



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0819573-0 B1



(22) Data do Depósito: 18/12/2008

(45) Data de Concessão: 09/04/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO E ARTIGO

(51) Int.Cl.: C08F 10/00; C08F 10/02; C08F 110/02; C08F 210/02; C08F 210/16; (...).

(52) CPC: C08F 10/00; C08F 10/02; C08F 110/02; C08F 210/02; C08F 210/16; (...).

(30) Prioridade Unionista: 31/12/2007 US 61/017,947.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC..

(72) Inventor(es): MRIDULA KAPUR; ROBERT JORGENSEN; BURKHARD WAGNER; WILLIAM MICHIE.

(86) Pedido PCT: PCT US2008087378 de 18/12/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/085922 de 09/07/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/06/2010

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO E ARTIGO A invenção provê uma composição compreendendo uma mistura que compreende um polímero a base de etileno de alto peso molecular, e um polímero a base de etileno de baixo peso molecular, sendo que o polímero a base de etileno de alto peso molecular tem uma densidade menor ou igual a 0,955g/cm³, e sendo que a mistura tem um índice de fusão em carga elevada (I 21) maior ou igual a 15 g/10 min, e sendo que a mistura tem uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) maior ou igual a 15. A invenção provê também, uma composição compreendendo uma mistura que compreende um polímero a base de etileno de alto peso molecular, e um polímero a base de etileno de baixo peso molecular, e sendo que o polímero a base de etileno de alto peso molecular componente tem uma densidade menor ou igual a 0,945 g/cm³ e um índice de fusão (I 2) menor ou igual a 0,1 g/10 min, e sendo que a mistura tem um índice de fusão em carga elevada (I 21) menor ou igual a 15 g/10 min, e um índice de fusão (I 5) menor ou igual a 1 g/10 min, e uma distribuição de peso (...).

"COMPOSIÇÃO E ARTIGO"

[001] A presente invenção provê composições poliméricas à base de etileno e artigos preparados com as mesmas, e métodos para prepará-las. As composições da invenção são particularmente apropriadas para uso em artigos moldados por sopro, películas, tubos e outras aplicações.

[002] Resinas de polietileno de alta densidade (HDPE) catalisadas com cromo (Cr), produzidas por polimerização em pasta semifluida (polimerização em lama), têm boas propriedades de processamento, caracterizadas por apropriada dilatação e resistência à fusão, para aplicações em embalagens rígidas moldadas por sopro. Entretanto, elas carecem de um balanço ótimo requerido de resistência à fissuração mecanoquímica ambiental (ESCR) e rigidez para materiais agressivos à embalagem ou para fabricar embalagens leves. Em resinas catalisadas por Cr, maximiza-se a ESCR às custas da rigidez e vice-versa. Tecnologia de processo em fase gasosa com múltiplos reatores em combinação com catalisadores Ziegler-Natta (Z-N), provêm um meio para melhorar o balanço de propriedades físicas de resinas de HDPE, entretanto, este melhoramento vem acompanhado por processamento de resina insatisfatório. Resinas catalisadas por Z-N em fase gasosa têm, tipicamente menor dilatação e menor resistência à fusão quando se compara com resinas catalisadas por Cr.

[003] Após mais de 20 anos, desde a primeira introdução de produtos bimodais com elevada ESCR à base de Z-N no mercado de embalagens rígidas para substâncias químicas industriais e domésticas, tentou-se achar um meio de produzir uma resina bimodal com ondulação "como a de Cr", em

combinação com balanço de ESCR/rigidez "como a bimodal".

[004] A patente U.S. nº 6.194.520 divulga uma classe de misturas de polímeros de etileno de alta densidade e de pesos moleculares relativamente elevados. Divulgam-se as misturas como sendo capazes de serem moldadas por sopro com excelente processabilidade em artigos, por exemplo, garrafas, com propriedades mecânicas superiores e outras propriedades. As misturas têm uma densidade de pelo menos cerca de 0,930 g/cm³, um índice de fluxo (I₂₁) de pelo menos cerca de 2 g/10 min, uma razão de fluxo de matéria fundida (MFR), I₂₁/I₂, de pelo menos cerca de 60, e um índice de polidispersão (PDI) de pelo menos cerca de 8. Os polímeros da mistura consistem essencialmente de pelo menos cerca de 0,3% em peso de fração de um componente de peso molecular relativamente alto (HMW), tendo uma densidade de pelo menos cerca de 0,900 g/cm³, um índice de fusão de carga elevada (HLMI, I₂₁) de pelo menos cerca de 0,2 g/10 min, e uma razão de fluxo (FR) de pelo menos cerca de 10; e um componente de peso molecular relativamente baixo (LMW), tendo uma densidade de pelo menos cerca de 0,930 g/cm³, e um índice de fusão (I₂) não maior que cerca de 1000 g/10 min.

[005] A patente U.S. nº 6.248.831 divulga um processo para a produção de mistura de polietileno, in situ, compreendendo contatar etileno e pelo menos uma alfa-olefina com um sistema catalítico de magnésio/titânio, incluindo um precursor ativado parcialmente e um co-catalisador, em cada um de dois reatores de leito fluidizado ligados em série. Forma-se o precursor contatando um haleto de alquil alumínio com um produto de reação sólido, preparado a partir de um alcóxido de magnésio, um tetra-alcóxido de titânio, e um

agente melhorador de solubilidade. Produz-se um polímero de índice de fluxo (I_{21}) relativamente baixo num reator (I_{21} de cerca de 0,20 a cerca de 5,0 g/10 min, densidade de 0,890 a 0,940 g/cm³, I_{21}/I_2 de cerca de 20 a cerca de 65). Noutro reator, produz-se um copolímero de índice de fusão (I_2) relativamente elevado (I_2 de cerca de 80 a cerca de 1000 g/10 min, densidade de 0,925 a 0,970 g/cm³, I_{21}/I_2 de cerca de 20 a cerca de 65). A mistura tem um I_5 de cerca de 0,01 a cerca de 2,0 g/10 min, e I_{21}/I_5 de cerca de 20 a cerca de 45, densidade de 0,915 a 0,958 g/cm³, e MWD (distribuição de peso molecular) de cerca de 18 a cerca de 32.

[006] A patente U.S. nº 6.787.608 divulga uma composição de polietileno com uma distribuição bimodal de peso molecular, e artigos preparados com a mesma, tais como carga de topo elevada, artigos moldados por sopro, e tubos de transmissão e distribuição. A composição compreende um componente de homopolímero de etileno de baixo peso molecular, e um componente de interpolímero de etileno de alto peso molecular homogêneo. O componente de baixo peso molecular caracteriza-se por ter uma distribuição de peso molecular, MWD^L , menor que cerca de 8. A composição caracteriza-se por ter uma distribuição bimodal de peso molecular, e uma temperatura de transição dúctil-frágil, T_{db} , menor que -20°C. Em algumas incorporações, o componente de alto peso molecular caracteriza-se por uma distribuição de comonômero reversa.

