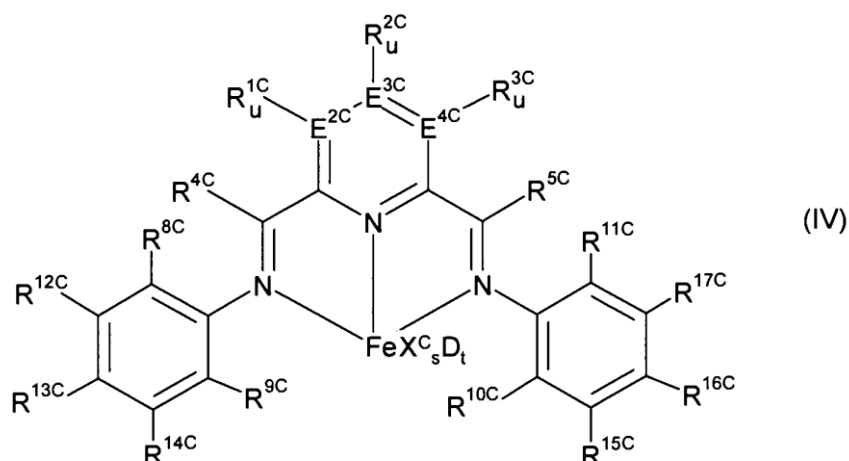
D é um doador não carregado e

S é 1, 2, 3 ou 4,

t é 0 a 4.

[000104] Os três átomos E2C a E4C em uma molécula podem ser idênticos ou diferentes. Se E1C é fósforo, então E2C a E4C são de preferência carbono cada um. Se E1C é nitrogênio, então E2C - E4C são cada um de preferência nitrogênio ou carbono, em particular carbono.

[000105] Em uma modalidade preferida, os complexos (B) são da fórmula (IV)



onde

[000106] E2C - E4C são cada um, independentemente um do outro, carbono, nitrogênio ou fósforo, de preferência são carbono ou nitrogênio, mais preferivelmente 0, 1 ou 2 átomos de E2C - E4C são nitrogênio com a condição de que os radicais restantes E2C - E4C ≠ nitrogênio sejam carbono, mais preferivelmente eles são carbono cada um,

[000107] R1C -R3C são cada um, independentemente um do outro, hidrogênio, C1-C22-alquila, C2-C22-alquenila, C6-C22-arila, alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e 6 a 20 átomos de carbono na parte de arila, halogênio, NR18C2, OR18C, SiR19C3, onde os radicais orgânicos R1C a R3C podem também ser substituídos por halogênios e/ou dois radicais vizinhos R1C a R3C podem também ser ligados para formar um anel de cinco, seis ou sete membros, e/ou dois radicais vizinhos R1C - R3C são ligados para formar um heterociclo de cinco, seis ou sete membros contendo pelo menos um átomo do grupo consistindo em N, P, O e S,

[000108] R4C - R5C são cada um, independentemente um do outro, hidrogênio, C1-C22-alquila, C2-C22-alquenila, C6-C22-arila, alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e 6 a 20 átomos de carbono na parte de arila, NR18C2, SiR19C3, onde os radicais orgânicos R4C - R5C podem também ser substituídos por

halogênios,

[000109] u é 0 quando E2C - E4C é nitrogênio ou fósforo e é 1 quando E2C - E4C é carbono,

[000110] R8C - R11C são cada um, independentemente um do outro, C1-C22-alquila, C2-C22-alquenila, C6-C22-arila, alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e 6 a 20 átomos de carbono na parte de arila, halogênio, NR18C2, OR18C, SiR19C3, onde os radicais orgânicos R8C - R11C podem também ser substituídos por halogênios e/ou dois radicais vizinhos R8C - R17C podem também ser ligados para formar um anel de cinco, seis ou sete membros, e/ou dois radicais vizinhos R8C - R17C são ligados para formar um heterociclo de cinco, seis ou sete membros contendo pelo menos um átomo do grupo consistindo em N, P, O e S, e em que R8C - R11C podem ser um halogênio selecionado do grupo consistindo em cloro, bromo, flúor, e de preferência com a condição de que pelo menos R8C e R10C sejam halogênio ou um grupo C1-C22-alquila,

[000111] R12C - R17C são cada um, independentemente um do outro, hidrogênio, C1-C22-alquila, C2-C22-alquenila, C6-C22-arila, alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e 6 a 20 átomos de carbono na parte de arila, halogênio, NR18C2, OR18C, SiR19C3, onde os radicais orgânicos R12C - R17C podem também ser substituídos por halogênios e/ou dois radicais vizinhos R8C - R17C podem também ser ligados para formar um anel de cinco, seis ou sete membros, e/ou dois radicais vizinhos R8C - R17C são ligados para formar um heterociclo de cinco, seis ou sete membros contendo pelo menos um átomo do grupo consistindo em N, P, O ou S,

[000112] os índices v são cada um, independentemente um do outro, 0 ou 1,

[000113] os radicais XC são cada um, independentemente um do outro, flúor, cloro, bromo, iodo, hidrogênio, C1-C10-alquila, C2-C10-

alquenila, C6-C20-arila, alquilarila possuindo 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e 6 a 20 átomos de carbono na parte de arila, NR18C2, OR18C, SR18C, SO3R18C, OC(O)R18C, CN, SCN, β -dicetonato, CO, BF₄⁻, PF₆⁻ ou um ânion de não coordenação volumoso e os radicais XC podem ser ligados um ao outro,

[000114] os radicais R18C são cada um, independentemente um do outro, hidrogênio, C1-C20-alquila, C2-C20-alquenila, C6-C20-arila, alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e 6 a 20 átomos de carbono na parte de arila, SiR19C3, onde os radicais orgânicos R18C podem também ser substituídos por halogênios e grupos contendo nitrogênio e oxigênio e dois radicais R18C podem também ser ligados para formar um anel de cinco ou seis membros,

[000115] os radicais R19C são cada um, independentemente um do outro, hidrogênio, C1-C20-alquila, C2-C20-alquenila, C6-C20-arila, alquilarila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono na parte de alquila e 6 a 20 átomos de carbono na parte de arila, onde os radicais orgânicos R19C podem também ser substituídos por halogênios ou grupos contendo nitrogênio e oxigênio e dois radicais R19C podem também ser ligados para formar um anel de cinco ou seis membros,

s é 1, 2, 3 ou 4, em particular 2 ou 3,

D é um doador não carregado e

t é de 0 a 4, em particular 0, 1 ou 2.

[000116] Os substituintes R1C - R3C e R8C - R17C podem ser variados dentro de uma ampla faixa. Substituintes carboorgânicos possíveis R1C - R3C e R8C - R17C são C1-C22-alquila que podem ser linear ou ramificados, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, n-pentila, n-hexila, n-heptila, n-octila, n-nonila, n-decila ou n-dodecila, cicloalquila de 5 a 7 membros que pode por sua vez portar um grupo C1-C10-alquila e/ou grupo C6-C10-arila como substituintes, por exemplo, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila,

ciclo-hexila, ciclo-heptila, ciclo-octila, ciclonoila ou ciclododecila, C2-C22-alquenila que pode ser linear, cíclica ou ramificada e na qual a ligação dupla pode ser interna ou terminal, por exemplo, vinila, 1-alila, 2-alila, 3-alila, butenila, pentenila, hexenila, ciclopentenila, ciclohexenila, ciclo-octenila ou ciclo-octadienila, C6-C22-arila que pode ser substituída com grupos alquila adicionais, por exemplo, fenila, naftila, bifenila, antranila, o-, m-, p-metilfenila, 2,3-, 2,4-, 2,5- ou 2,6-dimetilfenila, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- ou 3,4,5-trimetilfenila, ou arilalquila que pode ser substituída por grupos alquila adicionais, por exemplo, benzila, o-, m-, p-metilbenzila, 1- ou 2-etilfenila, onde dois radicais R1C - R3C e/ou dois radicais vizinhos R8C - R17C podem também ser ligados para formar um anel de 5, 6 ou 7 membros e/ou dois dos radicais vizinhos R1C - R3C e/ou dois dos radicais vizinhos R8C - R17C podem ser ligados para formar um heterociclo de cinco, seis ou sete membros contendo pelo menos um átomo do grupo consistindo em N, P, O e S e/ou os radicais orgânicos R1C - R3C e/ou R8C - R17C podem também ser substituídos por halogênios tal como flúor, cloro ou bromo. Além disso, R1C - R3C e R8C - R17C podem também ser radicais -NR₁₈C₂ ou -N(SiR₁₉C₃)₂, -OR₁₈C ou -OSiR₁₉C₃. Exemplos são dimetilamino, N-pirrolidinila, picolinila, metóxi, etóxi ou isopropóxi ou halogênio tal como flúor, cloro ou bromo.

[000117] Radicais R19C adequados nos referidos substituintes de silila são também submissos com a descrição de radical dada acima para R1C a R3C. Exemplos são trimetilsilila, tri-terc-butilsilila, trialilsilila, trifenilsilila ou dimetilfenilsilila.

[000118] Substituintes de silila particularmente preferidos são grupos trialquilsilila possuindo de 1 a 10 átomos de carbono no radical de alquila, em particular grupos trimetilsilila.

[000119] Substituintes carboorgânicos possíveis R18C são C1-C20-alquila que pode ser linear ou ramificada, por exemplo, metila, etila, n-

propila, isopropila, n-butila, isobutila, *terc*-butila, n-pentila, n-hexila, n-heptila, n-octila, n-nonila, n-decila ou n-dodecila, cicloalquila de 5 a 7 membros que pode por sua vez portar um grupo C6-C10-arila como substituinte, por exemplo, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclohexila, ciclo-heptila, ciclo-octila, ciclono-nila ou ciclododecila, C2-C20-alquenila que pode ser linear, cíclica ou ramificada e em que a ligação dupla pode ser interna ou terminal, por exemplo, vinila, 1-alila, 2-alila, 3-alila, butenila, pentenila, hexenila, ciclopentenila, ciclohexenila, ciclo-octenila ou ciclo-octadienila, C6-C20-arila que pode ser substituída por grupos alquila adicionais e/ou radicais contendo N ou O, por exemplo, fenila, naftila, bifenila, antranila, o-, m-, p-metilfenila, 2,3-, 2,4-, 2,5- ou 2,6-dimetilfenila, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- ou 3,4,5-trimetilfenila, 2-metoxifenila, 2-N,N-dimetilaminofenila, ou arilalquila que podem ser substituídos por grupos alquila adicionais, por exemplo, benzila, o-, m-, p-metilbenzila, 1- ou 2-etilfenila, onde dois radicais R18C podem também ser ligados para formar um anel de 5 ou 6 membros e os radicais orgânicos R18C podem também ser substituídos por halogênios tal como flúor, cloro ou bromo. Preferência é dada ao uso de C1-C10-alquila tal como metila, etila, n-propila, n-butila, *terc*-butila, n-pentila, n-hexila, n-heptila, n-octila, e também vinil alila, benzila e fenila como radicais R18C.

