



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

(21) **PI0616828-0 A2**

(22) Data de Depósito: 14/08/2006
(43) Data da Publicação: 05/07/2011
(RPI 2113)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 10/02 2006.01
C08L 23/04 2006.01
C08F 4/659 2006.01

(54) Título: **PREPARAÇÃO DE POLIETILENO MULTIMODAL**

(30) Prioridade Unionista: 02/09/2005 US 11/218,888

(73) Titular(es): EQUISTAR CHEMICALS, LP

(72) Inventor(es): CHARLES H. GATES, JR., CHARLES S. HOLLAND, EDWARD S. VARGAS, JEAN A. MERRICK-MACK, MARK P. MACK, NATALIA NAGY, SANDOR M. NAGY, VENKI CHANDRASHEKAR

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2006031656 de 14/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/030278 de 15/03/2007

(57) Resumo: PREPARAÇÃO DE POLIETILENO MULTIMODAL. A presente invenção refere-se a uma composição polietilênica que é descrita. A composição contém resina multimodal de sítio único A e resina multimodal de sítio único B, em que a resina A difere da resina B em peso molecular, em composição monomérica, em densidade, em concentração ou distribuição de ramificações de cadeia longa, ou em combinações dos mesmos. E também divulgado um método para preparar a composição polietilênica. O método compreende polimerizar, na presença de dois ou mais catalisadores de sítio único, etileno ou sua mistura com uma C₃-C₁₀ α -olefina para formar uma primeira resina multimodal, e continuar a polimerização na presença dos mesmos catalisadores, mas com uma concentração de hidrogênio diferente, em uma composição monomérica diferente, ou em temperatura diferente, para formar uma segunda resina multimodal.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PREPARAÇÃO DE POLIETILENO MULTIMODAL**".

Campo da Invenção

A invenção refere-se à preparação de polietileno multimodal.

- 5 Mais particularmente, a invenção refere-se a polietileno multimodal tendo mais de dois modos.

Antecedentes da Invenção

- 10 Polietileno de sítio único tem distribuição de peso molecular estreita e distribuição de composição uniforme (isto é, as unidades recorrentes de co-monômero são uniformemente distribuídas ao longo das cadeias poliméricas). A combinação de distribuição de peso molecular estreita e distribuição de composição uniforme distingue polietileno de sítio único de polietileno convencional feito com catalisadores Ziegler ou de cromo. Comparado com polietileno Ziegler, polietileno de sítio único tem resistência a impacto, 15 resistência à tração, e propriedades ópticas melhoradas.

- Entretanto, a uniformidade de distribuição de peso molecular ocasiona processabilidade térmica reduzida de polietileno de sítio único. É difícil processar polietileno de sítio único nas condições normalmente usadas para polietileno Ziegler. A processabilidade reduzida limita o desenvolvimento do polietileno de sítio único porque a alteração das condições de processo 20 requer um grande investimento de capital. Assim seria altamente desejável preparar polietileno que possua as propriedades físicas melhoradas proporcionadas por catalisadores de sítio único e também tenha características de processabilidade similares às do polietileno convencional.

- 25 Uma maneira de alcançar este objetivo consiste em usar sistemas mistos de catalisador. Por exemplo, Patente U.S. Nº 5 747 594 apresenta um processo de polimerização em dois estágios. Em um primeiro estágio, etileno e uma alfa-olefina superior são polimerizados com um catalisador de sítio único. A polimerização continua em um segundo estágio, em que 30 um catalisador Ziegler é usado. Portanto o produto é uma mistura de polietileno de sítio único e polietileno Ziegler. A disparidade dos dois polímeros em peso molecular e composição proporciona ao produto uma processabilidade

térmica melhorada.

Outra alternativa é usar um catalisador de sítio único em dois reatores de polimerização operados com ativadores diferentes. Por exemplo, um alumoxano é usado em um reator e um ativador iônico é usado no outro.

- 5 Com o uso de ativadores diferentes, polietileno feito nos diferentes reatores passa a ter pesos moleculares diferentes e assim o polietileno combinado tem uma distribuição de peso molecular larga e uma processabilidade melhorada. Ver Patente U.S. Nº 6 372 864.

- 10 Entretanto, o uso de catalisadores ou ativadores mistos é geralmente associado com problemas operacionais. Os dois catalisadores ou ativadores diferentes podem interferir um com o outro; por exemplo, os compostos com organoalumínio frequentemente usados em catalisador Ziegler envenenam catalisadores de sítio único. Portanto, desativação de catalisador é freqüentemente encontrada quando dois sistemas de catalisador incompatíveis são usados. Desativação de catalisador é cara e complicada.
- 15 Ver Pat.U.S. Nºs 5 371 053 e 5 442 019. Além disso, embora a mistura de polietileno de sítio único com polietileno Ziegler possa melhorar a processabilidade, ela também reduz características de propriedade do polietileno de sítio único.

- 20 Polietileno multimodal pode ser feito por um processo dual usando apenas catalisador de sítio único. Por exemplo, o pedido co-pendente Série Nº 10/462493 divulga um processo de polimerização dual de olefinas. O processo usa um complexo de metal de transição do grupo 4 contendo um ligante indenoindolila em ponte e um ativador. É efetuado em múltiplos estágios ou em múltiplos reatores. O mesmo complexo e o mesmo ativador são
- 25 usados em todos os estágios ou reatores. Diferentes polietilenos são feitos em diferentes estágios ou reatores por variação das composições monoméricas, concentrações de hidrogênio, ou ambas. O processo dual usualmente pode produzir convenientemente uma resina bimodal. Como cada modo tem
- 30 distribuição de peso molecular relativamente estreita, a resina bimodal, entretanto, não alcança processabilidade ótima.

Em suma, é necessário um novo processo para produzir polieti-

leno de sítio único. Idealmente, o processo usaria dois ou mais catalisadores de sítio único e produziria polietileno que tem mais de dois modos.