[007] A publicação internacional nº WO 00/18814 (vide também EP1117709B1) divulga um processo para a preparação de resinas de polietileno tendo uma distribuição multimodal de peso molecular compreendendo: (I) contatar monômero de

etileno e um comonômero compreendendo uma alfa-olefina tendo de 3 a 10 átomos de carbono, com um primeiro sistema catalítico, num primeiro reator, em primeiras condições de polimerização para produzir um primeiro polietileno tendo um primeiro peso molecular, um HLMI de não mais que 0,5 g/10 min, e uma primeira densidade de não mais que 0,925 g/cm³; (II) prover um segundo polietileno tendo um segundo peso molecular menor e densidade maior; e (III) misturar o primeiro e segundo polietileno para formar uma resina de polietileno tendo uma distribuição multimodal de peso molecular. O primeiro sistema catalítico compreende: (a) um catalisador metallocênico compreendendo um composto de bis tetraidroindenila da fórmula geral: $(\text{IndH}_4)_2\text{R}''\text{MQ}_2$, na qual cada Ind é o mesmo ou diferente, e é indenila ou indenila substituído; R'' é uma ponte, que compreende um radical alquilenos de C₁-C₂₀, um dialquil germânio ou silício ou siloxano, ou um radical amina ou alquil fosfina, e que a ponte é substituída ou não-substituída; M é um metal de transição de Grupo IVB ou vanádio; e cada Q é hidrocarbila tendo de 1 a 20 átomos de carbono ou halogênio; e (b) um co-catalisador que ativa o catalisador componente. O segundo polietileno tendo sido produzido usando um catalisador diferente do composto de bis tetraidroindenila.

[008] A publicação internacional nº WO 2005/052010 divulga uma composição de catalisador Ziegler-Natta compreendendo uma mistura sólida formada por halogenação de: (A1) um precursor de catalisador seco por aspersão, compreendendo o produto de reação de um composto de magnésio, um composto de titânio não metallocênico, e pelo menos um composto não metallocênico de um metal de transição diferente

de titânio com (A2) um agente de halogenação de haleto orgânico de alumínio. Esta referência divulga também processos de polimerização usando a mesma, e polímeros formados a partir da mesma.

[009] A publicação U.S. nº 2004/0034169 (vide também WO 03/102075) divulga uma composição polimérica compreendendo um componente de polímero de etileno de LMW e um componente de polímero de etileno de HMW. Preferivelmente, o componente de polietileno de LMW e o componente de polietileno de HMW co-cristalizam na composição, tal que a composição exibe um único ou substancialmente único pico numa curva de distribuição de espessura de lamelas ("LTD"). O polímero de etileno para os componentes de polietileno de LMW e HMW pode ser homopolietileno ou copolímero de etileno.

[010] A patente U.S. nº 5.663.236 divulga uma composição de copolímero de etileno compreendendo um copolímero de etileno/ α -olefina obtido usando um catalisador contendo um oxi composto orgânico de alumínio, e pelo menos duas espécies de compostos metalocênicos específicos, e um polietileno de baixa densidade obtido por polimerização via radicais em alta pressão. As composições de copolímero de etileno/ α -olefina podem ser usadas em aplicações de moldagem e aplicações de películas.

[011] A patente europeia nº EP 1 141 045 B1 divulga um processo para a preparação de um polímero olefínico, o dito processo compreendendo polimerizar pelo menos uma olefina, na presença de um catalisador de múltiplos sítios para polimerização olefínica, e no qual o hidrogênio está presente numa concentração maior em um estágio de reação, e numa concentração menor no outro estágio de reação. O catalisador

de múltiplos sítios tem as seguintes propriedades: (I) um sítio catalítico metalocênico A, capaz de produzir um polímero componente de peso molecular diferente nas ditas concentrações de hidrogênio maior e menor, o MFR_2 do polímero produzido durante o estágio de reação com concentração de hidrogênio maior sendo de 100 a 2000; e (II) um sítio catalítico B capaz de produzir um polímero componente de um determinado peso molecular nas ditas concentrações de hidrogênio maior e menor, tal que a razão de MFR_2 dos polímeros componentes produzidos por sítio catalítico A, nos dois estágios de reação, nas duas concentrações diferentes de hidrogênio, seja de pelo menos 50, e a razão de MFR_2 dos polímeros componentes produzidos por sítio catalítico B seja menor que 10.

[012] A publicação internacional nº WO 2006/020623 divulga uma composição de procatalisador Ziegler-Natta na forma de partículas sólidas, e compreendendo parcelas de magnésio, haleto e metal de transição. As partículas têm um tamanho médio (D_{50}) de 10 a 70 μm , e se caracterizam por uma razão de tamanho de partícula D_{95}/D_5 menor ou igual a 10.

[013] A publicação internacional nº WO 2004/050722 divulga um sistema catalítico para a polimerização de etileno com olefinas de C_3 - C_{10} , e um processo de polimerização usando o dito sistema catalítico para produzir polímeros de etileno tendo uma ampla distribuição de peso molecular, bem como os polímeros obtidos por tal processo.

[014] A publicação internacional nº WO 2004/007610 divulga composições de HDPE misturado sob fusão, e métodos de mistura aplicáveis na fabricação de produtos de HDPE tais como tubos de HDPE corrugados de parede única e dupla, peças

e acessórios moldados e fabricados. Esta referência reivindica uma composição de polietileno misturado tendo um componente principal compreendendo um copolímero de HDPE de HMW misturado com pelo menos um homopolímero de HDPE de LMW e/ou pelo menos um copolímero de HDPE de LMW para produzir uma composição de polietileno misturado tendo um índice de fusão (MI) e densidade, tal que a resistência à fissuração mecanoquímica ambiental da composição misturada seja maior que 70 horas.

[015] O pedido de patente europeia nº EP 1 319 685 A1 divulga um processo para a preparação de resinas de polietileno tendo uma distribuição multimodal de peso molecular, compreendendo as etapas de: (I) prover uma primeira resina de polietileno de baixa densidade linear produzida com metaloceno (mLLDPE) de alto peso molecular tendo uma densidade de 0,920 a 0,940 g/cm³, e um HLMI de 0,05 a 2 g/10 min; (II) prover um segundo polietileno de alta densidade preparado ou com um catalisador Ziegler-Natta ou com um catalisador à base de cromo, o dito polietileno tendo uma densidade variando de 0,950 a 0,970 g/cm³, e um HLMI de 5 a 100 g/10 min; (III) misturar fisicamente o primeiro e segundo polietilenos para formar uma resina de polietileno tendo peso molecular semi-elevado, uma distribuição de peso molecular multimodal ou ampla, uma densidade variando de 0,948 a 0,958 g/cm³, e um HLMI de 2 a 20 g/10 min.