[000120] Radicais R1C a R3C preferidos são hidrogênio, metila, trifluorometila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, *terc*-butila, n-pentila, n-hexila, n-heptila, n-octila, vinila, alila, benzila, fenila, fenilas substituídas por orto-dialquila ou -dicloro, fenilas substituídas por trialquila ou tricloro, naftila, bifenila e antranila.

[000121] Radicais R12C a R17C preferidos são hidrogênio, metila, trifluorometila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, *terc*-butila, n-pentila, n-hexila, n-heptila, n-octila, vinila, alila, benzila, fenila, flúor, cloro e bromo, em particular hidrogênio. Em particular, R13C e R16C

são cada metila, trifluorometila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, n-pentila, n-hexila, n-heptila, n-octila, vinila, alila, benzila, fenila, flúor, cloro ou bromo e R12C, R14C, R15C e R17C são cada um hidrogênio.

[000122] Os substituintes R4C - R5C podem ser variados dentro de uma ampla faixa. Substituintes carboorgânicos possíveis R4C - R5C são, por exemplo, o seguinte: hidrogênio, C1-C22-alquila que pode ser linear ou ramificada, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, n-pentila, n-hexila, n-heptila, n-octila, n-nonila, n-decila ou n-dodecila, cicloalquila de 5 a 7 membros que pode por sua vez portar um grupo de C1-C10-alquila e/ou grupo C6-C10-arila como substituinte, por exemplo, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclo-hexila, ciclo-heptila, ciclo-octila, ciclono-nila ou ciclododecila, C2-C22-alquenila que pode ser linear, cíclica ou ramificada e em que a ligação dupla pode ser interna ou terminal, por exemplo, vinila, 1-alila, 2-alila, 3-alila, butenila, pentenila, hexenila, ciclopentenila, ciclohexenila, ciclo-octenila ou ciclo-octadienila, C6-C22-arila que pode ser substituída por grupos alquila adicionais, por exemplo, fenila, naftila, bifenila, antranila, o-, m-, p-metilfenila, 2,3-, 2,4-, 2,5- ou 2,6-dimetilfenila, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- ou 3,4,5-trimetilfenila, ou arilalquila que pode ser substituída por grupos alquila adicionais, por exemplo, benzila, o-, m-, p-metilbenzila, 1- ou 2-etilfenila, onde os radicais orgânicos R4C - R5C podem também ser substituídos por halogênios tal como flúor, cloro ou bromo. Além disso, R4C - R5C podem ser grupos amino substituídos NR18C2 ou N(SiR19C3)2, por exemplo dimetilamino, N-pirrolidinila ou picolinila. Radicais preferidos R4C - R5C são hidrogênio, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, n-pentila, n-hexila, n-heptila, n-octila ou benzila, em particular metila.

[000123] Radicais preferidos R9C e R11C são hidrogênio, metila,

trifluorometila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, n-pentila, n-hexila, n-heptila, n-octila, vinila, alila, benzila, fenila, flúor, cloro e bromo.

[000124] Em particular, R8C e R10C são de preferência um halogênio tal como flúor, cloro ou bromo, particularmente cloro e R9C e R11C são cada um C1-C22-alquila que pode também ser substituída por halogênios, em particular uma C1-C22-n-alquila que pode também ser substituída por halogênios, por exemplo, metila, trifluorometila, etila, n-propila, n-butila, n-pentila, n-hexila, n-heptila, n-octila, vinila, ou um halogênio tal como flúor, cloro ou bromo. Em outra combinação preferida R8C e R10C são um radical C1-C22-alquila, e R9C e R11C são cada um hidrogênio ou um halogênio tal como flúor, cloro ou bromo.

[000125] Em particular, R12C, R14C, R15C e R17C são idênticos, R13C e R16C são idênticos, R9C e R11C são idênticos e R8C e R10C são idênticos. Isto é também preferido nas modalidades preferidas descritas acima.

[000126] Os ligantes XC resultam, por exemplo, da escolha dos compostos de metal de partida apropriados usados para a síntese dos complexos de ferro, mas podem também ser variados mais tarde. Possíveis ligantes XC são, em particular, os halogênios tais como flúor, cloro, bromo ou iodo, em particular cloro. Os radicais de alquila tal como metila, etila, propila, butila, vinila, alila, fenila ou benzila são também ligantes utilizáveis XC. Amidas, alcóxidos, sulfonatos, carboxilatos e dicetonatos são também ligantes particularmente úteis XC. Como ligantes adicionais XC, menção pode ser feita, puramente por meio de exemplo e de modo algum exaustivamente, de trifluoroacetato, BF₄⁻, PF₆⁻ e fracamente ânions de coordenação ou não coordenação (conforme, por exemplo, S. Strauss em Chem. Rev. 1993, 93, 927-942), por exemplo, B(C₆F₅)₄⁻. Desta forma, uma modalidade particularmente preferida é aquela na qual XC é dietilamida, metóxido, etóxido,

isopropóxido, fenóxido, naftóxido, triflato, p-toluenosulfonato, acetato ou acetilacetato.

[000127] Os números dos ligantes XC dependem do estado de oxidação do ferro. Os números podem desta forma não serem dados em termos gerais. O estado de oxidação do ferro em complexos cataliticamente ativos é geralmente conhecido àqueles versados na técnica. No entanto, é também possível usar complexos cujo estado de oxidação não corresponde àquele do catalisador ativo. Tais complexos podem então ser apropriadamente reduzidos ou oxidados por meio de ativadores adequados. Preferência é dada ao uso de complexos de ferro no estado de oxidação +3 ou +2.

[000128] D é um doador não carregado, em particular uma base de Lewis ou ácido de Lewis não carregado, por exemplo, aminas, álcoois, éteres, cetonas, aldeídos, ésteres, sulfetos ou fosfinas que pode ser ligado ao centro de ferro ou senão ainda estar presente como solvente residual da preparação dos complexos de ferro. O número t dos ligantes D pode ser de 0 a 4 e é frequentemente dependente do solvente no qual o complexo de ferro é preparado e o tempo para o qual os complexos resultantes são secos e pode por esse motivo também ser um número não integral tal como 0,5 ou 1,5. Em particular, t é 0, 1 ou 2.

[000129] A preparação dos compostos B) é descrito, por exemplo, em J. Am. Chem. Soc. 120, p. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc, Chem. Commun. 1998, 849, e WO 98/27124. Complexos preferidos B) são dicloreto de ferro(II) de 2,6-bis[1-(2-terc.butilfenilimino)etil]piridina, dicloreto de ferro(II) de 2,6-bis[1-(2-terc.butil-6-clorofenilimino)etil]piridina, dicloreto de ferro(II) de 2,6-bis[1-(2-cloro-6-metil-fenilimino)etil]piridina, dicloreto de ferro(II) de 2,6-bis[1-(2,4-diclorofenilimino)etil]piridina, dicloreto de ferro(II) de 2,6-bis[1-(2,6-diclorofenilimino)etil]piridina, dicloreto de ferro(II) de 2,6-bis[1-(2,4-diclorofenilimino)metil]piridina, dicloreto de ferro(II) de 2,6-bis[1-(2,4-

dicloro-6-metil-fenilimino)etil]piridina, dicloreto de ferro(II) de 2,6-bis[1-(2,4-difluoro-fenilimino)etil]piridina, dicloreto de ferro(II) de 2,6-bis[1-(2,4-dibromofeni-limino)etil]piridina ou os respectivos tricloreto, dibrometos ou tribrometos.

[000130] A relação molar de complexo de metal de transição A), que é o catalisador de sítio único produzindo uma distribuição de MWD limitada, para catalisador de polimerização B) produzindo uma distribuição de MWD ampla, está geralmente na faixa de 100 a 1:1, de preferência de 20 a 5:1 e particularmente de preferência de 1:1 a 5:1.

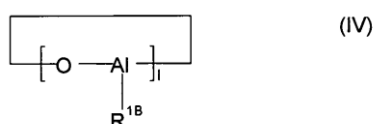
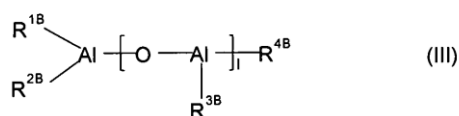
[000131] O complexo de metal de transição (A) e/ou o complexo de ferro (B) às vezes possuem apenas uma atividade de polimerização baixa e são então postos em contato com um ou mais ativadores (C), a fim de ser capaz de exibir uma boa atividade de polimerização. O sistema catalisador por esse motivo opcionalmente também compreende, como componente (C) um ou mais compostos ativadores, de preferência um ou dois compostos ativadores (C).

[000132] O ativador ou ativadores (C) são de preferência usados em um excesso ou em quantidades estequiométricas, em cada caso com base no complexo (A) ou (B) que eles ativam. A quantidade de composto(s) ativador(es) a serem usados depende do tipo do ativador (C). Em geral, a relação molar do complexo de metal de transição (A) ou do ferro ou outro complexo B) para composto ativador (C) pode ser de 1:0,1 a 1:10.000, de preferência de 1:1 a 1:2.000.

[000133] Em uma modalidade preferida da invenção, o sistema catalisador compreende pelo menos um composto ativador (C). Eles são de preferência usados em um excesso ou em quantidades estequiométricas com base nos catalisadores que eles ativam. Em geral, a relação molar de catalisador para composto ativador (C) pode ser de 1:0,1 para 1:10.000. Tais compostos ativadores são compostos iônicos de ácidos de Lewis fortes não carregados possuindo um cátion

de ácido de Lewis ou um composto iônico contendo um ácido de Bronsted como cátion em geral. Detalhes adicionais em ativadores adequados dos catalisadores de polimerização da presente invenção, especialmente na definição de ácidos de Lewis não carregados fortes e cátions de ácido de Lewis, e modalidades preferidas de tais ativadores, seu modo de preparação assim como particularidades e a estequiometria de seu uso foram anteriormente apresentadas em detalhe em WO05/103096 do mesmo requerente. Exemplos são aluminoxanes, hidroxialuminoxanos, boranos, boroxinas, ácidos borônicos e ácidos borínicos. Exemplos adicionais de ácidos de Lewis não carregados fortes para uso como compostos ativadores são dados em WO 03/31090 e WO05/103096 incorporada até aqui através de referência.

[000134] Compostos ativadores adequados (C) são ambos como um exemplo e como uma modalidade fortemente preferida, os compostos tais como um aluminoxano, um ácido de Lewis não carregado forte, um composto iônico possuindo um cátion de ácido de Lewis ou um composto iônico contendo. Como aluminoxanos, é possível usar, por exemplo, os compostos descritos em WO 00/31090 incorporados até aqui através de referência. Aluminoxanos particularmente úteis são compostos de aluminoxano de cadeia aberta ou cíclico da fórmula geral (III) ou (IV)



[000135] onde R1B - R4B são cada um, independentemente um do outro, um grupo C1-C6-alquila, de preferência um grupo metila, etila, butila ou isobutila e I é um número inteiro de 1 a 40, de preferência de

4 a 25.

[000136] Um composto de aluminoxano particularmente útil é aluminoxano de metila (MAO).