Sumário da Invenção

5 A invenção é um processo para fazer resinas polietilênicas multimodais. O processo compreende dois ou mais estágios. Em um primeiro estágio, etileno ou uma mistura de etileno e uma C_3 a C_{10} alfa-olefina é polimerizada na presença de dois catalisadores de sítio único. Em um segundo estágio, a polimerização continua na presença dos mesmos catalisadores, mas em uma composição monomérica diferente, com uma concentração de
10 hidrogênio diferente, ou em temperatura diferente para produzir uma segunda resina multimodal.

A invenção inclui uma composição polietilênica. A composição contém resina multimodal A e resina multimodal B. Resina A difere da resina B em peso molecular, composição monomérica, densidade, concentração de
15 ramificações de cadeia longa, ou distribuição de ramificações de cadeia longa.

A invenção provê um método para fazer polietileno multimodal de sítio único com mais de dois modos. O polietileno da invenção não apenas tem processabilidade melhorada, mas também mantém as características de propriedade de resinas de sítio único.
20

Descrição Detalhada da Invenção

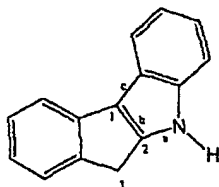
O processo da invenção compreende dois ou mais estágios. Em um primeiro estágio, etileno ou uma mistura de etileno e uma C_3 a C_{10} alfa-olefina é polimerizada na presença de dois ou mais catalisadores de sítio
25 único para produzir uma primeira resina polietilênica multimodal. Em um segundo estágio, a polimerização continua na presença dos mesmos catalisadores, mas com uma composição monomérica diferente, com uma concentração de hidrogênio diferente, ou em temperatura diferente.

C_3 a C_{10} alfa-olefinas adequadas incluem propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, similares, e misturas dos
30 mesmos. Quando etileno é polimerizado, um homopolímero é formado. Quando uma mistura de etileno e uma C_3 a C_{10} alfa-olefina é polimerizada, é

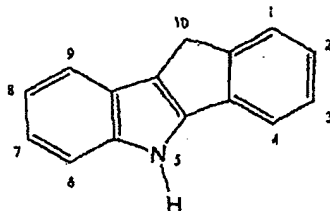
formado um copolímero. Incorporação de uma C_3 a C_{10} alfa-olefina abaixa a densidade da resina. Preferivelmente, a primeira resina multimodal tem densidade mais alta que a segunda resina multimodal. Isto é, o primeiro estágio opera com uma razão etileno/ C_3 a C_{10} alfa-olefina maior que a do segundo estágio. Preferivelmente, o primeiro estágio forma um polietileno multimodal de alta densidade (HDPE, densidade $0,941 \text{ g/cm}^3$ ou maior ou polietileno de média densidade (MDPE, densidade de $0,926$ a $0,940 \text{ g/cm}^3$), enquanto o segundo estágio forma um polietileno multimodal linear de baixa densidade (LLDPE, densidade de $0,910$ a $0,925 \text{ g/cm}^3$), ou polietileno de densidade ultrabaixa (ULDPE, densidade abaixo de $0,910 \text{ g/cm}^3$).

Catalisadores de sítio único adequados incluem aqueles dois que, quando usados juntos, produzem uma resina de polietileno multimodal. Em outras palavras, os dois catalisadores de sítio único produzem polímeros tendo pesos moleculares, composições monoméricas, densidades, concentrações de ramificações de cadeia longas, localização de ramificações de cadeia longas, ou combinações dos mesmos substancialmente diferentes.

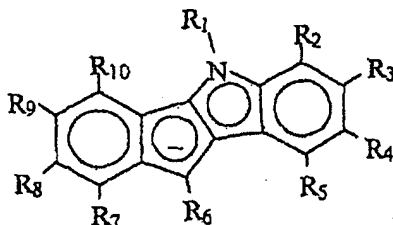
Preferivelmente, pelo menos um dos catalisadores de sítio único presentes no primeiro estágio é um catalisador de sítio único indenoindolila, isto é, um complexo de metal de transição do grupo 4 contendo ligante indenoindolila. Metais de transição do grupo 4 preferidos são zircônio e titânio. Zircônio é particularmente preferido. Ligantes indenoindolila podem ser formados por desprotonação de um composto indenoindol usando uma base potente. Como "composto indenoindol" designou-se um composto orgânico contendo anéis de indol e indeno. Os anéis de cinco membros dos dois componentes são fundidos isto é, compartilham dois átomos de carbono. Preferivelmente, os anéis são fundidos de modo que o nitrogênio do indol e o único carbono hibridizado sp^3 - no anel de indenila estejam em posição "trans". Tal é o caso de um sistema de anéis indeno[1,2-b]:



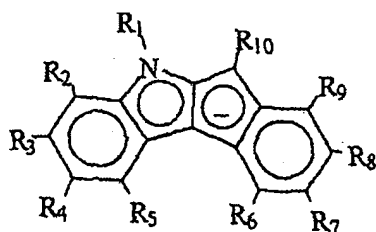
Sistemas de anéis adequados incluem também aqueles em que o nitrogênio do indol e o carbono hibridizado sp^3 - do indeno são beta entre si, isto é, estão do mesmo lado da molécula. Este é um sistema de anéis indeno[2,1-b]indol:



5 Os átomos do anel podem ser substituídos. Ligantes indenoindolila adequados incluem os representados por



e

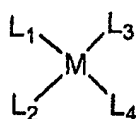
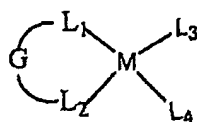


em que R_1 é selecionado no grupo que consiste em alquila, arila, aralquila, e silila; R_2 a R_{10} são iguais ou diferentes e selecionados no grupo que consiste em hidrogênio, alquila, arila, aralquila, alquilarila, silila, halogênio, alcóxi, ari-
10 lóxi, silóxi, nitro, dialquil amino, e diaril amino.

Métodos para formação de compostos indenoindol são conhecidos. Métodos e compostos adequados são divulgados, por exemplo, em Patente U.S. Nº 6 232 260.