[016] A patente europeia nº EP 0 783 022 B1 reivindica uma composição polimérica do tipo de etileno compreendendo de 20 a 90% em peso de um polímero de tipo etileno (A) e de 80 a 10% em peso de um polímero de tipo etileno (B). O polímero de tipo etileno (A) é um polímero de etileno, ou um copolímero

de etileno e uma α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono, e tem uma densidade (d_A) de 0,96 a 0,980 g/cm³, e uma viscosidade intrínseca (η) de 0,5 a 3,0 dL/g. O polímero de tipo etileno (B) é um polímero de etileno, ou um copolímero de etileno e uma α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono, e tem uma densidade (d_B) de 0,91 a 0,965 g/cm³, e uma viscosidade intrínseca (η) de 1,0 a 10 dL/g. Pelo menos um dos polímeros (A) e (B) é preparado usando um catalisador metalocênico. A composição de polímeros tipo etileno tem as seguintes propriedades: d_A/d_B é maior que 1; a densidade é de 0,940 a 0,970 g/cm³; a MFR é de 0,005 a 20 g/10 min; a MFR e a tensão de fusão (MT) satisfazem a seguinte relação: $\log(MT) \geq -0,4\log(MFR)$; e a razão de dilatação diametral ultrapassa 1,35.

[017] A publicação internacional nº WO 97/27225 divulga um processo para a polimerização de etileno, e opcionalmente α -olefinas, para homopolímeros ou copolímeros de etileno tendo uma distribuição de peso molecular ampla, e compreendendo a polimerização de 100-80% em peso de etileno, e 0-20% em peso de comonômero na presença de dois catalisadores A e B independentes presentes simultaneamente. O catalisador A, depositado num suporte inorgânico, compreende cromo num estado de oxidação predominantemente igual a 2. O catalisador B compreende um composto de bis-ciclopentadienil cromo reagido com um suporte inorgânico. A composição de polietileno produzida compreende 40-80% em peso de um primeiro polietileno, e 60-20% em peso de um segundo polietileno. O primeiro polietileno caracteriza-se por ter um índice de fusão $MI_{21} < 5$, e uma polidispersão $M_w/M_n > 15$. O segundo polietileno caracteriza-se por ter um índice de fusão

$MI_2 > 300$ e conter ramificações alquila num número de até 20% do número correspondente de ramificações laterais no dito primeiro polietileno.

[018] A publicação internacional nº WO 01/23446 A1 divulga um composto de moldagem de polietileno com distribuição de peso molecular multimodal. O composto de moldagem tem uma densidade total $\geq 0,940 \text{ g/cm}^3$, e um MFI 190/5 na faixa de 0,01 a 10 g/10 min. O composto de moldagem inventivo contém de 30 a 60% em peso de um homopolímero de etileno A de baixo peso molecular, que é provido com um número de viscosidade, VZ_A , na faixa de 40 a 150 cm^3/g . O composto de moldagem compreende também de 30 a 65% em peso de um copolímero B de alto peso molecular, consistindo de etileno e uma olefina adicional com 4 a 10 átomos de carbono, e tendo um número de viscosidade, VZ_B , na faixa de 150 a 800 cm^3/g . O composto de moldagem compreende ainda de 1 a 30% em peso de homopolímero de etileno C de ultraelevado peso molecular, que é provido com um número de viscosidade, VZ_B , na faixa de 900 a 3000 cm^3/g .

[019] A publicação internacional nº WO 00/71615 divulga o uso em moldagem por injeção ou em revestimento por extrusão de recipientes, fechamentos e tampas para líquidos de um HDPE compreendendo pelo menos dois polietilenos componentes tendo diferentes distribuições de pesos moleculares, e sendo que pelo menos um dos ditos componentes é um copolímero de etileno.

[020] O pedido de patente europeia nº EP 0 757 076 divulga um processo para extrusão compreendendo: (I) misturar um ou mais polietilenos, cada polietileno sendo preparado por um processo em baixa pressão, e tendo uma densidade maior ou

igual à cerca de 0,918 g/cm³, com um ou mais hidrocarbonetos alicíclicos saturados, que são líquidos em temperatura de processo, não-polares, essencialmente amorfos, e contendo menos que cerca de 15% em peso de cera de parafina. Os componentes são misturados numa quantidade de cerca de 0,5 a cerca de 15 partes em peso de hidrocarbonetos por 190 partes em peso de polietilenos; e (II) extrudar a mistura.

[021] Divulgam-se composições adicionais em WO 2007/117520 e em WO 2007/024746.

[022] Permanece a necessidade de resinas à base de etileno tendo dilatação "como Cr" e combinação de ESCR/rigidez "como bimodal". Há ainda necessidade de tais resinas que possam ser extrudadas em equipamento de moldagem por sopro existente, sem a necessidade de maiores mudanças de programação de parison e usinagem com ferramenta. Estas necessidades e outras foram satisfeitas pela invenção seguinte.

Sumário da invenção

[023] A invenção provê uma composição compreendendo uma mistura que compreende um polímero à base de etileno de alto peso molecular, e um polímero à base de etileno de baixo peso molecular, sendo que o polímero à base de etileno de alto peso molecular tem uma densidade menor ou igual a 0,955 g/cm³, e sendo que a mistura tem um índice de fusão em carga elevada (I_{21}) maior ou igual a 15 g/10 min, e sendo que a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 15.

[024] A invenção provê também uma composição compreendendo uma mistura que compreende um polímero à base de etileno de alto peso molecular, e um polímero à base de

etileno de baixo peso molecular, e sendo que o polímero à base de etileno de alto peso molecular componente tem uma densidade menor ou igual a $0,945 \text{ g/cm}^3$, e um índice de fusão (I_2) menor ou igual a $0,1 \text{ g/10 min}$, e sendo que a mistura tem um índice de fusão em carga elevada (I_{21}) menor ou igual a 15 g/10 min , e um índice de fusão (I_5) menor ou igual a 1 g/10 min , e uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 15.

[025] A invenção provê também uma composição compreendendo uma mistura que compreende um polímero à base de etileno de alto peso molecular, e um polímero à base de etileno de baixo peso molecular, e sendo que o interpolímero à base de etileno de alto peso molecular tem uma densidade menor ou igual a $0,945 \text{ g/cm}^3$, e um índice de fusão (I_2) menor ou igual a $0,1 \text{ g/10 min}$, e sendo que a mistura tem um índice de fusão em carga elevada (I_{21}) maior ou igual a 1 g/10 min , e uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 15.

[026] A invenção provê também uma composição compreendendo uma mistura que compreende um polímero à base de etileno de alto peso molecular, e um polímero à base de etileno de baixo peso molecular, sendo que o polímero à base de etileno de alto peso molecular tem as seguintes propriedades: (I) uma densidade menor ou igual a $0,955 \text{ g/cm}^3$, (II) um índice de fusão em carga elevada (I_{21}) maior ou igual a $0,05 \text{ g/10 min}$, e sendo que a mistura tem uma fração ponderal maior ou igual a 4% em peso, com base no peso da mistura, que compreende moléculas poliméricas tendo um peso molecular maior ou igual a 10^6 g/mol , e sendo que a mistura tem uma densidade maior ou igual a $0,93 \text{ g/cm}^3$.