[000137] Além disso, os aluminoxanos modificados nos quais alguns dos radicais de hidrocarboneto foram substituídos pelos átomos de hidrogênio ou radicais de alcóxi, arilóxi, silóxi ou amida podem também ser usados no lugar dos compostos de aluminoxano da fórmula (III) ou (IV) como composto ativador (C).

[000138] Boranos e boroxinas são particularmente úteis como composto ativador (C), tal como trietilborano, triarilborano ou trimetilboroxina. Particular preferência é dada ao uso de boranos que portam pelo menos dois radicais de arila perfluorados. Mais preferivelmente, um composto selecionado da lista consistindo em trifenilborano, tris(4-fluorofenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano, tris(4-fluorometilfenil)borano, tris(pentafluorofenil) borano, tris(tolil)borano, tris(3,5-dimetilfenil)borano, tris(3,5-difluorofenil)borano ou tris(3,4,5-trifluorofenil)borano é usado, mais preferivelmente o composto ativador é tris(pentafluorofenil)borano. Menção particular é também feita de ácidos borínicos possuindo radicais de arila perfluorados, por exemplo, $(C_6F_5)_2BOH$. Definições mais genéricas de compostos de ácidos de Lewis com base em Bor adequados que podem ser usados como compostos ativadores (C) são dadas em WO05/103096 incorporado até aqui através de referência, tal como referido acima.

[000139] Compostos contendo heterociclos de boro aniônico tal como descrito em WO 9736937 incorporado até aqui através de referência, tal como por exemplo, benzenos de borato de anilino de dimetila ou benzenos de borato de tritila, podem também ser usados adequadamente como compostos ativadores (C). Compostos ativadores iônicos preferidos (C) podem conter boratos portando pelo

menos dois radicais de arila perfluorados. Preferência particular é dada ao tetraquis(pentafluorofenil)borato de anilino de N,N-dimetila e em particular tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilciclohexilamônio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilbenzilamônio ou tetraquispentafluorofenilborato de tritila. É também possível para dois ou mais ânions de borato serem ligados um ao outro, como no diânion $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$, ou o ânion de borato pode ser ligado por meio de uma ponte a um grupo funcional adequado na superfície de suporte. Compostos ativadores adequados adicionais (C) são listados em WO 00/31090, aqui incorporada através de referência.

[000140] Compostos ativadores especialmente preferidos adicionais (C) de preferência incluem compostos de boroalumínio tais como di[bis(pentafluorofenilboroxi)]metilalano. Exemplos de tais compostos de boro-alumínio são aqueles descritos em WO 99/06414 incorporado até aqui através de referência. É também possível usar misturas de todos os compostos ativadores acima mencionados (C). As misturas preferidas compreendem aluminoxanos, em particular metilaluminoxano, e um composto iônico, em particular um contendo o ânion de tetraquis(pentafluorofenil)borato, e/ou um ácido de Lewis não carregado forte, em particular tris(pentafluoro-fenil) borano ou uma boroxina.

[000141] O sistema catalisador pode também compreender, como componente adicional (K), um composto de metal tal como definido tanto por meio da fórmula genérica, seu modo e estequiometria de uso e exemplos específicos em WO 05/103096, incorporado até aqui através de referência. O composto de metal (K) pode também ser reagido em qualquer ordem com os catalisadores (A) e (B) e opcionalmente com o composto ativador (C) e o suporte (D).

[000142] Uma outra possibilidade é usar um composto ativador (C)

que pode simultaneamente ser empregado como suporte (D). Tais sistemas são obtidos, por exemplo, de um óxido inorgânico tratado com alcóxido de zircônio e subsequente cloração, por exemplo, por meio de carbono tetracloreto. A preparação de tais sistemas é descrita, por exemplo, em WO 01/41920.

[000143] As combinações das modalidades preferidas de (C) com as modalidades preferidas do metalloceno (A) e/ou do complexo de metal de transição (B) são particularmente preferidas. Como ativador de junção (C) para o componente catalisador (A) e (B), preferência é dada ao uso de um aluminoxano. Preferência é também dada à combinação de compostos tipo sal do cátion da fórmula geral (XIII), em particular tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilínio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilciclo-hexilamônio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilbenzilamônio ou tetraquispentafluorofenilborato de tritila, como ativador (C) para zirconocenos (A), em particular em combinação com um aluminoxano como ativador (C) para o complexo de ferro (B).

[000144] Para permitir o metalloceno (A) e o ferro ou outro complexo de metal de transição (B) ser usado nos processos de polimerização na fase de gás ou em suspensão, é frequentemente vantajoso usar os complexos na forma de um sólido, isto é, para eles serem aplicados a um suporte sólido (D). Além disso, os complexos suportados possuem uma alta produtividade. O metalloceno (A) e/ou o complexo de ferro (B) pode por esse motivo também opcionalmente ser imobilizado em um suporte orgânico ou inorgânico (D) e ser usado na forma suportada na polimerização. Isto permite, por exemplo, os depósitos no reator serem evitados e a morfologia do polímero ser controlada. Como materiais de suporte, preferência é dada ao uso de sílica-gel, cloreto de magnésio, óxido de alumínio, materiais mesoporosos, aluminossilicatos, hidrotalcitas e polímeros orgânicos tais como polietileno, polipropileno,

poliestireno, politetrafluoroetileno ou polímeros portando grupos funcionais polares, por exemplo, copolímeros de eteno e ésteres acrílicos, acroleína ou acetato de vinila.

[000145] Preferência particular é dada a um sistema catalisador compreendendo pelo menos um complexo de metal de transição (A), pelo menos um complexo de ferro (B), pelo menos um composto ativador (C) e pelo menos um componente de suporte (D), que pode ser um sólido orgânico ou inorgânico, de preferência poroso. (A) e (B) são até mais preferivelmente aplicados a um suporte comum ou de junção a fim de assegurar uma proximidade espacial relativamente próxima dos diferentes centros catalisadores e desta forma assegurar boa mistura dos diferentes polímeros formados.

[000146] Metaloceno (A), ferro ou outro complexo de metal de transição (B) e o composto ativador (C) podem ser imobilizados independentemente um do outro, por exemplo, em sucessão ou simultaneamente. Desta forma, o componente de suporte (D) pode primeiramente ser posto em contato com o composto ativador ou compostos (C) ou o componente de suporte (D) pode primeiramente ser posto em contato com o complexo de metal de transição (A) e/ou o complexo (B). A pré-ativação do complexo de metal de transição (A) por meio de um ou mais compostos ativadores (C) antes de mistura com o suporte (D) é também possível. O componente de ferro pode, por exemplo, ser reagido simultaneamente com o complexo de metal de transição com o composto ativador (C), ou pode ser pré-ativado separadamente por meio do segundo. O complexo pré-ativado (B) pode ser aplicado ao suporte antes ou depois do complexo pré-ativado de metaloceno (A). Em uma modalidade possível, o complexo (A) e/ou o complexo (B) pode também ser preparado na presença do material de suporte. Um método adicional de imobilização é a pré-polimerização do sistema catalisador com ou sem aplicação anterior a um suporte.

[000147] A imobilização é geralmente realizada em um solvente inerte que pode ser removido por filtração ou evaporação depois da imobilização. Depois das etapas de processo individual, o sólido pode ser lavado com solventes adequadamente inertes tais como hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos e secos. No entanto, o uso do catalisador suportado ainda úmido é também possível.

[000148] Em um método preferido de preparo do catalisador suportado, pelo menos um complexo (B) é posto em contato com um composto ativado (C) e subsequentemente misturado com o material de suporte desidratado ou passivado (D). O complexo de metalloceno (A) é também posto em contato com pelo menos um composto ativador (C) em um solvente adequado, de preferência produzindo um produto de reação solúvel, um aduzido ou uma mistura. A preparação obtida deste modo é então misturada com o, por exemplo, complexo de ferro imobilizado (B), que é usado diretamente ou depois que o solvente foi separado, e o solvente é completamente ou parcialmente removido. O sistema catalisador suportado resultante é de preferência seco para assegurar que todo ou a maior parte do solvente é removido dos poros do material de suporte. O catalisador suportado é de preferência obtido como um pó de fluxo livre. Exemplos da implementação industrial do processo acima são descritos em WO 96/00243, WO 98/40419 ou WO 00/05277. Uma modalidade preferida adicional compreende primeiramente produção do composto ativador (C) no componente de suporte (D) e subsequentemente colocação deste composto suportado em contato com o complexo de metal de transição (A) e o ferro ou outro complexo de metal de transição (B).

[000149] Os materiais de suporte usados de preferência possuem uma área de superfície específica na faixa de 10 a 1.000 m²/g, um volume de poro na faixa de 0,1 a 5 ml/g e um tamanho de partícula médio de 1 a 500 µm. Preferência é dada aos suportes possuindo uma

área de superfície específica na faixa de 50 a 700 m²/g, um volume de poro na faixa de 0,4 a 3,5 ml/g e um tamanho de partícula médio na faixa de 5 a 350 µm. Preferência particular é dada aos suportes possuindo uma área de superfície específica na faixa de 200 a 550 m²/g, um volume de poro na faixa de 0,5 a 3,0 ml/g e um tamanho de partícula médio de 10 a 150 µm.

[000150] O complexo de metaloceno (A) é de preferência aplicado em uma tal quantidade que a concentração do metal de transição do complexo de metal de transição (A) no sistema catalisador acabado é de 1 a 200 µmols, de preferência de 5 a 100 µmols e particularmente de preferência de 10 a 70 µmols, por g de suporte (D). O, por exemplo, complexo de ferro (B) é de preferência aplicado em uma tal quantidade que a concentração de ferro do complexo de ferro (B) no sistema catalisador acabado é de 1 a 200 µmols, de preferência de 5 a 100 µmols e particularmente de preferência de 10 a 70 µmols, por g de suporte (D).

[000151] O suporte inorgânico pode ser submetido a um tratamento térmico, por exemplo, para remover água adsorvida. Um tal tratamento de secagem é geralmente realizado em temperaturas na faixa de 50 a 1.000°C, de preferência de 100 a 600°C, com secagem em de 100 a 200°C de preferência sendo realizado sob pressão reduzida e/ou sob uma manta de gás inerte (por exemplo, nitrogênio), ou o suporte inorgânico pode ser calcinado em temperaturas de 200 a 1.000°C para produzir a estrutura desejada do sólido e/ou estabelecer a concentração de OH desejada na superfície. O suporte pode também ser tratado quimicamente usando dessecantes habituais tais como metal alquilas de preferência alquilas de alumínio, clorosilanos ou SiCl₄, ou até metilaluminoxano. Métodos de tratamento apropriados são descritos, por exemplo, em WO 00/31090.

[000152] O material de suporte inorgânico pode também ser

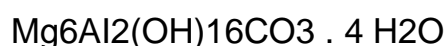
quimicamente modificado. Por exemplo, tratamento de sílica-gel com NH_4SiF_6 ou outros agentes de fluoração resulta em fluoração da superfície de sílica-gel, ou tratamento de sílicas-géis com silanos contendo grupos contendo nitrogênio, flúor ou enxofre resulta em superfícies de sílica-gel correspondentemente modificadas.