15 Preferivelmente, os catalisadores presentes no primeiro estágio compreendem um catalisador indenoindolila ligado em ponte e um catalisador indenoindolila não ligado em ponte. Como "catalisador indenoindolila ligado em ponte," é entendido que o ligante indenoindolila é ligado em ponte

a outro ligante, com ambas as porções coordenadas com o metal de transição. Preferivelmente, os catalisadores ligados e não ligados em ponte têm, respectivamente, as seguintes estruturas gerais:



M é um metal de transição do Grupo 4; G é um grupo ponte; L₁ é um ligante indenoindolila; L₂ é um ligante selecionado no grupo que consiste de ciclopentadienilas, indenilas, fluorenilas, boraarilas, pirrolilas, azaborolinilas, quinolinilas, indenoindolilas, e fosfiniminas. Preferivelmente, L₂ é um ligante ciclopentadienila .

L₃ e L₄, iguais ou diferentes, são independentemente selecionados no grupo que consiste de hidrogênio, halogênios, alquilas, arilas, alcóxis, arilóxis, silóxis, alquil aminos, e aril aminos. Preferivelmente, pelo menos um entre L₃ ou L₄ é halogênio. Mais preferivelmente, tanto L₃ como L₄ são halogênio. No máximo de preferência, L₃ e L₄ são cloro.

O grupo ponte, G, conecta covalentemente o ligante indenoindolila e o outro ligante. Grupos ponte adequados incluem CR₂, C₂R₄, SiR₂, Si₂R₄, GeR₂, Ge₂R₄, R₂SiCR₂, NR, e PR. Preferivelmente, G é selecionado no grupo que consiste de dialquilsilila, diarilsilila, tetraalquildisilila, etilideno, isopropilideno, metileno, dimetileno, 1,2-difenileno, 1,4-difenileno, e similares. Particularmente preferidos são metileno, dimetileno, isopropilideno, e dimetilsilila.

Descobriu-se que o catalisador indenoindolila ligado em ponte, por exemplo, Me₂Si(indeno[1,2-b]indolil)(Cp)ZrCl₂ produz um polietileno tendo peso molecular significativamente maior e incorporação de comômero mais elevada do que o catalisador correspondente não ligado em ponte, Me₂Si(indeno[1,2-b]indolil)(Cp)ZrCl₂. Assim quando dois catalisadores estão presentes em um processo de polimerização, o catalisador ligado em

ponte produz um polietileno tendo um peso molecular médio significativamente maior e ramificação mais elevada que o catalisador não ligado em ponte. Uma resina bimodal ou multimodal é assim formada.

5 Preferivelmente, os catalisadores são usados em uma relação molar de ligados em ponte/não ligados em ponte de 1 /10 a 10/1; mais preferivelmente de 1 /5 a 5/1; e no máximo de preferência de 1 /3 a 3/1.

10 Preferivelmente, os catalisadores são imobilizados sobre suportes. Preferivelmente, os catalisadores são misturados e imobilizados sobre o mesmo suporte. O suporte é preferivelmente um material poroso como óxidos e cloretos inorgânicos, e resinas orgânicas poliméricas. Óxidos inorgânicos preferidos incluem óxidos de elementos dos grupos 2, 3, 4, 5, 13, ou 14. Suportes preferidos incluem sílica, alumina, sílica-aluminas, magnésias, titânias, zircônias, cloreto de magnésio, e poliestireno reticulado. Sílica tem a máxima preferência.

15 Preferivelmente, o suporte tem uma área superficial na faixa de cerca de 2 a cerca de 700 m²/g, preferivelmente cerca de 100 a cerca de 600 m²/g, um volume de poros na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 4,0 mL/g, um tamanho médio de partícula na faixa de cerca de 10 a cerca de 500 µm, e um diâmetro médio de poro na faixa de cerca de 1 a cerca de 100 nm. Eles
20 são preferivelmente modificados por tratamento térmico, modificação química, ou ambos. Para tratamento térmico o suporte é preferivelmente aquecido a uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 800°C. Mais preferivelmente, a temperatura é de cerca de 50°C a cerca de 300°C.

25 Modificadores químicos adequados incluem compostos organoalumínio, organossilício, organomagnésio, e organoboro. Compostos organossilício e organoboro, como hexametil-dissilazano e trietilborano, são preferidos. Técnicas adequadas para suporte de catalisador de sítio único são conhecidas. Por exemplo, Patente U.S. Nº 6 211 311 discute o suporte de catalisadores de sítio único heteroatômicos contendo ligantes. Catalisadores
30 suportados são adequados para polimerização em fase gasosa, em solução, e em lama.

Os catalisadores são usados com um ativador. Ativadores ade-

quados incluem alumoxanos, alquilalumínios, halogenetos de alquilalumínio, compostos aniônicos de boro e alumínio, trialquilboro e triarilboro, similares, e misturas dos mesmos. Exemplos incluem metilalumoxano (MAO), MAO polimérico (PMAO), etilalumoxano, diisobutil alumoxano, trietilalumínio, cloreto de dietilalumínio, trimetilalumínio, triisobutilalumínio, tetraquis(pentafluorofenil) borato de lítio, tetraquis(pentafluoro-fenil)aluminato de lítio, tetraquis (pentafluorofenil)borato de dimetilanilínio, tetraquis (pentafluorofenil)borato de tritila, tris(pentafluorofenil)borano, trifenilborano, tri-n-octilborano, similares, e misturas dos mesmos. MAO, PMAO, e tris-

5 reto de dietilalumínio, trimetilalumínio, triisobutilalumínio, tetra-

10 quis(pentafluorofenil) borato de lítio, tetraquis(pentafluoro-fenil)aluminato de lítio, tetraquis (pentafluorofenil)borato de dimetilanilínio, tetraquis (pentafluorofenil)borato de tritila, tris(pentafluorofenil)borano, trifenilborano, tri-n-octilborano, similares, e misturas dos mesmos. MAO, PMAO, e tris-

10 (pentafluorofenil)borano são preferidos.