Breve descrição dos desenhos

[027] A Figura 1 mostra um perfil de geração estática num reator de fase gasosa;

[028] A Figura 2A mostra um gráfico de resposta de cromatografia de permeação em gel (GPC) de espalhamento de luz (LS) contra volume de retenção para o Exemplo Inventivo 11 e para vários Exemplos Comparativos (UNIVAL™ DMDA 6200, CONTINUUM™ DMDA 6620, e ExxonMobil 9856B);

[029] As Figuras 2B e 2C mostram perfis de distribuição de pesos moleculares para o Exemplo Inventivo 11 e para vários Exemplos Comparativos (UNIVAL™ DMDA 6200, CONTINUUM™ DMDA 6620, e ExxonMobil 9856B) determinados por GPC de espalhamento de luz laser de baixo ângulo (LALLS) e GPC convencional, respectivamente;

[030] A Figura 3 mostra perfis de reologia para os Exemplos Inventivos 4-6, 9 e 11 e para quatro Exemplos Comparativos (UNIVAL™ DMDA 6200, CONTINUUM™ DMDA 6620, ExxonMobil 9856B e Equistar 5840);

[031] A Figura 4 mostra perfis de resistência à fusão para os Exemplos Inventivos 5 e 11 e para quatro Exemplos Comparativos (UNIVAL™ DMDA 6200, CONTINUUM™ DMDA 6620, ExxonMobil 9856B e Equistar 5840);

[032] A Figura 5 mostra aumento de peso de garrafa para os Exemplos Inventivos 4-6, e 8-12 e para cinco Exemplos Comparativos (UNIVAL™ DMDA 6200, CONTINUUM™ DMDA 6601, CONTINUUM™ DMDA 6620, ExxonMobil 9856B e Equistar 5840).

[033] A Figura 6 mostra perfil de ATREF (fracionamento por eluição com elevação de temperatura)-DV (viscosimetria diferencial) para o Exemplo Inventivo 11 e para vários Exemplos Comparativos (UNIVAL™ DMDA 6200, CONTINUUM™ DMDA

6620, ExxonMobil 9856B e Equistar 5840);

[034] A Figura 7 mostra a variação de tangente delta de resina para os Exemplos Inventivos 4-6, 9 e 11, e para quatro Exemplos Comparativos (UNIVAL™ DMDA 6200, CONTINUUM™ DMDA 6620, ExxonMobil 9856B e Equistar 5840); e

[035] A Figura 8 mostra o molde de garrafa cônico usado no método de medição de aumento de peso de garrafa.

Descrição detalhada da invenção

[036] A invenção provê composições com distribuições de peso molecular multimodal selecionadas, tal que a distribuição se preferencialmente melhorada no lado de alto peso molecular pela incorporação de uma cauda de alto peso molecular acentuada, em combinação com incorporação de comonômero preferencial no componente de alto peso molecular da resina. As composições inventivas têm "dilatação como Cr", e melhor ESCR e rigidez, comparadas às resinas bimodais "catalisadas por Ziegler-Natta" padronizadas para aplicações e moldagem por sopro.

[037] Mais especificamente, a invenção provê uma composição compreendendo uma mistura que compreende um polímero à base de etileno de alto peso molecular, e um polímero à base de etileno de baixo peso molecular, sendo que o interpolímero à base de etileno de alto peso molecular tem uma densidade menor ou igual a $0,955 \text{ g/cm}^3$, preferivelmente menor ou igual a $0,950 \text{ g/cm}^3$, mais preferivelmente menor ou igual a $0,945 \text{ g/cm}^3$, e ainda mais preferivelmente menor ou igual a $0,940 \text{ g/cm}^3$, e sendo que a mistura tem um índice de fusão em carga elevada (I_{21}) maior ou igual a 15 g/10 min, e sendo que a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 15.

[038] Determina-se a distribuição de peso molecular ou por GPC convencional ou por GPC de LS (espalhamento de luz). Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular tanto por GPC convencional como por GPC de LS (determina-se M_w (absoluto) por GPC de LS e M_n é determinado por GPC convencional).

[039] Numa incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 18. Noutra incorporação a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 20. Determina-se a distribuição de peso molecular ou por GPC convencional ou por GPC de LS. Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[040] Noutra incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 18. Noutra incorporação a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 20. Determina-se a distribuição de peso molecular tanto por GPC convencional como por GPC de LS. Determina-se M_w (absoluto) por GPC de LS e M_n é determinado por GPC convencional.

[041] Numa incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno.

[042] Numa incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um interpolímero à base de etileno.

[043] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um homopolímero de polietileno.

[044] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno ramificado heterogeneamente. Como é conhecido na técnica, tipicamente, um interpolímero ramificado heterogeneamente é produzido por catalisadores de tipo Ziegler-Natta, e contém uma distribuição não homogênea de comonômero entre as moléculas do interpolímero.

[045] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um interpolímero à base de etileno ramificado heterogeneamente.

[046] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular componente tem um índice de fusão, I_{21} , maior ou igual a 0,05 g/10 min. Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular componente tem um índice de fusão, I_{21} , maior ou igual a 0,1 g/10 min.

[047] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular componente tem um índice de fusão, I_{21} , menor ou igual a 2 g/10 min, preferivelmente menor ou igual a 1,5 g/10 min.

[048] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular componente tem um índice de fusão, I_2 , maior ou igual a 20 g/10 min.

[049] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular componente tem um índice de fusão, I_2 , menor ou igual a 20 g/10 min.

[050] Noutra incorporação, a mistura tem uma densidade menor ou igual a 0,970 g/cm³.

[051] Já noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão, I_{21} , maior ou igual a 20 g/10 min.

[052] Uma composição inventiva pode compreender uma

combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[053] Cada um dos componentes (mistura, componente de alto peso molecular, componente de baixo peso molecular) de uma composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[054] A invenção provê também uma composição compreendendo uma mistura que compreende um polímero à base de etileno de alto peso molecular, e um polímero à base de etileno de baixo peso molecular, e sendo que o polímero à base de etileno de alto peso molecular componente tem uma densidade menor ou igual a $0,945 \text{ g/cm}^3$, preferivelmente menor ou igual a $0,940 \text{ g/cm}^3$ e um índice de fusão (I_2) menor ou igual a $0,1 \text{ g/10 min}$, e sendo que a mistura tem um índice de fusão em carga elevada (I_{21}) menor ou igual a 15 g/10 min , e um índice de fusão (I_5) menor ou igual a 1 g/10 min , e uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 15.

[055] Determina-se a distribuição de peso molecular ou por GPC convencional ou por GPC de LS (espalhamento de luz). Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular tanto por GPC convencional como por GPC de LS (determina-se M_w (absoluto) por GPC de LS e M_n é determinado por GPC convencional).

[056] Numa incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 18. Noutra incorporação a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 20. Determina-se a distribuição de peso molecular ou por GPC convencional ou por GPC de LS. Numa

incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[057] Noutra incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 18. Noutra incorporação a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 20. Determina-se a distribuição de peso molecular tanto por GPC convencional como por GPC de LS. Determina-se M_w (absoluto) por GPC de LS e M_n é determinado por GPC convencional.

[058] Noutra incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 25, determinada ou por GPC convencional ou por GPC de LS. Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[059] Noutra incorporação a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 25. Determina-se a distribuição de peso molecular tanto por GPC convencional como por GPC de LS. Determina-se M_w (absoluto) por GPC de LS e M_n é determinado por GPC convencional.

[060] Numa incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno.