[000153] Materiais de suporte orgânicos tais como pós poliolefina de finamente divididos (por exemplo, polietileno, polipropileno ou poliestireno) podem também ser usados e são de preferência também livrados de adesão de umidade, resíduos de solvente ou outras impurezas por purificação apropriada e operações de secagem antes do uso. É também possível usar suportes de polímero funcionalizados, por exemplo, aqueles com base em poliestireno, polietileno, polipropileno ou polibutileno, por meio de cujos grupos funcionais, por exemplo, grupos de amônio ou hidróxi, pelo menos um dos componentes catalisadores pode ser imobilizado. É também possível usar combinações de polímero.

[000154] Óxidos inorgânicos adequados como componente de suporte (D) podem ser encontrados entre os óxidos de elementos dos grupos 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 e 16 da Tabela Periódica dos Elementos. Exemplos de óxidos preferidos como suportes incluem silicões, dióxido, óxido de alumínio e óxidos misturados dos elementos cálcio, alumínio, silício, magnésio ou titânio e também misturas de óxido correspondentes. Outros óxidos inorgânicos que podem ser usados sozinhos ou em combinação com os suportes oxídicos preferidos acima mencionados são, por exemplo, MgO , CaO , AlPO_4 , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 ou misturas dos mesmos.

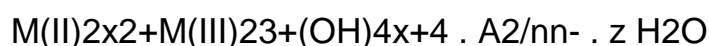
[000155] Materiais de suporte inorgânicos preferidos adicionais são haletos inorgânicos tais como MgCl_2 ou carbonatos tais como Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , sulfatos tais como Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, BaSO_4 , nitratos tais como KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

[000156] Tal como materiais de suporte sólido (D) para catalisadores para polimerização de olefina, preferência é dada ao uso de sílicas-géis uma vez que as partículas cujo tamanho e estrutura as tornam adequadas como suportes para polimerização de olefina podem ser produzidas deste material. Os sílicas-géis secos por spray, que são aglomerados esféricos de partículas granulares relativamente pequenas, isto é, partículas primárias, foram constatados serem particularmente úteis. Os sílicas-géis podem ser secos e/ou calcinados antes do uso. Suportes preferidos adicionais (D) são hidrotalcitas e hidrotalcitas calcinadas. Em mineralogia, a hidrotalcita é um mineral natural possuindo a fórmula ideal



[000157] cuja estrutura é derivada daquela de brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A brucita cristaliza-se em uma estrutura de folha com os íons de metal em poços octa-hédricas entre duas camadas de íons de hidroxila empacotados juntos, com apenas cada segunda camada dos poços octa-hédricas sendo ocupadas. Na hidrotalcita, alguns íons de magnésio são substituídos por íons de alumínio, como um resultado de que o pacote de camadas ganha uma carga positiva. Isto é equilibrado pelos ânions que estão localizados juntos com água de cristalização nas camadas entre.

[000158] Tais estruturas de folha são encontradas não apenas em hidróxidos de magnésio-alumínio, mas geralmente em hidróxidos de metal misturados da fórmula geral



[000159] que possui uma estrutura de folha e em que M(II) é um metal divalente tal como Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ca e/ou Fe e M(III) é um metal trivalente tal como Al, Fe, Co, Mn, La, Ce e/ou Cr, x é um número de 0,5 a 10 em etapas de 0,5, A é um ânion intersticial e n é a carga no ânion intersticial que pode ser de 1 a 8, geralmente de 1 a 4, e z é um

número inteiro de 1 a 6, em particular de 2 a 4. Possíveis ânions intersticiais são ânions orgânicos tais como ânions de alcóxido, sulfatos de éter de alquila, sulfatos de éter de arila ou sulfatos de éter de glicol, ânions inorgânicos tais como, em particular, carbonato, hidrogenocarbonato, nitrato, cloreto, sulfato ou $B(OH)_4^-$ ou ânions de polioxometal tais como $Mo_7O_{24}^{6-}$ ou $V_{10}O_{28}^{6-}$. No entanto, uma mistura de uma pluralidade de tais ânions é também possível.

[000160] Por conseguinte, todos os tais hidróxidos de metal misturados possuindo uma estrutura de folha deveriam ser considerados como hidrotalcitas para os propósitos da presente invenção.

[000161] Hidrotalcitas calcinadas são preparadas de hidrotalcitas por calcinação, isto é, aquecimento, por meio do que, entre outros, o teor do grupo hidróxido desejado pode ser estabelecido. Além disso, a estrutura de cristal também muda. A preparação das hidrotalcitas calcinadas usadas de acordo com a invenção é geralmente realizada em temperaturas acima de $180^\circ C$. Preferência é dada à calcinação durante um período de 3 a 24 horas em temperaturas de $250^\circ C$ a $1.000^\circ C$, em particular de $400^\circ C$ a $700^\circ C$. É possível para o ar ou gás inerte ser passado sobre o sólido ou para um vácuo ser aplicado ao mesmo tempo. Em aquecimento, as hidrotalcitas naturais ou sintéticas primeiramente desprendem-se da água, isto é, secagem ocorre. Em aquecimento adicional, a calcinação atual, os hidróxidos de metal são convertidos nos óxidos de metal por eliminação de grupos hidroxila e ânions intersticiais; grupos OH ou ânions intersticiais tais como carbonato pode também ainda estar presentes nas hidrotalcitas calcinadas. Uma medida disto é a perda na ignição. Esta é a perda de peso experimentada por uma amostra que é aquecida em duas etapas primeiramente durante 30 minutos em $200^\circ C$ em um forno de secagem e então durante 1 hora em $950^\circ C$ em uma fornalha coberta.

[000162] As hidrotalcitas calcinadas usadas como componente (D) são desta forma óxidos mistos dos metais divalentes e trivalentes M(II) e M(III), com a relação molar de M(II) para M(III) geralmente sendo na faixa de 0,5 a 10, de preferência de 0,75 a 8 e em particular de 1 a 4. Além disso, quantidades normais de impurezas, por exemplo, Si, Fe, Na, Ca ou Ti e também cloretos e sulfatos, podem também estar presentes. Hidrotalcitas calcinadas preferidas (D) são óxidos mistos em que M(II) é magnésio e M(III) é alumínio. Tais óxidos mistos de alumínio-magnésio são obteníveis de Condea Chemie GmbH (atualmente Sasol Chemie), Hamburg sob o nome comercial Puralox Mg. Preferência é também dada às hidrotalcitas calcinadas em que a transformação estrutural está completa ou virtualmente completa. A calcinação, isto é, a transformação da estrutura, pode ser confirmada, por exemplo, por meio de padrões de difração de raios X. As hidrotalcitas, hidrotalcitas calcinadas ou sílicas-géis usadas são geralmente usadas como pós finamente divididos possuindo um diâmetro de partícula médio D50 de 5 a 200 μm , e geralmente possuem volumes de poro de 0,1 a 10 cm^3/g e áreas de superfície específicas de 30 a 1.000 m^2/g . O complexo de metaloceno (A) é de preferência aplicado em uma tal quantidade que a concentração do metal de transição do complexo de metal de transição (A) no sistema catalisador acabado é de 1 a 100 μmols por g de suporte (D).

[000163] É também possível para o sistema catalisador primeiramente ser pré-polimerizado com olefina, de preferência C2-C10-1-alquenos e em particular etileno, e o sólido catalisador pré-polimerizado resultante então ser usado na atual polimerização. A relação de massa de sólido catalisador usado na pré-polimerização para um monômero polimerizado sobre ele, está geralmente na faixa de 1:0,1 a 1:1.000, de preferência de 1:1 a 1:200. Além disso, uma pequena quantidade de uma olefina, de preferência uma 1-olefina, por exemplo, vinilciclo-

hexano, estireno ou fenildimetilvinilsilano, como componente modificador, um antiestático ou um composto inerte adequado tal como uma cera ou óleo pode ser adicionado como aditivo durante ou depois da preparação do sistema catalisador. A relação molar de aditivos para a soma de composto de metal de transição (A) e complexo de ferro (B) é geralmente de 1:1.000 a 1.000:1, de preferência de 1:5 a 20:1.

[000164] Para preparar o polietileno da invenção, o etileno é polimerizado tal como descrito acima com olefinas, de preferência 1-alquenos ou 1-olefinas, possuindo de 3 a 20 átomos de carbono, de preferência possuindo de 3 a 10 átomos de carbono. 1-Alquenos preferidos são C3-C10-1-alquenos lineares ou ramificados, em particular 1-alquenos lineares, tais como eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno ou 1-alquenos ramificados tais como 4-metil-1-penteno. Particularmente preferidos são C4-C10-1-alquenos, em particular C6-C10-1-alquenos lineares. É também possível polimerizar misturas de vários 1-alquenos. Preferência é dada a polimerização de pelo menos um 1-alqueno selecionado do grupo consistindo em eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno e 1-deceno. Onde mais do que um comonômero é empregado, de preferência um comonômero é 1-buteno e um segundo comonômero é um C5-C10-alqueno, de preferência é 1-hexeno, 1-penteno ou 4-metil-1-penteno; terpolímeros de etileno-1-buten-C5-C10-1-alqueno são uma modalidade preferida. De preferência a fração de peso de tal comonômero no polietileno é na faixa de 0,1 a 20% em peso, tipicamente cerca de 5 a 15% pelo menos na primeira fração de produto sintetizada pelo catalisador de metal de transição A) e correspondendo à ou uma fração de pico de %LT.

[000165] O processo da invenção para polimerização de etileno com 1-alquenos pode ser realizada usando métodos de polimerização comumente conhecidos industriais em temperaturas na faixa de -60 a

350°C, de preferência de 0 a 200°C e particularmente de preferência de 25 a 150°C, e sob pressões de 0,05 a 400 MPa (0,5 a 4.000 bar), de preferência de 0,1 a 10 MPa (1 a 100 bar) e particularmente de preferência de 0,3 a 4 MPa (3 a 40 bar). A polimerização pode ser realizada de uma maneira conhecida a granel, em suspensão, na fase de gás ou em um meio supercrítico nos reatores habituais usados para a polimerização de olefinas. Ela pode ser realizada em forma de batelada ou de preferência continuamente em um ou mais estágios. Os processos de polimerização de alta pressão em reatores de tubo ou autoclaves, processos de solução, processos de suspensão, processos de fase de gás agitado e processos de leito fluidificado de fase de gás são todos possíveis.

[000166] A polimerização pode ser realizada ou em forma de batelada, por exemplo, em autoclaves de agitação, ou continuamente, por exemplo, em reatores de tubo, de preferência em reatores de alça.

[000167] Entre os processos de polimerização acima mencionados, preferência particular é dada à polimerização de fase de gás, em particular em reatores de leito fluidificado de fase de gás, polimerização de solução e polimerização de suspensão, em particular em reatores de alça e reatores de tanque agitados. A polimerização de fase de gás é geralmente realizada na faixa de 30 a 125°C em pressões de 0,1 a 5 MPa (1 a 50 bar).