Ativadores podem ser combinados com os catalisadores sendo a mistura então imobilizada sobre um suporte. Alternativamente, os catalisadores e o ativador podem ser adicionados separadamente ao reator de polimerização. Ativadores são geralmente usados em montante na faixa de cerca

15 de 0,01 a cerca de 100 000, preferivelmente de cerca de 0,1 a cerca de 1 000, e, no máximo de preferência, de cerca de 0,5 a cerca de 300, mols por mol de catalisadores.

Os catalisadores de sítio único do estágio 1 são levados ao estágio 2. Montantes adicionais de catalisadores ou ativador podem ser providos no estágio 2. Um terceiro catalisador de sítio único ou ativador pode

20 também ser provido no estágio 2 se necessário. Terceiros catalisadores ou ativadores adequados são os discutidos acima.

Estágio 1 e estágio 2 podem ser processados em temperaturas iguais ou diferentes. Preferivelmente, a temperatura fica na faixa de cerca de

25 40°C a cerca de 400°C. Mais preferivelmente, a temperatura fica na faixa de cerca de 50°C a cerca de 150°C. Preferivelmente, a diferença de temperatura entre o estágio1 e o estágio 2 é maior ou igual a 20°C. Mais preferivelmente, a diferença de temperatura entre o estágio 1 e o estágio 2 é igual ou maior que 50°C. A temperatura de reação em cada estágio preferivelmente

30 permanece essencialmente constante. Preferivelmente, a temperatura de reação no estágio 2 é mais alta que a do estágio 1. Mudança de temperatura pode variar as atividades do catalisador e as relações de reatividade dos co-

monômeros, e assim mudar a composição e as propriedades do polímero.

Hidrogênio é usado no processo para controlar o peso molecular. Usualmente, montante maior de hidrogênio na polimerização resulta em peso molecular de polietileno mais baixo. Assim, variando a concentração de hidrogênio em cada estágio, resinas polietilênicas multimodais com diferentes pesos moleculares podem ser produzidas.

Em um exemplo do processo da invenção, o estágio 1 é processado com relação hidrogênio/monômero relativamente alta (na faixa de 0,001/1 a cerca de 10/1), enquanto o estágio 2 é processado com uma relação hidrogênio/monômero reduzida. Hidrogênio do estágio 1 pode ser removido parcialmente ou completamente antes do estágio 2. Com este processo, a primeira resina multimodal tem peso molecular médio mais baixo que a segunda resina multimodal.

Alternativamente, o estágio 1 é processado na ausência de hidrogênio ou com uma relação hidrogênio/monômero relativamente baixa (menor ou igual a 1/1), enquanto o estágio 2 é processado com relação hidrogênio/monômero aumentada. Neste processo, a primeira resina multimodal apresenta maior peso molecular médio que a segunda resina multimodal.

Em cada estágio, a concentração de monômero, a relação etileno/co-monômero, e a relação hidrogênio/monômero permanecem preferivelmente essencialmente constantes.

Os estágios do processo podem ser efetuados em um reator único ou em múltiplos reatores. Tomando um processo de dois estágios como exemplo, em um processo de reator único, os catalisadores, hidrogênio, e solventes (se usados) são carregados no reator. O estágio 1 começa com o aquecimento do conteúdo do reator até a temperatura desejada e alimentação do reator com os montantes desejados de monômeros. Completado o estágio 1, hidrogênio é removido (alternativamente, mais hidrogênio é adicionado), e o estágio 2 começa com a alimentação do reator com os monômeros que podem ser os mesmos ou diferentes dos usados no estágio 1.

Em um processo de dois reatores, os reatores podem ser dispostos em paralelo ou em seqüência. Por exemplo, em um processo parale-

lo de dois reatores, o estágio 1 e o estágio 2 são processados simultaneamente em dois reatores; resinas multimodais neles produzidas são então misturadas em um dos reatores ou em um terceiro reator ou misturador.

Em um processo seqüencial de dois reatores, um primeiro estágio é processado em um primeiro reator para produzir uma primeira resina multimodal. A primeira resina multimodal é então transferida para um segundo reator onde um segundo estágio é processado para produzir uma segunda resina multimodal. A segunda resina multimodal é misturada com a primeira resina multimodal in-situ.

O processo da invenção produz uma nova composição polietilênica multimodal. Como "multimodal," entende-se que uma resina tem dois ou mais modos (isto é, componentes); cada modo é caracterizado por diferenças em peso molecular, composição monomérica, densidade, concentração de ramificações de cadeia longa, distribuição de ramificações de cadeia longa, ou combinações dessas propriedades. Por exemplo, resina bimodal significa que a resina tem dois modos que diferem um do outro em peso molecular, composição monomérica, densidade, concentração de ramificações de cadeia longa, ou distribuição de ramificações de cadeia longa.

A composição polietilênica multimodal da invenção compreende resina multimodal A e resina multimodal B. A resina A difere da resina B em peso molecular, composição monomérica, densidade, concentração de ramificações de cadeia longa, distribuição de ramificações de cadeia longa, ou combinações dos mesmos. Preferivelmente, a resina A e a resina B têm diferentes pesos moleculares. Mais preferivelmente, o modo de peso molecular mais alto da resina A se sobrepõe ao modo de peso molecular mais baixo da resina B.

Preferivelmente, cada modo de resina A e resina B tem uma relação M_w/M_n menor ou igual a 5,5. Mais preferivelmente, cada modo de resina A e resina B tem um M_w/M_n menor ou igual a 4,5. No máximo da preferência, cada modo de resina A e resina B tem um M_w/M_n menor ou igual a 3,5.

Preferivelmente, a resina A e resina B diferem em densidade.

Preferivelmente, a resina A tem densidade maior que a resina B. Mais preferivelmente, a resina A é um HDPE ou MDPE e a resina B é um LLDPE ou ULDPE.

5 Preferivelmente, tanto na resina A como na resina B, os modos de peso molecular mais alto contêm mais unidades recorrentes de comonomero que os modos de peso molecular mais baixo.