[061] Numa incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um interpolímero à base de etileno.

[062] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um homopolímero de polietileno.

[063] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno ramificado heterogeneamente.

[064] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um interpolímero à base de etileno ramificado heterogeneamente.

[065] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular componente tem um índice de fusão, I_2 , menor ou igual a 0,1 g/10 min.

[066] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular componente tem um índice de fusão, I_2 , maior ou igual a 20 g/10 min.

[067] Noutra incorporação, a mistura tem uma densidade menor ou igual a 0,970 g/cm³.

[068] Noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão, I_{21} , menor ou igual a 10 g/10 min.

[069] Noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão, I_{21} , menor ou igual a 5 g/10 min. Noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão, I_{21} , menor ou igual a 1 g/10 min.

[070] Uma composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[071] Cada um dos componentes (mistura, componente de alto peso molecular, componente de baixo peso molecular) de uma composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[072] A invenção provê também uma composição compreendendo uma mistura que compreende um polímero à base de etileno de alto peso molecular, e um polímero à base de etileno de baixo peso molecular, e sendo que o polímero à base de etileno de alto peso molecular tem uma densidade menor ou igual a 0,945 g/cm³, e um índice de fusão (I_2) menor ou igual a 0,1 g/10 min, e sendo que a mistura tem um índice

de fusão em carga elevada (I_{21}) maior ou igual a 1 g/10 min, e uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 15.

[073] Determina-se a distribuição de peso molecular ou por GPC convencional ou por GPC de LS (espalhamento de luz). Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular tanto por GPC convencional como por GPC de LS (determina-se M_w (absoluto) por GPC de LS e M_n é determinado por GPC convencional).

[074] Numa incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 18. Noutra incorporação a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 20. Determina-se a distribuição de peso molecular ou por GPC convencional ou por GPC de LS. Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[075] Noutra incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 18. Noutra incorporação a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 20. Determina-se a distribuição de peso molecular tanto por GPC convencional como por GPC de LS. Determina-se M_w (absoluto) por GPC de LS e M_n é determinado por GPC convencional.

[076] Numa incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno.

[077] Numa incorporação, o polímero à base de etileno de

baixo peso molecular é um interpolímero à base de etileno.

[078] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um homopolímero de polietileno.

[079] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno ramificado heterogeneamente.

[080] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um interpolímero à base de etileno ramificado heterogeneamente.

[081] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular componente tem um índice de fusão, I_2 , maior ou igual a 20 g/10 min.

[082] Noutra incorporação, a mistura tem uma densidade menor ou igual a 0,970 g/cm³.

[083] Já noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão, I_{21} , maior ou igual a 10 g/10 min.

[084] Uma composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[085] Cada um dos componentes (mistura, componente de alto peso molecular, componente de baixo peso molecular) de uma composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[086] A invenção provê também uma composição compreendendo uma mistura que compreende um polímero à base de etileno de alto peso molecular, e um polímero à base de etileno de baixo peso molecular, sendo que o polímero à base de etileno de alto peso molecular tem as seguintes propriedades: (I) uma densidade menor ou igual a 0,955 g/cm³, (II) um índice de fusão em carga elevada (I_{21}) maior ou igual a 0,05 g/10 min, e sendo que a mistura tem uma fração

ponderal maior ou igual a 4% em peso, com base no peso da mistura, que compreende moléculas poliméricas tendo um peso molecular maior que 10^6 g/mol, e sendo que a mistura tem uma densidade maior ou igual a $0,93$ g/cm³.

[087] A fração ponderal maior ou igual a 4% em peso, com base no peso da mistura, compreendendo moléculas poliméricas que têm um peso molecular maior que 10^6 g/mol é determinada pelas respectivas frações de área de perfil de GPC convencional ou de LS da mistura. Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[088] Noutra incorporação, a mistura tem uma fração ponderal maior ou igual a 4,5, preferivelmente maior ou igual a 5% em peso, com base no peso da mistura, compreendendo moléculas poliméricas que têm um peso molecular maior que 10^6 g/mol, determinada pelas respectivas frações de área de perfil de GPC convencional ou de LS da mistura. Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[089] Numa incorporação, a mistura tem uma densidade menor ou igual a $0,97$ g/cm³. Noutra incorporação, a mistura tem uma densidade menor ou igual a $0,96$ g/cm³.

[090] Numa incorporação, a mistura tem uma densidade maior ou igual a $0,92$ g/cm³. Noutra incorporação, a mistura tem uma densidade maior ou igual a $0,93$ g/cm³.

[091] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno.

[092] Numa incorporação, o polímero à base de etileno de

baixo peso molecular é um interpolímero à base de etileno.

[093] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um homopolímero de polietileno.

[094] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno ramificado heterogeneamente.

[095] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um interpolímero à base de etileno ramificado heterogeneamente.

[096] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular componente tem um índice de fusão, I_{21} , maior ou igual a 0,1 g/10 min.

[097] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular componente tem um índice de fusão, I_{21} , menor ou igual a 2 g/10 min, preferivelmente menor ou igual a 1,5 g/10 min.

[098] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular tem um índice de fusão, I_2 , menor ou igual a 0,1 g/10 min.

[099] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular tem um índice de fusão, I_2 , maior ou igual a 20 g/10 min.

[100] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular tem um índice de fusão, I_2 , maior ou igual a 1 g/10 min. Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular tem um índice de fusão, I_2 , maior ou igual a 5 g/10 min. Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular tem um índice de fusão, I_2 , maior ou igual a 10 g/10 min.

[101] Noutra incorporação, a mistura tem um índice de

fusão, I_{21} , maior ou igual a 20 g/10 min.

[102] Noutra incorporação, mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 15. Noutra incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 18. Noutra incorporação a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 20. Determina-se a distribuição de peso molecular ou por GPC convencional ou por GPC de LS. Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[103] Noutra incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 15. Noutra incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 18. Noutra incorporação a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 20. Determina-se a distribuição de peso molecular tanto por GPC convencional como por GPC de LS. Determina-se M_w (absoluto) por GPC de LS e M_n é determinado por GPC convencional.

[104] Uma composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[105] Cada um dos componentes (mistura, componente de alto peso molecular, componente de baixo peso molecular) de uma composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[106] Noutra incorporação, numa composição inventiva tal como aqui descrita, o polímero à base de etileno de alto peso molecular, e preferivelmente um interpolímero à base de etileno, está presente numa quantidade de 40 a 70% em peso,

preferivelmente de 50 a 70% em peso, com base no peso soma do polímero à base de etileno de alto peso molecular e do polímero à base de etileno de baixo peso molecular.

[107] Noutra incorporação, numa composição inventiva tal como aqui descrita, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular está presente numa quantidade de 30 a 50% em peso, com base no peso soma do componente de alto peso molecular e do componente de baixo peso molecular.

[108] Noutra incorporação, numa composição inventiva, o interpolímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero de etileno/ α -olefina. Numa incorporação adicional, a α -olefina é selecionada do grupo consistindo de α -olefinas de C₃ a C₁₀. Já noutra incorporação ainda, a α -olefina é selecionada do grupo consistindo de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 1-noneno e 1-deceno, e preferivelmente é selecionada do grupo consistindo de propileno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, e mais preferivelmente a α -olefina é 1-hexeno.