[000168] A polimerização de fase de gás pode também ser realizada no modo condensado ou supercondensado, em que parte do gás circulante é resfriada abaixo do ponto de condensação e é recirculado como uma mistura de duas fases ao reator. Além disso, é possível usar um reator de multizona em que as duas zonas de polimerização são ligadas uma a outra e o polímero é passado alternadamente através destas duas zonas várias vezes. As duas zonas podem também possuir diferentes condições de polimerização. Um tal reator é descrito, por

exemplo, em WO 97/04015. Além disso, os reguladores de massa molar, por exemplo hidrogênio, ou aditivos habituais tais como antiestáticos podem também ser usados nas polimerizações. O hidrogênio e a temperatura aumentada geralmente resulta em massa molar média z menor, por meio do que, de acordo com a presente invenção, ela é de preferência apenas o catalisador de complexo de metal de transição de sítio único A) que é responsivo ao hidrogênio e cuja atividade é modulada e modulável por hidrogênio.

[000169] A preparação do polietileno da invenção de preferência em um reator único reduz o consumo de energia, não requer nenhum processo de combinação subsequente e efetua o simples controle das distribuições de peso molecular e das frações de peso molecular dos vários polímeros possíveis. Além disso, boa misturação do polietileno é obtida. De preferência, de acordo com a presente invenção, o polietileno da invenção é idealmente obtido depois de uma etapa de temperamento adicional do produto de reação em pó, por exemplo, por aquecimento lento gradual de 60 a 70°C até 200 a 250°C em um extrusor de duas hélices (por exemplo, um extrusor ZSK 240, Werner & Pfleiderer; máx. de 227 rotações/min., em 8 a 12 t/h, para manutenção de cisalhamento baixo - o bombeamento atual através de uma placa de peneirar em um banho de água é obtido por uma bomba do tipo motor conectada ao extrusor), deste modo fundindo o pó sobre 5 zonas por aquecimento gradual; as zonas subsequentes 6 a 14 são aquecidas por vapor de água em 4,7 MPa (47 bar). Mais preferivelmente, o tratamento de temperamento é realizado em uma temperatura ou faixa de temperatura de pico de 60 a 150°C e de preferência até que as temperaturas de pico no perfil de DSC estejam estáveis e não mude mais.

[000170] Os seguintes exemplos ilustram a invenção sem restrição do escopo da invenção.

Exemplos

[000171] Métodos mais específicos foram descritos ou referenciados no antecedente anteriormente. As amostras de RMN foram colocadas em tubos sob gás inerte e, quando apropriado, fundidas. Os sinais de solvente serviram como padrão interno nos espectros ^1H - e ^{13}C -RMN e sua mudança química foram convertidos nos valores relativos ao TMS.

[000172] As ramificações/1.000 átomos de carbono são determinadas por meio de ^{13}C -RMN, tal como descrito por James. C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989), e são com base no teor total de grupos CH_3 /1.000 átomos de carbono. As cadeias laterais maiores do que CH_3 e ramificações de cadeia lateral de especialmente etila, butila e hexila/1000 átomos de carbono são também determinadas deste modo. O grau de ramificação nas frações de massa de polímero individuais é determinado pelo método de Holtrup (W. Holtrup, Makromol. Chem. 178, 2335 (1977)) acoplado com ^{13}C -RMN. Os espectros de alta temperatura de ^{13}C -RMN do polímero foram adquiridos em um espectrômetro de Bruker DPX-400 operando em 100,61 MHz no modo transformador de Fourier em 120°C . O carbono de pico δ_{C} [C.J. Carman, R.A. Harrington e CE. Wilkes, Macromolecules, 10, 3, 536 (1977)] foi usado como referência interna em 29,9 ppm. As amostras foram dissolvidas em 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 em 120°C com uma concentração de 8% p/v. Cada espectro foi adquirido com um pulso de 90° , 15 segundos de demora entre os pulsos e CPD (WALTZ 16) para remover acoplamento de ^1H - ^{13}C . Cerca de 1.500 a 2.000 transitórios foram armazenados em 32K pontos de dados usando uma janela espectral de 6.000 ou 9.000 Hz. As designações dos espectros foram feitas referindo-se a Kakugo [M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma e T. Miyatake, Macromolecules, 15, 4, 1150, (1982)] e J.C. Randal, Macromol. Chem Phys., C29, 201 (1989).

[000173] As entalpias de fusão dos polímeros (ΔH_f) foram medidas por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) em um DSC de fluxo

de calor (TA-Instruments Q2000), de acordo com o método padrão (ISO 11357-3 (1999)). O suporte da amostra, um tacho de alumínio, é carregado com 5 a 6 mg do espécime e selado. A amostra é então aquecida da temperatura ambiente até 200°C com uma taxa de aquecimento de 20 K/min (primeiro aquecimento). Depois de um tempo de manutenção de 5 minutos em 200°C, que permite fusão completa das cristalinas, a amostra é resfriada a -10°C com uma taxa de resfriamento de 20 K/min e mantida aí durante 2 minutos. Finalmente a amostra é aquecida de -10°C a 200°C com uma taxa de aquecimento de 20 K/min (segundo aquecimento). Depois da construção de uma linha de base, a área sob o pico do segundo ciclo de aquecimento é medida e a entalpia de fusão (ΔH_f) em J/g é calculada de acordo com o ISO correspondente (11357-3 (1999)).

[000174] As medições de Crystaf® foram realizadas em um instrumento de Polymer Char, P.O. Box 176, E-46980 Paterna, Espanha, usando 1,2-diclorobenzeno como solvente e os dados foram processados usando o software associado. A curva de temperatura-tempo de Crystaf® notavelmente permite frações de pico individual quantitativas quando integrada. A curva de Crystaf® diferencial mostra a modalidade da distribuição de ramificação de cadeia curta. É também possível, mas não trabalharam aqui, converter as curvas de Crystaf® obtidas em grupos CH₃ por 1.000 átomos de carbono, pelo uso das curvas de calibração adequadas dependendo do tipo de comonômero empregado.

[000175] A densidade [g/cm³] foi determinada de acordo com ISO 1183. O teor do grupo vinila é determinado por meio de IR de acordo com ASTM D 6248-98. Também, separadamente, foi medido aquela dos grupos vinilideno. O impacto de queda de dardo de uma película foi determinado por ASTM D 1709:2005 Method A on films, as películas sopradas tal como descrito, possuindo uma espessura de película de 25

µm. O coeficiente de fricção, ou coeficiente de fricção corrigida, foi medido de acordo com DIN 53375 A (1986).

[000176] A nebulosidade foi determinada por ASTM D 1003-00 em um Dispositivo BYK Gardener Haze Guard Plus em pelo menos 5 pedaços de película 10x10 cm. A claridade da película foi determinado acc. a ASTM D 1746 - 03 em um Dispositivo BYK Gardener Haze Guard Plus, calibrado com célula de calibração 77,5, em pelo menos 5 pedaços de película 10x10 cm. O brilho em diferentes ângulos foi determinado acc. a ASTM D 2457 -03 em um medidor de brilho com uma placa de vácuo para fixação da película, em pelo menos 5 pedaços de película.

[000177] A determinação das distribuições de massa molar e os M_n , M_w , M_z e M_w/M_n médios derivados desta foram realizados através de cromatografia de permeação de gel de alta temperatura usando um método descrito em DIN 55672-1:1995-02 emitido em fevereiro de 1995. As variações de acordo com o padrão de DIN mencionado são como segue: Solvente 1,2,4-triclorobenzeno (TCB), temperatura de aparelho e soluções 135°C e como detector de concentração um detector de infravermelho de IR-4 PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, Espanha), adequado para uso com TCB. Para detalhes adicionais do método, vide descrição de método apresentada em mais detalhe também acima no texto; a aplicação do método de calibração universal com base nas constantes de Mark-Houwink dadas pode adicionalmente ser satisfatoriamente e compreensivelmente inferida em detalhe do ASTM-6474-99, junto com explicação adicional no uso de um PE padrão interno adicional para reforço de uma dada amostra durante os ciclos de cromatografia, depois da calibração.

[000178] A medição de viscosidade dinâmica é realizada para determinação de armazenagem (G') e módulo de perda (G'') junto com a viscosidade complexa^{*}. A medição é feita por deformação dinâmica (senoidal) da mistura de polímero em um reômetro de placa e cone tal

como Reômetro dinâmico Rheometrics RDA II ou reômetro de placa dupla similar tal como Anton-Paar MCR 300 (Anton Paar GmbH, Graz/Austria). Para as medições dadas abaixo, o modelo de reômetro Anton-Paar foi usado: Primeiramente, a amostra (em forma de granulado ou pó) é preparada para a medição como segue: 2,2 g do material são pesados e usados para encher uma placa de modelagem de 70x40x1mm. A placa é colocada em uma prensa e aquecida até 200 °C, durante 1min sob uma pressão de 2 a 3 MPa (20 a 30 bar). Depois que a temperatura de 200 °C foi alcançada, a amostra é prensada em 10 MPa (100 bar) durante 4min. Depois do término do tempo de prensa, o material é resfriado a temperatura ambiente e as placas são removidas da fôrma. Um teste de controle de qualidade visual é desempenhado nas placas prensadas, quanto a possíveis fissuras, impurezas ou falta de homogeneidade. Os discos de polímero de 25 mm de diâmetro e 0,8 a 1 mm de espessura são cortados da forma prensada e introduzidos no reômetro para a medição de análise mecânica dinâmica (ou varredura de frequência).

[000179] A medição dos módulos elásticos (G'), viscosos (G'') e da viscosidade complexa como uma função de frequência é desempenhada em um reômetro rotacional controlado por tensão Anton Paar MCR300. O dispositivo é equipado com uma geometria de placa-placa, isto é, dois discos paralelos de 24,975 mm de raio cada um com um espaço vazio de padrão 1.000 mm entre eles. Por este espaço vazio, ~0,5ml de amostra é carregado e aquecido na temperatura de medição (padrão para PE: $T = 190^{\circ}\text{C}$). A amostra fundida é mantida na temperatura de teste durante 5 min para obter uma fusão homogênea. Depois disso, a varredura de frequência começa pelo instrumento tomando pontos entre 0,01 e 628 rad/s logaritmicamente.

[000180] Uma deformação periódica na faixa linear com uma amplitude de tensão de 0,05 (ou 5%) é aplicada. A frequência é variada,

partindo de 628,3 rad/s (ou ~100 Hz) a 8,55 rad/s e para o regime de frequência muito baixo continuando de 4,631 rad/s a 0,01 rad/s (ou 0,00159 Hz) com uma taxa aumentada de amostragem, tal como em que mais pontos são tomados para a faixa de frequência baixa. A amplitude de tensão de cisalhamento resultante e a fase lag da aplicada deformação são adquiridas e usadas para calcular os módulos e a viscosidade complexa, como uma função de frequência. Os pontos são escolhidos da faixa de frequência logaritmicamente descendendo de altas frequências a baixas e o resultado em cada ponto de frequência é apresentado depois que pelo menos 2 a 3 oscilações com um valor medido estável são adquiridas.