Preferivelmente, a composição polietilênica multimodal da invenção tem uma relação ponderal resina A/resina B entre 10/90 e 90/10. Mais preferivelmente, a composição polietilênica tem uma relação ponderal resina
10 A/resina B entre 20/80 e 80/20. No máximo de preferência, a composição polietilênica tem uma relação ponderal resina A/resina B entre 30/70 e 70/30.

Preferivelmente, tanto resina A como resina B apresentam ramificações de cadeia longa concentradas em seus modos de peso molecular mais alto. Uma singularidade da invenção é que pelo menos dois catalisadores de sítio único estão presentes na polimerização e um catalisador pode
15 ser mais favorável à formação de ramificações de cadeia longa que o outro. Assim, não apenas a concentração, mas também a localização das ramificações de cadeia longa podem ser controladas.

Ramificação de cadeia longa pode ser medida por NMR, 3D-GPC (ver Polymer, Vol. 42, pp. 8947-8958 (2001)), e reologia. Embora o método RMN meça diretamente o número de ramificações, ele não pode
20 diferenciar ramificações com seis carbonos ou mais longas. 3D-GPC com viscosidade intrínseca e detecção de espalhamento de luz pode determinar todas as ramificações que aumentam substancialmente a massa em um dado raio de giracão. Reologia é particularmente adequada para detectar baixo
25 nível de ramificações de cadeia longa.

A concentração de ramificações de cadeia longa pode ser medida pelo índice de ramificações de cadeia longa (long chain branch index (LCBI)). LCBI é um índice reológico usado para caracterizar baixos níveis de
30 ramificação de cadeia longa. LCBI é definido como:

$$LCBI = \frac{\eta_0^{0.179}}{4.8 \cdot [\eta]} - 1$$

em que η_0 é a viscosidade limitante à taxa de deformação zero (limiting zero-shear viscosity) (Poise) a 190°C e $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca em triclorobenzeno a 135°C (dL/g). LCBI é baseado em observações indicando que baixos níveis de ramificação de cadeia longa, em um polímero de outra maneira linear, resultam em grande aumento de viscosidade de fundido (melt viscosity), η_0 , com nenhuma mudança na viscosidade intrínseca $[\eta]$. Ver R. N. Shroff e H. Mavridis, "Long-Chain-Branching Index for Essentially Linear Polyethylenes," (Índice de ramificações de cadeia longa para polietilenos essencialmente lineares) *Macromolecules*, Vol. 32 (25), pp. 8454-8464 (1999). LCBI mais alto indica um maior número de ramificações de cadeia longa por cadeia polimérica.

Preferivelmente, os modos de resina A e resina B de peso molecular mais alto têm LCBI maior ou igual a 1,0. A introdução de ramificação de cadeia longa em uma composição polietilênica pode melhorar a processabilidade do polietileno.

Preferivelmente, a composição polietilênica multimodal tem um M_n total na faixa de cerca de 5000 a cerca de 500 000. Preferivelmente, a composição polietilênica tem um M_w total na faixa de cerca de 30 000 a cerca de 1 000 000. Preferivelmente, a composição polietilênica tem um M_w/M_n total na faixa de cerca de 3 a cerca de 20, mais preferivelmente de cerca de 4 a cerca de 18, e no máximo de preferência de cerca de 5 a cerca de 17.

Alternativamente, o peso molecular e distribuição de peso molecular podem ser indicados por índices de fluidez. Índice de fluidez (MI_2) é usualmente usado para medir o peso molecular e razão de índices de fluidez (MFR) para medir a distribuição de peso molecular. Valor mais alto de MI_2 indica menor peso molecular. Valor mais alto de MFR indica uma distribuição mais larga de peso molecular. MFR é a relação entre o índice de fluidez de alta carga (HLMI) e MI_2 . MI_2 e HLMI podem ser medidos de acordo com ASTM D-1238. MI_2 é medido a 190°C sob pressão exercida por 2,16 kg. HLMI é medido a 190°C sob pressão de 21,6 kg. Preferivelmente, a composição polietilênica tem um MI_2 de cerca de 0,01 a cerca de 150 dg/min. Preferivelmente, a composição polietilênica tem um MFR de cerca de 15 a cerca

de 300.

Os exemplos seguintes apenas ilustram a invenção. Os especialistas da arte reconhecerão muitas variações que se situam dentro do espírito da invenção e do escopo das reivindicações.

5 Exemplo 1

PREPARAÇÃO DE UM CATALISADOR INDENOINDOLILA LIGADO EM PONTE: - DICLORETO DE INDENO[1,2-B]INDOLIL CICLOPENTADIENILA ZIRCÔNIO

LIGADO EM PONTE COM DIMETILSILILA

10 (a) Preparação de Indeno[1,2-b]indol

Uma mistura de 1-indanona (30,6 g, 232 mmols) e cloridrato de p-tolilidrazina (37,0 g, 233 mmols) em EtOH (350 mL) e HCl aquoso (12 N, 18 mL) é aquecida a refluxo durante 90 min. A mistura é resfriada e filtrada, e o sólido é lavado com EtOH (600 mL) seguido por EtOH aquoso a 20% (400 mL) e finalmente hexanos (200 mL). O sólido esbranquiçado é seco sob vácuo (36,5 g, 72%).

(b) N-Metilação

Uma mistura de produto (a) (36,5 g, 166 mmols), solução aquosa de NaOH (112 mL, 20 M, 2,2 mols), $C_{16}H_{33}NMe_3Br$ (0,65 g, 1,78 mmol), e tolueno (112 mL) é vigorosamente agitada em temperatura ambiente. Uma solução de MeI (17,0 mL, 273 mmols) em tolueno (15 mL) é adicionada em gotas, e a mistura é agitada em temperatura ambiente durante 4 h e refluxada durante 3 h. Um sólido cristalino é formado durante o resfriamento e é filtrado e lavado com EtOH (300 mL) frio (-78°C) seguido por hexanos (100 mL). As camadas são separadas e a fração aquosa é lavada com tolueno (2 x 100 mL). Os orgânicos são combinados, secos com Na_2SO_4 e filtrados. Os voláteis são removidos sob vácuo e o precipitado é seco e combinado com o produto cristalino (rendimento total 25,7 g, 66%).