[109] Noutra incorporação, numa composição inventiva, o interpolímero à base de etileno de baixo peso molecular é um interpolímero de etileno/ α -olefina. Numa incorporação adicional, a α -olefina é selecionada do grupo consistindo de α -olefinas de C₃ a C₁₀. Já noutra incorporação ainda, a α -olefina é selecionada do grupo consistindo de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 1-noneno e 1-deceno, e preferivelmente é selecionada do grupo consistindo de propileno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, e mais preferivelmente a α -olefina é 1-hexeno.

[110] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular de uma composição inventiva tem um

peso molecular médio ponderal (M_w) maior ou igual a 10^5 g/mol, determinado por GPC ou GPC de LS. Numa incorporação adicional, a distribuição de peso molecular é determinada por GPC de LS.

[111] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular de uma composição inventiva tem um peso molecular médio z (M_z) maior ou igual a 10^6 g/mol, determinado por GPC ou GPC de LS. Numa incorporação adicional, a distribuição de peso molecular é determinada por GPC de LS.

[112] Noutra incorporação, a mistura de uma composição inventiva tem uma fração ponderal maior ou igual a 4,5, preferivelmente maior ou igual a 5% em peso, com base no peso da mistura, compreendendo moléculas que têm um peso molecular maior que 10^6 g/mol, determinada pelas respectivas frações de área de perfil de GPC convencional ou de LS da mistura. Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[113] Noutra incorporação, a mistura de uma composição inventiva tem uma fração ponderal maior ou igual a 6% em peso, com base no peso da mistura, compreendendo moléculas que têm um peso molecular maior que 10^6 g/mol, determinada pelas respectivas frações de área de perfil de GPC convencional ou de LS da mistura.

[114] Noutra incorporação, a mistura de uma composição inventiva tem uma fração ponderal maior ou igual a 8% em peso, com base no peso da mistura, compreendendo moléculas que têm um peso molecular maior que 10^6 g/mol, determinada pelas respectivas frações de área de perfil de GPC

convencional ou de LS da mistura.

[115] Noutra incorporação, a mistura de uma composição inventiva tem uma fração ponderal maior ou igual a 10% em peso, com base no peso da mistura, compreendendo moléculas que têm um peso molecular maior que 10^6 g/mol, determinada pelas respectivas frações de área de perfil de GPC convencional ou de LS da mistura.

[116] Noutra incorporação, a mistura de uma composição inventiva tem uma fração ponderal maior ou igual a 0,1, preferivelmente maior ou igual a 0,5, mais preferivelmente maior ou igual a 1% em peso, com base no peso da mistura, compreendendo moléculas que têm um peso molecular maior que 10^7 g/mol, determinada pelas respectivas frações de área de perfil de GPC convencional ou de LS da mistura.

[117] Noutra incorporação, uma composição inventiva tem uma fração ponderal maior ou igual a 4,5, preferivelmente maior ou igual a 5% em peso, com base no peso da composição, compreendendo moléculas que têm um peso molecular maior que 10^6 g/mol, determinada pelas respectivas frações de área de perfil de GPC convencional ou de LS da composição. Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[118] Noutra incorporação, uma composição inventiva tem uma fração ponderal maior ou igual a 6% em peso, com base no peso da composição, compreendendo moléculas que têm um peso molecular maior que 10^6 g/mol, determinada pelas respectivas frações de área de perfil de GPC convencional ou de LS da composição. Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra

incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[119] Noutra incorporação, uma composição inventiva tem uma fração ponderal maior ou igual a 8% em peso, com base no peso da composição, compreendendo moléculas que têm um peso molecular maior que 10^6 g/mol, determinada pelas respectivas frações de área de perfil de GPC convencional ou de LS da composição. Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[120] Noutra incorporação, uma composição inventiva tem uma fração ponderal maior ou igual a 10% em peso, com base no peso da composição, compreendendo moléculas que têm um peso molecular maior que 10^6 g/mol, determinada pelas respectivas frações de área de perfil de GPC convencional ou de LS da composição. Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[121] Noutra incorporação, uma composição inventiva tem uma fração ponderal maior ou igual a 0,1, preferivelmente maior ou igual a 0,5, mais preferivelmente maior ou igual a 1% em peso, com base no peso da composição, compreendendo moléculas que têm um peso molecular maior que 10^7 g/mol, determinada pelas respectivas frações de área de perfil de GPC convencional ou de LS da composição.

[122] Noutra incorporação, cada componente de uma composição inventiva é independentemente formado na presença de pelo menos um catalisador que compreende pelo menos dois

sítios catalíticos.

[123] Uma composição inventiva pode compreender ainda um ou mais aditivos. Numa incorporação adicional, o um ou mais aditivos são selecionados do grupo consistindo de aminas impedidas, fenóis impedidos, desativadores metálicos, absorvedores de UV, decompositores de hidroperóxido, tio-sinérgicos, varredores de radicais alquila, estabilizadores de amina impedida, estabilizadores multifuncionais, fosfitos, fosfonitos, neutralizadores de ácidos, auxiliares de processamento, agentes nucleantes, estearatos de ácidos graxos, elastômeros fluorados, agentes de deslizamento, agentes antiaderentes, cargas (de tamanho regular e nanométricas), e combinações dos mesmos. Noutra incorporação, o um ou mais aditivos são selecionados do grupo consistindo de CYASORB 3529 (Cytec), IRGANOX 1010 (Ciba Specialty Chemicals), IRGANOX 1076 (Ciba Specialty Chemicals), IRGANOX 1330 (Ciba Specialty Chemicals), IRGANOX MD1024 (Ciba Specialty Chemicals), IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals), estearato de cálcio, DYNAMAR FX 5911X ou G (3M Manufacturing & Industry), e combinações dos mesmos. Já noutra incorporação, o um ou mais aditivos são selecionados do grupo consistindo de CYASORB 3529, IRGANOX 1010, IRGANOX 1076, IRGANOX 1330, IRGANOX MD1024, DOVERPHOS 9228 (Dover Chemical Corp.), estearato de cálcio, DYNAMAR FX 5911X ou G, e combinações dos mesmos. Noutra incorporação, o um ou mais aditivos são selecionados do grupo consistindo de UV N30 (Clariant), IRGANOX 1330, IRGANOX MD1024, HO3, DOVERPHOS 9228, estearato de cálcio, DYNAMAR FX 5911X ou G, e combinações dos mesmos.

[124] Noutra incorporação, a mistura de uma composição

inventiva tem uma viscosidade complexa (η^*) a $0,02 \text{ s}^{-1}$ e 190°C , maior ou igual a 65 kPa.s .

[125] Noutra incorporação, uma composição inventiva tem uma viscosidade complexa (η^*) a $0,02 \text{ s}^{-1}$ e 190°C , maior ou igual a 65 kPa.s .

[126] Noutra incorporação, a mistura de uma composição inventiva tem uma dilatação de extrudado (t_{300} medida numa taxa de cisalhamento de 300 s^{-1} e 190°C) maior que 18 segundos.