[000181] Abreviações na tabela abaixo:

Cat.	Catalisador
T(poli)	Temperatura de polimerização
Mw	Massa molar de média de peso
Mn	Massa molar de média de número
Mz	massa molar média z
Mc	peso crítico de emaranhamento
Densidade	Densidade de polímero
Prod.	Produtividade do catalisador em g de polímero obtido por g de catalisador usado por hora
CH3 total	é a quantidade de grupos CH3 por 1.000C incluindo grupos terminais
LT%	fração de peso de temperatura baixa tal como determinado de CRYSTAF®, determinado da curva integral como a fração em T < 80°C (veja figura 4).
HT%	fração de peso de temperatura alta tal como determinado de CRYSTAF®, determinado da curva integral como a fração em T > 80°C (veja figura 4).

Preparação dos componentes individuais do sistema catalisador

[000182] Dicloreto de bis(1-n-butil-3-metil-ciclopentadienil)zircônio é comercialmente disponível de Chemtura Corporation.

[000183] 2,6-Bis[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]piridina foi preparada como no exemplo 1 de WO 98/27124 e reagida de uma maneira análoga com cloreto de ferro(II) para produzir dicloreto de ferro(II) de 2,6-bis[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]piridina, tal como também descrito em WO 98/27124.

Preparação de sistema catalisador misto em polimerização de grânulos de suporte sólido & de pequena escala:

a) Pré-tratamento de suporte

[000184] Sylopol XPO-2326 A, um sílica-gel seco por spray de Grace, foi calcinado em 600°C durante 6 horas.

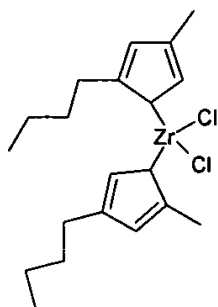
b) Preparação dos sistemas catalisadores mistos & polimerização em batelada:

- b.1 Catalisador Misto 1

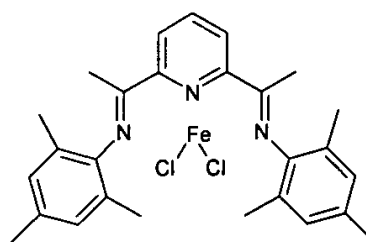
[000185] 2.608 mg do complexo 1 e 211mg do complexo 2 foram dissolvidos em 122 ml de MAO.

[000186] Esta solução foi adicionada aos 100,6g do suporte de XPO2326 acima (carga: 60:4 $\mu\text{mol/g}$) em 0°C.

[000187] Mais tarde a solução catalítica foi lentamente aquecida em TA agitada durante duas horas. 196 g de catalisador foram obtidos. O pó tinha cor marfim. A carga do complexo 1 é 60 micromol/g, aquela do complexo 2 é 4 micromol/g e a relação de Al/(complexo 1 + complexo 2) é 90:1 de mol:mol.



Complexo 1



Complexo 2

Polimerizações em uma autoclave de 1,7 l :

[000188] Uma Steelautoclave de 1,7 l foi enchida sob Argônio em 70°C com 100g de pó de PE (que foi anteriormente seco em 80°C durante 8 horas em vácuo e armazenado sob atmosfera de Argônio) possuindo um tamanho de partícula de > 1 mm. 125mg de Triisobutilalumínio (TiBAI em heptano 50 mg/ml), 2 ml de heptano assim como 50 mg de Costelan AS 100 (Costelan em heptano 50mg/ml) foram adicionados. Depois de 5 minutos de agitação, catalisador foi adicionado e a unidade de dosagem de catalisador foi enxaguada com 2 ml de heptano. Primeiro a pressão foi aumentada até 1 MPa (10 bar) em 70°C com nitrogênio, então uma pressão de 2 MPa (20 bar) foi ajustada com alimentação de etileno e hexeno em relação constante a etileno 0,1 ml/g. A pressão de 2 MPa(20 bar) em 70°C foi mantida constante durante 1 hora por meio de adição de etileno e hexeno adicional, alimentação em relação constante a etileno 0,1 ml/g, durante a polimerização. Depois de uma hora, a pressão foi liberada. O polímero foi removido da autoclave e peneirado a fim de remover o leito de polímero.

Ciclo de Poli	Cat.	Cat. [mg]	hexeno [ml]	Produção de polímero de PE [g]	Prod. [g/g]	IV [dl/g]	IR: vinila [1/1.000C]	Grupo IR: Hexeno [%]
1	1	168	18	155	923	3,06	0,2	4,8

- b.2 Catalisador Misto 2

[000189] 2.620 mg do complexo de metalloceno 1 e 265 mg do complexo 2 foram dissolvidos em 138 ml de MAO.

[000190] Esta solução foi adicionada a 101 g do suporte de XPO2326 acima (carga: 60:5 µmol/g) em 0°C.

[000191] Mais tarde, a solução catalítica foi lentamente aquecida até TA agitada durante duas horas.

[000192] 196 g de catalisador foram obtidos. O pó tinha cor marfim. A carga do complexo 1 é 60 micromol/g, aquela do complexo 2 é 4

micromol/g e a relação de Al/(complexo 1 + complexo 2) é 90:1 de mol:mol.

Polimerizações em uma autoclave de 1,7l:

[000193] Uma Steelautoclave de 1,7l foi enchida sob Argônio em 70°C com 100g de pó de PE (que foi anteriormente secada em 80°C durante 8 horas em vácuo e armazenada sob atmosfera de Argônio) possuindo um tamanho de partícula de > 1 mm. 125mg de Triisobutilalumínio (TiBAI em heptano 50 mg/ml), 2 ml de heptano assim como 50 mg de Costelan AS 100 (Costelan em heptano 50mg/ml) foram adicionados. Depois de 5 minutos de agitação, o catalisador foi adicionado e a unidade de dosagem de catalisador foi enxaguada com 2 ml de heptano. Primeiro a pressão foi aumentada até 1 MPa (10 bar) em 70°C com nitrogênio, então uma pressão de 2 MPa (20 bar) foi ajustada com alimentação de etileno e hexeno em relação constante a etileno em 0,1 ml/g. A pressão de 2 MPa(20 bar) em 70°C foi mantida constante durante 1 hora por meio de adição de etileno e hexeno adicional, alimentação em relação constante a etileno 0,1 ml/g, durante a polimerização. Depois de uma hora, a pressão foi liberada. O polímero foi removido da autoclave e peneirado a fim de remover o leite de polímero.

Ciclo de Poli	Cat.	Cat. [mg]	hexeno [ml]	Produção de polímero de PE [g]	Prod. [g/g]	IV [dl/g]	IR: Grupo vinila [1/1.000C]	IR: Hexeno [%]
2	2	126	36	298	2365	2,9	0,16	4,3

- b.3 Catalisador Misto 3

[000194] 398,9 mg do Complexo 1 (1,6 mg de tolueno em solução a 25 % em peso) foram enchidos sob atmosfera de N₂ em frasco de vidro, então 29,8 mg do Complexo 2 foram adicionados e ambos os complexos foram dissolvidos em 17,5 ml de MAO.

[000195] Esta solução foi adicionada a 101 g do suporte de XPO2326 acima (carga: 65:4 de μ mol/g em 0°C.

[000196] Mais tarde, a solução catalítica foi lentamente aquecida até TA agitada durante duas horas.

[000197] 29,5 g de catalisador foram obtidos. O pó tinha cor marfim. A carga do complexo 1 é 65 micromol/g, aquela do complexo 2 é 4 micromol/g e a relação de Al/(complexo 1 + complexo 2) é 85:1 de mol:mol.

Polimerizações em uma autoclave de fase de gás de 1,7l:

[000198] Uma Steelautoclave de 1,7l foi enchida sob Argônio em 70°C com 100g pó de PE (que foram anteriormente secos em 80°C durante 8 horas em vácuo e armazenados sob atmosfera de Argônio) possuindo um tamanho de partícula de > 1mm. 200mg de Isoprenilalumínio (IPRA em heptano 50mg/ml) assim como 50mg de Costelan AS 100 (Costelan em heptano 50mg/ml) foram adicionados. Depois de 5 minutos de agitação, o catalisador foi adicionado e a unidade de dosagem de catalisador foi enxaguada com 7 ml de heptano. Primeiro a pressão de argônio foi aumentada até 1 MPa (10 bar) em 70°C então uma pressão de 2 MPa (20 bar) foi ajustada com alimentação de etileno e hexeno em relação constante a etileno 0,1 ml/g. A pressão de 2 MPa (20 bar) em 70°C foi mantida constante durante 1 hora por meio de adição de etileno e hexeno adicional, alimentação em relação constante a etileno 0,1 ml/g, durante a polimerização. Depois de uma hora, a pressão foi liberada. O polímero foi removido da autoclave e peneirado a fim de remover o leito de polímero.

Ciclo de Poli	Cat.	Cat. [mg]	hexeno [ml]	Produção de polímero de PE [g]	Prod. [g/g]	IV [dl/g]	IR: Grupo vinila [1/1.000C]	IR: Hexeno [%]
3	3	148	22	191	1291	2,8	0,12	4,0

[000199] Todos os três polímeros b.1, b.2, b.3 produzidos pelas três bateladas de catalisador misto podem ser demonstrados serem bimodais na distribuição de comonômero por meio de DSC.

Polimerização de fase de gás de escala piloto

[000200] Os polímeros foram produzidos em reator de fase de gás único, os catalisadores Mistos 1 e 2 descritos acima foram usados para os testes A) e B) respectivamente. O comonômero usado é 1-hexeno. Nitrogênio/Propano foram usados como gás inerte para ambos os testes. O hidrogênio foi usado como um regulador de massa molar.

A) Catalisador 1. foi conduzido em um diâmetro de reator de leito fluidificado de fase de gás contínuo de 508mm para ciclo estável. O produto, Amostra 1 rotulada, foi produzido. O rendimento de catalisador foi > 5 Kg/g (kg de polímero por g de catalisador). As cinzas foram cerca de 0,008 g/100g.

B) Catalisador 2 foi conduzido em diâmetro e reator de leito fluidificado de fase de gás contínuo de 219 mm para ciclo estável de leito fluidificado de fase de gás contínuo. O produto, Amostra 2 rotulada, foi produzido. O rendimento de catalisador foi >5 Kg/g (kg de polímero por g de catalisador). As cinzas foram cerca de 0,009 g/100g.

Os parâmetros de processo são relatados abaixo:

Ciclo	A	B
Amostra	1	2
T [°C]	85	85
P [MPa (bar)]	2,4 (24)	2,4 (24)
C ₂ H ₄ [Vol%]	57	64
Inertes [Vol%]	40	35
Propano [Vol%]	35	22
Alimentação de C ₆ /C ₂ [Kg/Kg]	0,11	0,095
Taxa de alimentação de hidrogênio [L/h]	~15	~1,6
Saída do reator [kg/h]	39	5

Granulação e extrusão de película

[000201] As amostras de polímero foram granuladas em um extrusor Kobe LCM50 com combinação em hélice E1H. A produtividade foi 57 kg/h. A posição de entrada do Kobe foi ajustada para possuir 220°C de

temperatura de fusão na frente da entrada. A pressão de sucção da bomba de motor foi mantida em 0,25 MPa (2,5 bar). As rotações do rotor foram mantidas em 500 rpm.#

[000202] -2.000 ppm de Hostanox PAR 24 FF, 1.000 ppm de Irganox 1010 e 1.000 ppm de Zn-Stearat foram adicionados para estabilizar os polietilenos. As propriedades do material são dadas nas Tabelas 1 e 2. A Tabela 2 descreve o comportamento reológico (redução de cisalhamento) relevant ao comportamento de processamento.