(c) Geração de ânion

30 n-Butillítio (n-BuLi) (120 mL, 2,5 M, 1,6 mol) é adicionado em gotas a uma solução de produto (b) (43,9 g, 188 mmols) em tolueno (560 mL). Um precipitado é formado após uma hora. A mistura é deixada em re-

pouso durante 48 h e é filtrada. O sólido é lavado com tolueno (500 mL), então hexanos (500 mL), e é seco sob vácuo (40,3 g, 90%).

(d) Reação com Diclorodimetilsilano

Uma solução de produto (c) (23,3 g, 97,4 mmols) em tolueno (240 mL) e Et₂O (160 mL) é adicionada a uma solução de SiCl₂Me₂ (60,0 mL, 495 mmols) em Et₂O (170 mL). A mistura fica enevoadada e é agitada durante 48 h e filtrada em Celite. Voláteis são removidos sob vácuo para produzir um sólido cinzento (24,8 g, 78%).

(e) Geração de Diânion

Ciclopentadieneto de sódio (16,0 mL, 2 M, 32,0 mmols) é adicionado a uma solução do produto do estágio (d) (9,62 g, 29,5 mmols) em IEt₂O (240 mL). Um sólido é imediatamente formado, e a mistura é mantida em temperatura ambiente de um dia para o outro. A mistura bruta é lavada com H₂O (100 mL). A fase orgânica é seca com Na₂SO₄ e filtrada. Evaporação até secura fornece um óleo. O óleo é dissolvido em Et₂O (250 mL) e resfriado a -78°C. n-Butil lítio (28,0 mL, 2,5 M, 70,0 mmols) é adicionado em gotas e a mistura é lentamente aquecida até temperatura ambiente. Agitação continua durante 24 h. Um sólido amarelo é formado; a mistura é filtrada; e o sólido é seco sob vácuo (12,3 g, 99%).

(f) Preparação de Complexo de Zircônio

O diânion do estágio (e) (7,94 g, 21,6 mmols) é adicionado como um sólido a uma solução de ZrCl₄ (5,03 g, 21,6 mmols) em tolueno (250 mL) e Et₂O (50 mL). A mistura torna-se alaranjada e é mantida em temperatura ambiente durante 48 h e então filtrada. O sólido é lavado com tolueno (200 mL), então hexanos (50 mL), e é seco sob vácuo (4,0 g, 36%) para produzir o catalisador.

Exemplo 2

PREPARAÇÃO DE UM CATALISADOR INDENOINDOLILA NÃO LIGADO EM PONTE: DICLORETO DE INDENO[1,2- B]INDOLIL CICLOPENTADIENIL ZIRCÔNIO

Em uma caixa com luvas sob nitrogênio, indeno[1,2-b]indol N-metilado (14,2 g, 60,9 mmols), preparado como descrito no Exemplo 1, é

dissolvido em tolueno (175 mL). n- Butil lítio (38,0 mL de 2,5 M solução em hexanos, 95 mmols) é adicionado cuidadosamente com agitação vigorosa em temperatura ambiente para produzir uma solução vermelha. Após uma hora, é formado um precipitado. A mistura é mantida em temperatura ambiente de um dia para o outro e é então filtrada e lavada com tolueno (100 mL) e então heptano (200 mL). O produto pegajoso é seco sob nitrogênio em uma caixa com luvas e é coletado e seco sob vácuo.

Uma amostra do sal indeno[1,2-b]indolil lítio produzido acima (10 g, 42 mmols) é dissolvido em tolueno (95 mL) para produzir uma lama alaranjada. Dietil éter (35 mL) é adicionado lentamente para produzir uma solução alaranjada. Esta solução é adicionada durante 15 min. em temperatura ambiente com agitação a uma lama de tricloreto de ciclopentadienila zircônio (11 g, 42 mmols) em tolueno (190 mL) e dietil éter (190 mL). A mistura torna-se vermelha e é mantida em temperatura ambiente de um dia para o outro. A lama é filtrada para recuperar um sólido vermelho, que é lavado com tolueno (200 mL) e seco sob vácuo para produzir o catalisador (16,5 g, 78%).

Exemplo 3

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE INDENOINDOLILA MISTURADOS, LIGADOS E NÃO LIGADOS EM PONTE, SUPORTADOS EM SÍLICA

Sílica (Fuji G-3) é calcinada durante 16 h a 200°C. Metilalumoxano (2,4 mL de solução 1,4 M de MAO em tolueno, produto de Albemarle) é adicionada a uma amostra de 12 g da sílica calcinada em 50 mL de tolueno, e a mistura é agitada em temperatura ambiente durante 1 h e então a 100°C durante 2 h. O catalisador ligado em ponte do Exemplo 1 (0,27 g), o catalisador não ligado em ponte do Exemplo 2 (0,27 g) e a solução de MAO (14 mL) são misturados. A mistura é dissolvida em tolueno (30 mL). A solução é adicionada à sílica pré-tratada. Remoção de voláteis produz um pó livremente escoável usado no estágio de polimerização.

Exemplo 4

POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO EM DOIS ESTÁGIOS COM CATALISADORES DE INDENOINDOLILA MISTURADOS LIGADOS E NÃO LIGADOS

EM PONTE, SUPORTADOS EM SÍLICA

Estágio 1: Preparação de uma primeira resina multimodal

Hexano (193 partes por hora), etileno (30 partes por hora), 1-buteno (0,04 parte por hora), hidrogênio (0,0007 parte por hora), e o catalisador suportado do Exemplo 3 (0,0027 parte por hora) são continuamente alimentados em um primeiro reator. A temperatura do reator é controlada a 72°C para produzir uma primeira resina bimodal. A primeira resina bimodal tem um modo de peso molecular mais baixo e um modo de peso molecular mais alto. É esperado que o modo de peso molecular mais baixo tenha um Ml_2 de 15 dg/min, uma densidade de 0,95 g/cm³, e essencialmente nenhuma ramificação de cadeia longa mensurável e que o modo de peso molecular mais alto tenha um Ml_2 de 0,07 dg/min, densidade de 0,94 g/cm³, e LCBI de 0,1. A relação ponderal modo de peso molecular mais alto / modo de peso molecular mais baixo é 48/52.