[127] Noutra incorporação, uma composição inventiva tem uma dilatação de extrudado (t_{300} medida numa taxa de cisalhamento de 300 s^{-1} e 190°C) maior que 18 segundos.

[128] Noutra incorporação, a mistura de uma composição inventiva tem um valor F_{50} de ESCR maior ou igual a 300 horas, determinado por ASTM D-1693, Método B, e 10% em volume de solução aquosa de IGEPAL CO 630.

[129] Noutra incorporação, uma composição inventiva tem um valor F_{50} de ESCR maior ou igual a 300 horas, determinado por ASTM D-1693, Método B, e 10% em volume de solução aquosa de IGEPAL CO 630.

[130] Noutra incorporação, a mistura de uma composição inventiva tem um valor de tg delta (G''/G'), medido a $0,02 \text{ s}^{-1}$ e 190°C , menor ou igual a 2,5, e preferivelmente menor ou igual a 2,1.

[131] Noutra incorporação, uma composição inventiva tem um valor de tg delta (G''/G'), medido a $0,02 \text{ s}^{-1}$ e 190°C , menor ou igual a 2,5, e preferivelmente menor ou igual a 2,1.

[132] Noutra incorporação, a mistura de uma composição inventiva tem uma quantidade de grupos vinila trans por 1000 átomos de carbono menor ou igual a 0,02, preferivelmente

menor ou igual a 0,015, e mais preferivelmente menor ou igual a 0,01.

[133] Noutra incorporação, a mistura de uma composição inventiva tem uma quantidade de grupos vinila trans por 1000 átomos de carbono menor ou igual a 0,20, preferivelmente menor ou igual a 0,17, e mais preferivelmente menor ou igual a 0,15.

[134] Noutra incorporação, uma composição inventiva tem uma quantidade de grupos vinila trans por 1000 átomos de carbono menor ou igual a 0,020, preferivelmente menor ou igual a 0,015, e mais preferivelmente menor ou igual a 0,010.

[135] Noutra incorporação, uma composição inventiva tem uma quantidade de grupos vinila trans por 1000 átomos de carbono menor ou igual a 0,200, preferivelmente menor ou igual a 0,170, e mais preferivelmente menor ou igual a 0,150.

[136] Noutra incorporação, a mistura de uma composição inventiva tem um peso molecular médio viscosimétrico (M_v) maior ou igual a 70.000 g/mol, determinado por ATREF.

[137] Noutra incorporação, uma composição inventiva tem um peso molecular médio viscosimétrico (M_v) maior ou igual a 70.000 g/mol, determinado por ATREF.

[138] Noutra incorporação, a distribuição de ramificação de cadeia curta da mistura de uma composição inventiva mostra dois picos ou um pico com uma cauda ou encosta estendida em temperaturas maiores ou iguais a 80°C, determinada por ATREF. Numa incorporação adicional, a mistura tem um peso molecular médio viscosimétrico (M_v) maior ou igual a 70.000 g/mol, determinado por ATREF.

[139] Noutra incorporação, a distribuição de ramificação de cadeia curta da mistura de uma composição inventiva mostra

dois picos em temperaturas maiores ou iguais a 80°C, determinada por ATREF. Numa incorporação adicional, a mistura tem um peso molecular médio viscosimétrico (M_v) maior ou igual a 70.000 g/mol, determinado por ATREF.

[140] Noutra incorporação, a distribuição de ramificação de cadeia curta da mistura de uma composição inventiva mostra um pico com uma cauda ou encosta estendida em temperaturas maiores ou iguais a 80°C, determinada por ATREF. Numa incorporação adicional, a mistura tem um peso molecular médio viscosimétrico (M_v) maior ou igual a 70.000 g/mol, determinado por ATREF.

[141] Noutra incorporação, a distribuição de ramificação de cadeia curta de uma composição inventiva mostra dois picos ou um pico com uma cauda ou encosta estendida em temperaturas maiores ou iguais a 80°C, determinada por ATREF. Numa incorporação adicional, a composição tem um peso molecular médio viscosimétrico (M_v) maior ou igual a 70.000 g/mol, determinado por ATREF.

[142] Noutra incorporação, a distribuição de ramificação de cadeia curta de uma composição inventiva mostra dois picos em temperaturas maiores ou iguais a 80°C, determinada por ATREF. Numa incorporação adicional, a composição tem um peso molecular médio viscosimétrico (M_v) maior ou igual a 70.000 g/mol, determinado por ATREF.

[143] Noutra incorporação, a distribuição de ramificação de cadeia curta de uma composição inventiva mostra um pico com uma cauda ou encosta estendida em temperaturas maiores ou iguais a 80°C, determinada por ATREF. Numa incorporação adicional, a composição tem um peso molecular médio viscosimétrico (M_v) maior ou igual a 70.000 g/mol,

determinado por ATREF.

[144] Uma composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[145] Cada um dos componentes (mistura, HMW, LMW) de uma composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[146] A invenção provê também um artigo compreendendo pelo menos um componente formado de uma composição inventiva. Numa incorporação adicional, o artigo é um tubo. Noutra incorporação, o tubo é um tubo de "uso doméstico". Noutra incorporação, usa-se o tubo com propósitos de formar uma tubulação. Noutra incorporação, o tubo é um tubo de gás natural. Noutra incorporação, o tubo tem baixa flexão.

[147] Noutra incorporação, o artigo é um artigo moldado por sopro. Numa incorporação adicional, o artigo é um recipiente oco. Noutra incorporação ainda, o artigo moldado oco é uma garrafa ou tambor.

[148] Noutra incorporação, o artigo é uma geomembrana, pingadeira ou fita agrícola.

[149] Noutra incorporação, o artigo é uma fita, um saco para transportar carga pesada, uma fita elástica, ou uma película bi-orientada.

[150] A invenção provê também um tubo compreendendo pelo menos um componente formado de uma composição inventiva.

[151] A invenção provê também uma película compreendendo pelo menos um componente formado de uma composição inventiva. Numa incorporação adicional, a película é uma película separadora de bateria. Numa incorporação ainda, a película é um forro pelicular, por exemplo, tal como se usa em saches de chá, sacos de mercearia, revestimentos de latas, e outras

aplicações de revestimentos.

[152] Um artigo inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[153] A invenção provê também um método para preparar uma composição inventiva compreendendo: (a) polimerizar o polímero à base de etileno de alto peso molecular ou o polímero à base de etileno de baixo peso molecular num primeiro reator, na presença de um sistema catalítico Ziegler-Natta de metal misto, para formar um primeiro produto polimérico; (b) transferir o primeiro produto polimérico para um segundo reator; (c) polimerizar, no segundo reator, o polímero à base de etileno não produzido no primeiro reator para formar a mistura; e (d) opcionalmente, compor a mistura com um ou mais aditivos.

[154] Numa incorporação, pelo menos um reator é um reator de fase gasosa. Numa incorporação adicional, os dois reatores são reatores de fase gasosa.

[155] Noutra incorporação, a polimerização do polímero à base de etileno de alto peso molecular componente e/ou do polímero à base de etileno de baixo peso molecular componente ocorrem por uma polimerização em fase gasosa.