Sopragem de Película

[000203] O polímero foi extrusado em películas por extrusão de película soprada em uma linha de película Alpine HS 50S (Hosokawa Alpine AG, Augsburg/Alemanha).

[000204] O diâmetro da matriz anular era 120 mm com uma largura de espaço vazio de 2 mm. Uma hélice de barreira com seção de mistura de Carlotte e um diâmetro de 50 mm foram usados em uma velocidade de hélice equivalente a uma potência de 40 kg/h. Um perfil de temperatura de 190°C a 210°C foi usado. O resfriamento foi obtido com refrigerador borda dupla HK300. A relação de sopro estava na ordem de 1:2,5. A altura da linha de congelamento era cerca de 250 mm. As películas com uma espessura de 25 µm foram obtidas. As propriedades ópticas e mecânicas das películas são resumidas na Tabela 3. Nenhum aditivo de fluoroelastômero foi compreendido nas películas fabricadas da composição de polietileno da presente invenção. Em contraste, as películas feitas do material usado para o exemplo comparativo foi rotineiramente combinado com fluoroelastômero (600 a 800 ppm de um fluoroelastômero-PPA como, por exemplo, Dynamar® FX 5920A PPA, de Dyneon GmbH, Kelsterbach/Alemanha).

Propriedades de produtos de polímero

[000205] As propriedades dos materiais desta forma obtidas são tabuladas nas tabelas 1 a 3 sobneath. Tal como um padrão comparativo

(Exemplo comparativo 1), Luflexen® comercialmente disponível 18P FAX m-LLDPE (comercialmente disponível por Basell Polyolefine GmbH, Wesseling, Alemanha); no seguinte, será referido como 18P FAX para curto que é um produto de mLLDPE monomodal vendido pelo requerente do presente pedido e manufaturado em um processo de fase de gás basicamente similar usando unicamente, como um catalisador único, o mesmo catalisador de metaloceno 1 tal como usado acima para preparo do material de polietileno de acordo com a presente invenção.

Tabela 1

[000206] O HDPE em % em peso ou HT em % foi obtido por Crystaf®, da curva integral como a fração em $T > 80^{\circ}\text{C}$ (veja a figura 4).

Amostra	1	2	Ex. comparativo 1
IV [dl/g]	2,01	1,95	2,09
Mw de GPC [g/mol]	117.306	113.220	124.093
Mn de GPC [g/mol]	26.942	32.252	32.027
Mw/Mn de GPC	4,35	3,51	3,87
Mz de GPC [g/mol]	464.421	252.789	258.945
Tm2 de DSC [°C]	121,94	123,04	118,54
2º Pico de DSC [°C]	106	105,5	Nenhum
ligações duplas de vinila IR [1/1000C]	0,27	0,2	0,14
ramificações de butila - C6 IR [% em peso]	7,7	7,4	6,7
2,16 kg de MFR [g/10 min]	1,1	1,1	1,0
5 kg de MFR [g/10 min]	2,9	3,1	2,5
10 kg de MFR [g/10 min]	6,7	7,3	5,7
21,6 kg de MFR [g/10 min]	20,0	21,7	16,1
Densidade [g/cm ³]	0,9186	0,9202	0,9189
(HDPE em % =) HT em % (Crystaf > 80°C)	15,4	20,1	-

Tabela 2

Amostra 1

Frequência [rad/s]	G' [Pa]	G'' [Pa]	Eta* [Pas]	d [°]	G* [Pa]	Eta*/Eta0
0,01	(13.4)	95,8	9590		95,871	1
0,01847	15,6	168	9120	84,7	168,53	0,950991
0,03413	30,1	300	8830	84,3	301,34	0,920751
0,06305	60,4	529	8440	83,5	531,98	0,880083
0,1165	120	931	8060	82,7	938,76	0,840459
0,2152	229	1630	7640	82	1643,1	0,796663
0,3975	450	2850	7250	81	2883	0,755996
0,7344	870	4930	6820	80	5009,8	0,711157
1,357	1700	8500	6390	78,7	8672,9	0,666319
2,507	3390	14500	5940	76,8	14892	0,619395
4,631	6730	24000	5390	74,3	24946	0,562044
8,555	13500	39200	4840	71	41437	0,504692
Frequência [rad/s]	G' [Pa]	G'' [Pa]	Eta* [Pas]	d [°]	G* [Pa]	Eta*/Eta0
15,8	26300	61700	4240	66,9	67037	0,442127
29,2	49200	92700	3590	62	104930	0,374348
53,94	86800	132000	2930	56,7	158120	0,305527
99,65	144000	178000	2300	51,1	228700	0,239833
184,1	223000	226000	1720	45,5	317410	0,179353
340,1	324000	272000	1250	40	423510	0,130344
628,3	452000	312000	874	34,6	549070	0,091137

y

Exemplo comparativo 1

Frequência [rad/s]	G' [Pa]	G'' [Pa]	Eta* [Pas]	d [°]	G* [Pa]	Eta*/Eta0
0,01	0,322	72,1	7210	89,7	72,147	1
0,01847	1,43	134	7250	89,4	133,85	1,00554785
0,03413	0,0677	248	7280	90	248,37	1,00970874
0,06305	3,14	459	7290	89,6	459,42	1,0110957
0,1165	17,9	840	7210	88,8	840,38	1
0,2152	54,3	1550	7200	88	1549,6	0,99861304

0,3975	135	2830	7120	87,3	2831	0,98751734
0,7344	381	5150	7030	85,8	5163,8	0,97503467
1,357	1030	9240	6850	83,7	9297,7	0,95006935
2,507	2600	16300	6590	80,9	16520	0,91400832
4,631	6160	27700	6130	77,5	28408	0,85020804
8,555	14100	45900	5610	73	48032	0,77808599
15,8	29700	72500	4960	67,7	78334	0,68793343
29,2	57800	108000	4200	61,9	122640	0,58252427
53,94	103000	152000	3410	55,8	183690	0,47295423
99,65	170000	200000	2640	49,6	262890	0,36615811
184,1	260000	249000	1960	43,7	360060	0,27184466
340,1	373000	292000	1390	38,1	473680	0,19278779
628,3	510000	327000	965	32,7	606010	0,13384189

[000207] O polímero da invenção pode ser processado sem fluoroelastômeros como auxiliares de processamento, que são em geral necessários para o processamento de m-LLDPE (ex. comparativo 1). Este aspecto é obtido graças ao componente de HDPE (%HT) na combinação.

[000208] A processabilidade melhorada pode ser explicada pelo comportamento reológico do polímero da invenção em comparação ao exemplo comparativo 1, veja a Tabela 2 e a figura correspondente 1 . A figura 1 plota o valor de SHI* para uma batelada do material da presente invenção e para o padrão comparativo (m-LLDPE monomodal sozinho, mesmo catalisador de Zirconoceno tal como usado para a invenção). O produto da invenção mostra uma melhor processabilidade. O SHI* em uma dada frequência rotacional para a viscosidade em frequência=0,01rad é sempre menor do que aquela do polímero comparativo. Isto resulta em vantagens no processamento. Este aspecto não é devido à presença de LCB uma vez que uma curva foi não observada na Plotagem de Van Gulp-Palmen (Trinkel e outros, 2002, supra) mostrada também abaixo na figura 2. As boas propriedades de

processamento são particularmente evidentes do módulo de armazenagem $G'(\omega)$ muito grande para a presente composição de polímero em frequências rotacionais baixas, em particular abaixo de 5 rad/s e até mais abaixo de 1 rad/s na tabela - elas são indicativas das propriedades elásticas do material, o polietileno da presente invenção possuindo uma elasticidade realçada 5x vezes aqui enquanto preservando os excelentes valores de queda de dardo do padrão.

[000209] A figura 3 exhibe transmissões de fotos de microscopia de elétron (TEM) do material de polietileno granulado da invenção tal como usado nos exemplos de trabalho; a resolução aumenta da esquerda para a direita, tal como indicado em cada foto pela barra de graduação no canto esquerdo inferior. A foto esquerda permite a distinção de objetos que estão na faixa de 2 a 3 μm , a foto direita é a resolução mais elevada permitindo a distinção de objetos diferentes por várias dezenas de nm (faixa de ~ 50 nm). Nenhuma textura esferulítica é observada (foto esquerda). Em ampliação elevada, a lamela cristalina é evidente (foto direita). A qualidade de mistura excelente do produto inventivo é evidente.

[000210] A figura 4 mostra o diagrama de Crystaf® da mesma amostra; enquanto a distinção de duas diferentes frações de pico de temperatura alta e baixa é evidente da plotagem de contorno diferencial, a forma do pico pode diferir da análise de DSC devido ao efeito do solvente assim como a temperatura de cristalização. O segundo gráfico (plotagem bola em bastão) é a forma integrada com base na qual as frações de massa das frações de temperatura alta foram calculadas de acordo com a presente invenção; arbitrariamente, a depressão em 80°C estabeleceu delimitar a alta da fração de temperatura baixa. Em consequência, todos os valores numéricos dados para a fração de temperatura alta são calculados da integral da curva de Crystaf para qualquer temperatura $>80^\circ\text{C}$, e vice-versa.

[000211] A Tabela 3 exibe os resultados de teste para testes mecânicos e ópticos desempenhados em uma película soprada produzida da amostra de polietileno 1b em comparação ao material monomodal comparativo.

Tabela 3

Propriedades de película:	1	Ex. Comp. 1 (LF 18P Fax)
Espessura [μm]	25	25
Nebulosidade [%]	11,1	20,5
Brilho 60° [%]	80	52
Coefficiente de fricção μ (conteúdo/conteúdo, acc. To DIN 53375 A (1986), sem dimensão)	0,82	2,05
Número de bloqueio 70°C (conteúdo/conteúdo) [N]	77	70
Impacto de queda de dardo (DDI) [g] ASTM D1709-A	> 1680	> 1680
Esforço à tração em máquina de Quebra/direção transversal [%] ISO 527 R-D	499/524	869/933
máquina de resistência a rasgo Elmendorf/direção transversal [g/Camada] ISO 6383-2	480/760	339/461

[000212] As películas feitas da composição de polietileno de acordo com a presente invenção possuem um coeficiente de fricção de acordo com DIN 53375 de menos do que 1,90, de preferência de menos do que 1,60, mais preferivelmente de menos do que 1,30, mais preferivelmente de menos do que 1,00 e/ou na faixa de 1,00 a 0,30. Notavelmente e de preferência, o material da presente invenção permite obtenção de tais baixos valores numéricos destacados para o coeficiente de fricção das películas produzidas na ausência de fluoroelastômeros. O material de polietileno e/ou as películas produzidas destes são substancialmente livres de agentes redutores de fricção ou anti-bloqueio, notavelmente são livres ou são substancialmente livres de aditivos de fluoroelastômero. Um agente redutor de fricção, de outra forma também chamado auxiliares de processamento de poliolefina (PPA), dentro do conceito da presente invenção quer dizer um aditivo permitindo redução do coeficiente de fricção de uma película soprada. As amostras

comparativas produzidas acima sempre compreenderam tais aditivos para prevenção de fenômenos de fratura de fusão inevitáveis de outro modo que também deteriorariam as propriedades mecânicas e ópticas das amostras comparativas, especialmente em taxas de processamento de película de ≥ 40 kg/h. Esta é uma obtenção destacada, dado que certos corpos reguladores desfavorecem a presença de tais aditivos para pelo menos certos usos alimentícios, de cuidado pessoal/cosméticos e farmacêuticos. Também há desenvolvimento de debate público e concernem especialmente para aparelhos alimentícios.