As propriedades de cada modo são estimadas com base em polímeros feitos com cada catalisador operados sob condições de reação similares. Esta estimativa é também usada nos exemplos seguintes.

Estágio 2: Preparação de uma segunda resina multimodal

A primeira resina bimodal é transferida para um tambor de vaporização rápida, em que hidrogênio e outros materiais voláteis são removidos e é então transferida para um segundo reator.

Hexano (42,9 partes por hora), 1-buteno (1,33 partes por hora) e etileno (16,7 partes por hora) são continuamente alimentados em um segundo reator. A temperatura do reator é mantida a 72°C para produzir uma segunda resina bimodal, que é misturada in-situ com a primeira resina bimodal. A segunda resina bimodal tem um modo de peso molecular mais baixo para o qual é esperado um Ml_2 de 0,6 dg/min, uma densidade de 0,94 g/cm³, e essencialmente nenhuma ramificação de cadeia longa e um modo de peso molecular mais alto para o qual é esperado um Ml_2 de 0,01 dg/min, uma densidade de 0,92 g/cm³, e um LCBI de 0,25. A relação ponderal modo de peso molecular mais alto / modo de peso molecular mais baixo é 63/37. A relação ponderal primeira resina bimodal/segunda resina bimodal é 70/30.

Exemplo 5

POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO EM DOIS ESTÁGIOS COM CATALISADORES DE INDENOINDOLILA MISTURADOS, LIGADOS E NÃO LIGADOS EM PONTE, SUPORTADOS EM SÍLICA

5 Estágio 1 : Preparação de uma primeira resina multimodal

Uma autoclave de aço inoxidável de 2L é carregada com isobutano (1 L) pressurizada a 70o C até 1517 kPa com etileno seguido por adição de 20 mg do catalisador suportado do Exemplo 3. Etileno é suprido ao reator no montante adequado para produzir 25 g de uma primeira resina bimodal. A primeira resina bimodal tem um modo de peso molecular mais baixo e um modo de peso molecular mais alto. É esperado que o modo de peso molecular mais baixo tenha uma peso molecular médio ponderal de 240 000, densidade de 0,95 e nenhuma ramificação de cadeia longa mensurável e que o modo de peso molecular mais alto tenha um peso molecular médio ponderal de 420 000, densidade de 0,94, e LCBI de 0,3. A relação modo de peso molecular mais alto / modo de peso molecular mais baixo é 45/55 em peso.

Estágio 2: Preparação de uma segunda resina multimodal

De modo similar ao estágio 1, o estágio 2 é processado em uma autoclave de aço inoxidável de 2L. O reator é carregado com o catalisador suportado (20 mg) do Exemplo 3, isobutano (1 L) e buteno-1 (10 ml) e pressurizado a 60°C até 2068 kPa com etileno. Etileno é suprido ao reator no montante adequado para produzir 25g de uma segunda resina bimodal. A segunda resina bimodal tem um modo de peso molecular mais baixo e um modo de peso molecular mais alto. É esperado que o modo de peso molecular mais baixo tenha um peso molecular médio ponderal de 180 000, densidade de 0,94, e nenhuma ramificação de cadeia longa mensurável e que o modo de peso molecular mais alto tenha um peso molecular médio ponderal de 220 000, densidade de 0,92, e LCBI de 0,3. A relação modo de peso molecular mais alto / modo de peso molecular mais baixo é 40/60 em peso. As resinas do estágio 1 e do estágio 2 são completamente misturadas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo multiestágio compreendendo:

(a) produzir uma primeira resina multimodal polymerizando etileno ou uma mistura de etileno e uma C_3 a C_{10} alfa-olefina na presença de dois ou mais catalisadores de sítio único; e

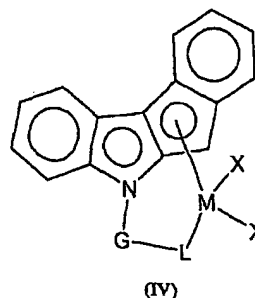
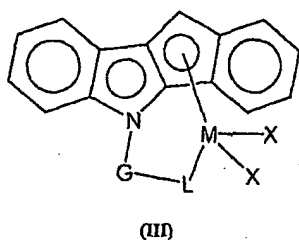
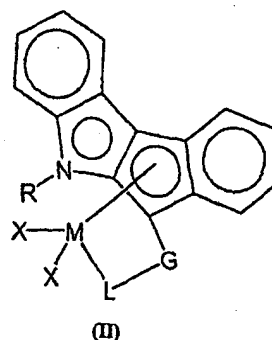
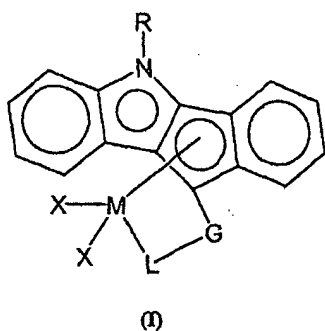
(b) produzir uma segunda resina multimodal continuando a polimerização na presença dos mesmos catalisadores mas com uma composição monomérica diferente, com uma concentração de hidrogênio diferente, ou em temperatura diferente.