[000213] Novamente, um outro benefício adicionado do polietileno da presente invenção possuindo propriedades de processamento drasticamente melhoradas enquanto retendo uma resistência a impacto mecânico superior é que enquanto os aditivos de fluoroelastômero são compatíveis com a maior parte dos outros tipos de aditivos de poliolefina, certos materiais tais como pigmentos ou agentes anti-bloqueio foram conhecidos negativamente interferir com o aditivo de processamento fluorocarbono-elastômero no polímero (Rudin e outros, 1985, J. Plast. Film Sheet I (3): 189, Fluorocarbon Elastomer Processing Aid in Film Extrusion of LLDPEs; B. Johnson e J. Kunde, SPE ANTEC 88 Conference Proceedings XXXIV :1425 (1988), The Influence of Polyolefin Additives on the Performance of Fluorocarbon Elastomer Process Aids). Em consequência, a melhora do comportamento de processamento do material sem possuir uma necessidade por aditivos de fluoroelastômero permite livremente a escolha dos outros aditivos necessários sem comprometimento.

REIVINDICAÇÕES

1. Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) compreendendo pelo menos um comonômero de C₃-C₂₀-olefina;

caracterizado pelo fato de que apresenta uma densidade de 0,90 a 0,935 g/cm³, um índice de diminuição da viscosidade sob cisalhamento normalizado $SHI^*(0,1 \text{ rad/s})$ inferior a 0,95 com $SHI^*(\omega) = \eta^*(\omega)/\eta_0$;

na qual

η^* é a viscosidade complexa a 190°C determinável na deformação dinâmica de uma mistura de polímeros,

η_0 é a viscosidade de cisalhamento zero a 190°C determinada por meio da regra empírica de Cox-Merz, e

ω é qualquer ângulo dado em radianos,

uma distribuição de massa molecular de 3 a 5, e um valor de impacto de queda de dardo, medido por ASTM D 1709:2005, método A, em filmes de 25 µm soprados, de pelo menos 1200 g;

em que o referido polietileno é ainda pelo menos bimodal na distribuição de comonômeros, e compreende uma fração de peso de pico de alta temperatura (%HT) e uma fração de peso de pico de baixa temperatura (%LT) conforme analisado por CRYSTAF®;

em que a fração % HT apresenta pico em uma temperatura de fusão cristalina de 120 a 124,5 °C em DSC, e

em que a fração %LT apresenta pico em uma temperatura de fusão cristalina de 101 a 107 °C em DSC.

2. Polietileno (LLDPE) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fração %HT apresenta uma densidade de pelo menos 0,94 g/cm³.

3. Polietileno (LLDPE) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fração %LT é um LLDPE apresentando uma densidade de 0,91 a 0,93 g/cm³ ou é uma fração de VLDPE

apresentando uma densidade de 0,88 a 0,91 g/cm³.

4. Polietileno (LLDPE) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que apresenta um peso molecular médio ponderado Mw de 50.000 até 500.000 g/mol e/ou um Mz/Mw maior do que 1,5.

5. Polietileno (LLDPE) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que apresenta uma curva de distribuição de peso molecular substancialmente monomodal, conforme determinado por GPC.

Fig.1

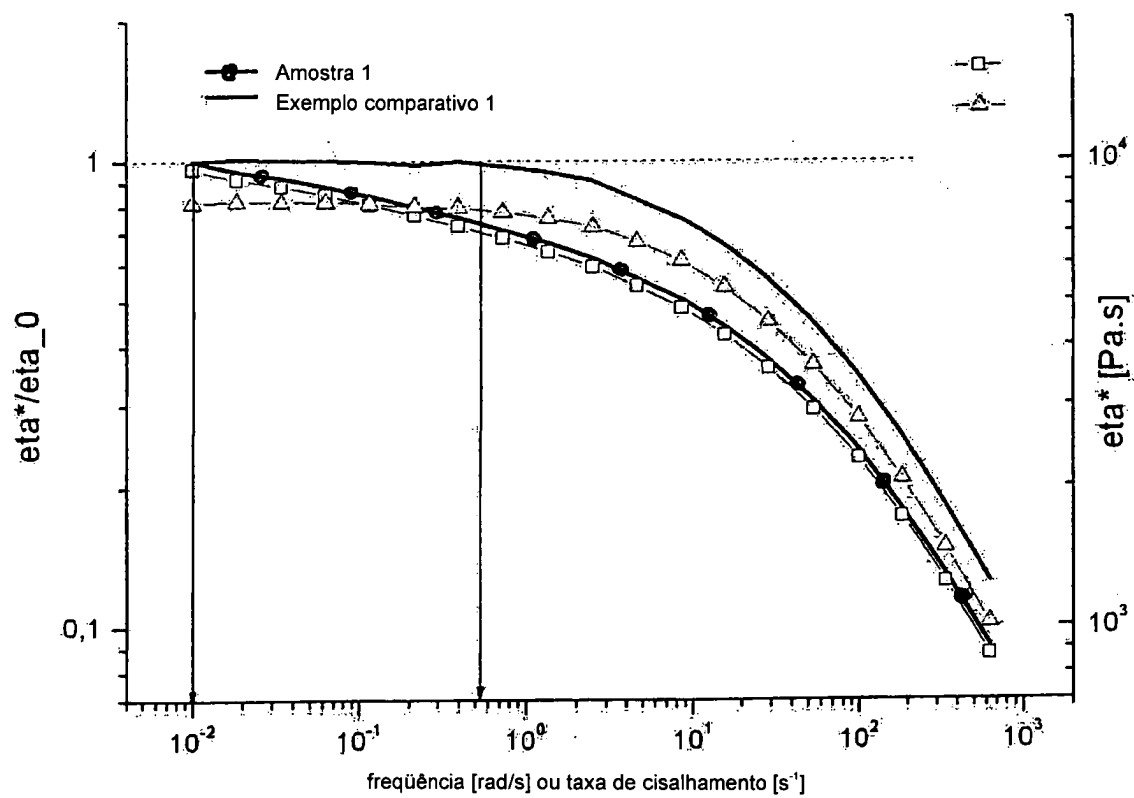


Fig. 2

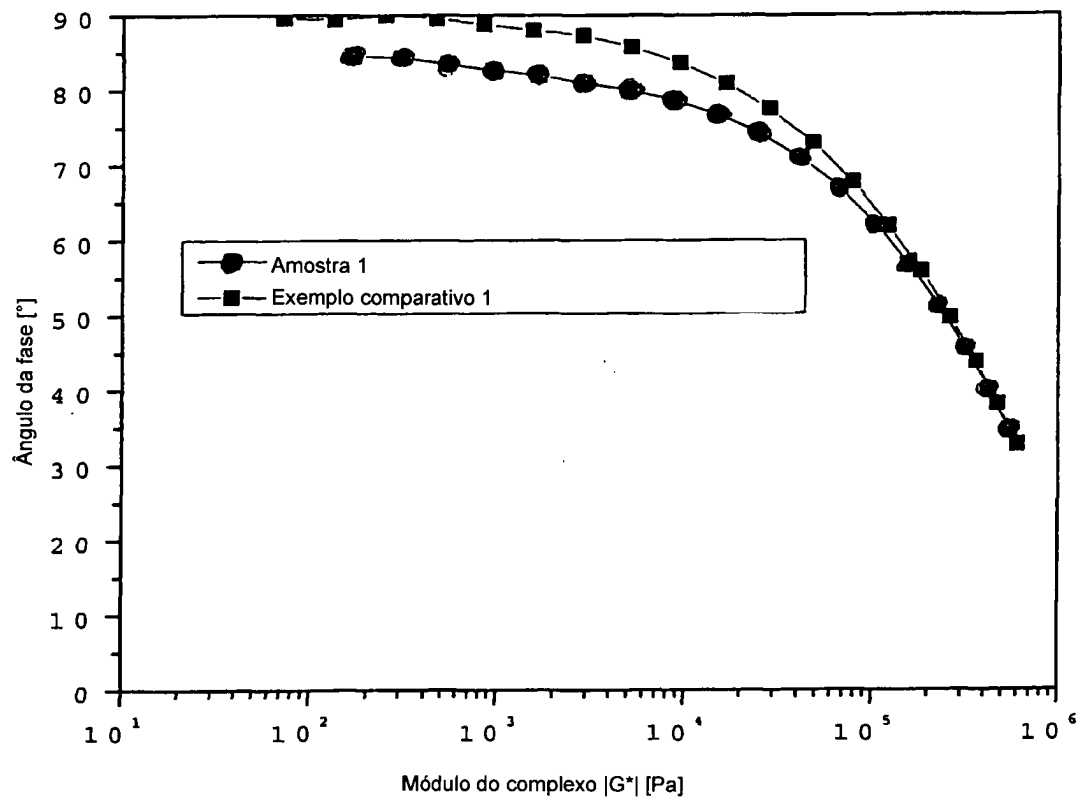
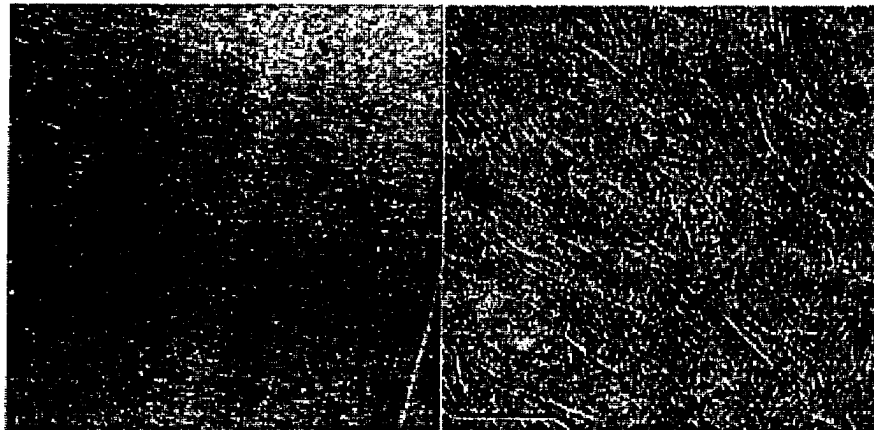


Fig. 3

TEM: Amostra 2



Esquerda: barra de graduação de 5 µm

Direita: barra de graduação de 200 nm

Fig.4

Amostra 1

— Distribuição de CRYSTAF® diferencial

●— Distribuição de CRYSTAF® integral