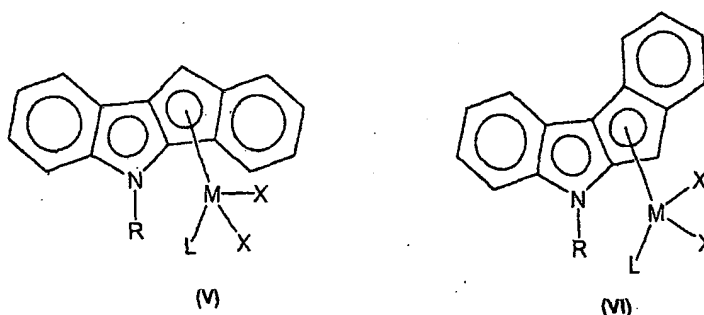
2. Processo de acordo como a reivindicação 1, em que os catalisadores de sítio único compreendem um catalisador indenoindolila.

3. Processo de acordo como a reivindicação 1, em que os catalisadores de sítio único compreendem um catalisador indenoindolila não ligado em ponte e um catalisador indenoindolila ligado em ponte.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, em que os catalisadores não ligados em ponte e ligados em ponte são misturados e suportados juntos.

5. Método de acordo com a reivindicação 3, em que o catalisador ligado em ponte tem a estrutura geral de I, II, III ou IV e o catalisador não ligado em ponte tem a estrutura geral de V ou VI:





em que M é um metal de transição do grupo IV; R é selecionado no grupo que consiste de grupos alquila, arila, aralquila, borila e silila; X é selecionado no grupo que consiste de grupos alquila, arila, alcóxi, arilóxi, halogeneto, dialquilamino, e silóxi; L é selecionado no grupo que consiste de ciclopentadienilas, indenilas, fluorenilas, boraarilas, pirrolilas, azaborolinilas, quinolinilas, indenoindolilas, e fosfiniminas; G é um grupo ponte selecionado no grupo que consiste de dialquilsilila, diarilsilila, metileno, etileno, isopropilideno, e difenilmetileno; e um ou mais dos restantes átomos de anel são opcionalmente independentemente substituídos por grupos alquila, arila, aralquila, alquilarila, silila, halogênio, alcóxi, arilóxi, silóxi, nitro, dialquil amino, ou diaril amino.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, em que M é Zr; R é metila; X é cloro; L é ciclopentadienila ; G é dimetilsilila ou metileno.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que os catalisadores são usados com um ativador selecionado no grupo que consiste em alumoxanos, alquilalumínios, halogenetos de alquilalumínio, compostos aniônicos de boro ou alumínio, compostos trialquilboro e triarilboro, e misturas dos mesmos.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que o ativador é selecionado no grupo que consiste de metilalumoxano (MAO) e MAO polimérico.

9. Processo multiestágio compreendendo:

(a) polimerizar, na presença de dois ou mais catalisadores de sítio único, etileno ou uma mistura de etileno e uma C₃ a C₁₀ alfa-olefina com uma relação molar hidrogênio/monômero na faixa de cerca de 0,0001/1 a cerca de 10/1 para produzir uma primeira resina multimodal; e

(b) continuar a polimerização na presença dos mesmos catalisadores como no estágio (a) com uma relação hidrogênio/monômero reduzida para produzir uma segunda resina multimodal.

5 10. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que o estágio (b) é processado com uma relação alfa-olefina/etileno aumentada.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que os catalisadores de sítio único compreendem um catalisador indenoindolila.

10 12. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que os catalisadores de sítio único compreendem um catalisador indenoindolila não ligado em ponte e um catalisador indenoindolila ligado em ponte.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, em que os catalisadores não ligados em ponte e ligados em ponte são misturados e suportados juntos.

15 14. Processo multiestágio compreendendo:
(a) polimerizar, na presença de dois catalisadores de sítio único, etileno ou uma mistura de etileno e uma C3 a C10 alfa-olefina com uma relação molar hidrogênio/monômero menor que 1/1 para produzir uma primeira resina multimodal; e

20 (b) continuar a polimerização na presença dos mesmos catalisadores como no estágio (a) com uma relação hidrogênio/monômero aumentada para produzir uma segunda resina multimodal.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que os catalisadores de sítio único compreendem um catalisador indenoindolila.

25 16. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que os catalisadores de sítio único compreendem um catalisador indenoindolila não ligado em ponte e um catalisador indenoindolila ligado em ponte.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, em que os catalisadores não ligados em ponte e ligados em ponte são misturados e suportados juntos.

30 18. Composição polietilênica contendo resina multimodal de sítio único A e resina multimodal de sítio único B, em que a resina A difere da resina B em peso molecular, composição monomérica, densidade, concen-

tração de ramificações de cadeia longa, ou distribuição de ramificações de cadeia longa.

19. Composição de acordo com a reivindicação 18, em que um modo de peso molecular mais alto de resina A se superpõe a um modo de peso molecular mais baixo de resina B.

20. Composição de acordo com a reivindicação 18, em que a resina A é um polietileno de alta densidade ou um polietileno de média densidade e a resina B é um polietileno linear de baixa densidade ou um polietileno de densidade ultrabaixa.

21. Composição de acordo com a reivindicação 18, em que tanto a resina A como a resina B têm ramificações de cadeia longa concentradas em seus modos de peso molecular mais alto.

22. Composição de acordo com a reivindicação 18, em que cada modo de resina A e resina B tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) menor ou igual a 3,5.

23. Artigo contendo a composição como definida na reivindicação 18.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PREPARAÇÃO DE POLIETILENO MULTIMODAL"**.

A presente invenção refere-se a uma composição polietilênica que é descrita. A composição contém resina multimodal de sítio único A e
 5 resina multimodal de sítio único B, em que a resina A difere da resina B em peso molecular, em composição monomérica, em densidade, em concentração ou distribuição de ramificações de cadeia longa, ou em combinações dos mesmos. É também divulgado um método para preparar a composição polietilênica. O método compreende polimerizar, na presença de dois ou
 10 mais catalisadores de sítio único, etileno ou sua mistura com uma C₃-C₁₀ α -olefina para formar uma primeira resina multimodal, e continuar a polimerização na presença dos mesmos catalisadores, mas com uma concentração de hidrogênio diferente, em uma composição monomérica diferente, ou em temperatura diferente, para formar uma segunda resina multimodal.