[156] Um método inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

Composição polimérica

[157] Como discutido acima, as composições inventivas compreendem uma mistura contendo um polímero à base de etileno de alto peso molecular e um polímero à base de etileno de baixo peso molecular. Abaixo, descrevem-se características adicionais destes componentes.

[158] Numa incorporação, a composição compreende uma

quantidade maior ou igual a 90% em peso, preferivelmente maior ou igual a 95% em peso, e mais preferivelmente maior ou igual a 98% em peso do peso soma dos componentes de alto peso molecular e de baixo peso molecular, com base no peso da composição.

[159] Noutra incorporação, a composição não compreende qualquer outro polímero, exceto o componente de alto peso molecular e o componente de baixo peso molecular.

[160] Noutra incorporação, a composição não compreende qualquer outro polímero presente numa quantidade maior que 5% em peso, preferivelmente numa quantidade maior que 2,5% em peso, com base no peso da composição, exceto o componente de alto peso molecular e o componente de baixo peso molecular.

[161] Numa incorporação, a composição tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 18. Noutra incorporação, a composição tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 20. Determina-se a distribuição de peso molecular ou por GPC convencional ou por GPC de LS. Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[162] Noutra incorporação, a composição tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 18. Noutra incorporação, a composição tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 20. Determina-se a distribuição de peso molecular tanto por GPC convencional como por GPC de LS. Determina-se M_w (absoluto) por GPC de LS e M_n é determinado por GPC convencional.

[163] Noutra incorporação, a composição tem uma

distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 25, determinada ou por GPC convencional ou por GPC de LS. Numa incorporação adicional, determina-se distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[164] Noutra incorporação, a composição tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 25. Determina-se a distribuição de peso molecular tanto por GPC convencional como por GPC de LS. Determina-se M_w (absoluto) por GPC de LS e M_n é determinado por GPC convencional.

[165] Noutra incorporação, a composição tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 15. Noutra incorporação, a composição tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 18. Noutra incorporação, a composição tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 20. Determina-se a distribuição de peso molecular ou por GPC convencional ou por GPC de LS. Numa incorporação adicional, determina-se distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[166] Noutra incorporação, a composição tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 15. Noutra incorporação, a composição tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 18. Noutra incorporação, a composição tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 20. Determina-se a distribuição de peso molecular tanto por GPC convencional como por GPC de LS. Determina-se M_w (absoluto) por GPC de LS e M_n é determinado por GPC convencional.

[167] Uma composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[168] Cada um dos componentes (mistura, componente de alto peso molecular, componente de baixo peso molecular) de uma composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

O componente de alto peso molecular (HMW)

[169] Numa incorporação, o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular tem uma densidade menor ou igual a $0,955 \text{ g/cm}^3$, preferivelmente menor ou igual a $0,950 \text{ g/cm}^3$, e mais preferivelmente menor ou igual a $0,945 \text{ g/cm}^3$. Noutra incorporação, o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular tem uma densidade menor ou igual a $0,940 \text{ g/cm}^3$. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno.

[170] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular tem uma densidade maior ou igual a $0,900 \text{ g/cm}^3$, preferivelmente maior ou igual a $0,905 \text{ g/cm}^3$, preferivelmente maior ou igual a $0,910 \text{ g/cm}^3$, e mais preferivelmente maior ou igual a $0,915 \text{ g/cm}^3$, ou maior ou igual a $0,920 \text{ g/cm}^3$. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno.

[171] Noutra incorporação, a densidade do interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular está na faixa de $0,910$ a $0,945 \text{ g/cm}^3$, e preferivelmente na faixa de $0,915$ a $0,940 \text{ g/cm}^3$. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno.

[172] Noutra incorporação, o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular tem um índice de fusão (I_{21}) menor ou igual a 2 g/10 min, preferivelmente menor ou igual a 1,5 g/10 min, e mais preferivelmente menor ou igual a 1 g/10 min. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno.

[173] Noutra incorporação, o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular tem um índice de fusão (I_{21}) menor ou igual a 1 g/10 min, preferivelmente menor ou igual a 0,6 g/10 min, e mais preferivelmente menor ou igual a 0,6 g/10 min. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno.

[174] Como entendido na técnica, o componente de peso molecular maior tem um peso molecular mais elevado que o do componente de peso molecular menor, determinado pelas condições de polimerização de cada componente, índice de fusão, métodos de GPC (pesos moleculares e/ou pesos moleculares médios) e/ou outros métodos conhecidos na técnica.

[175] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular tem uma distribuição de peso molecular maior que 3, preferivelmente maior que 3,5, e mais preferivelmente maior que 3,8, determinada ou por GPC convencional ou por GPC de LS. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno. Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular tem uma distribuição de peso molecular maior que 3,8, determinada ou

por GPC convencional ou por GPC de LS. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno. Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular tem uma distribuição de peso molecular maior que 4, preferivelmente maior que 4,5, determinada ou por GPC convencional ou por GPC de LS. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno. Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular tem uma distribuição de peso molecular maior que 6, preferivelmente maior que 7, determinada ou por GPC convencional ou por GPC de LS. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno. Como discutido acima, determina-se a distribuição de peso molecular ou por GPC convencional ou por GPC de LS. Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[176] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular tem uma distribuição de peso molecular maior que 3, preferivelmente maior que 3,5, e mais preferivelmente maior que 3,8, determinada tanto por GPC convencional como por GPC de LS. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno. Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular tem uma distribuição de peso molecular maior que 4, preferivelmente maior que 4,5, determinada tanto por GPC convencional com por GPC de LS. Numa incorporação adicional, o polímero à base de

etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno. Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular tem uma distribuição de peso molecular maior que 6, preferivelmente maior que 7, determinada tanto por GPC convencional como por GPC de LS. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de alto peso molecular é um interpolímero à base de etileno. Como discutido acima, determina-se a distribuição de peso molecular tanto por GPC convencional como por GPC de LS. Determina-se M_w (absoluto) por GPC de LS e M_n é determinado por GPC convencional.

[177] Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno de alto peso molecular é um interpolímero de etileno/ α -olefina. Numa incorporação preferida a α -olefina é uma α -olefina de C_3-C_{20} , uma α -olefina C_4-C_{20} , e mais preferivelmente uma α -olefina de C_4-C_{12} , e ainda mais preferivelmente uma α -olefina de C_4-C_8 , e muito preferivelmente uma α -olefina de C_6-C_8 .

[178] Quando aqui usado, o termo "interpolímero" refere-se a um polímero tendo polimerizado nele pelo menos dois monômeros. O termo inclui, por exemplo, copolímeros, terpolímeros e tetrapolímeros. Como discutido acima, o termo inclui particularmente um polímero preparado polimerizando etileno com pelo menos um comonômero, tipicamente uma alfa-olefina (α -olefina) de 3 a 20 átomos de carbono (C_3-C_{20}), preferivelmente de 4 a 20 átomos de carbono (C_4-C_{20}), mais preferivelmente de 4 a 12 átomos de carbono (C_4-C_{12}), ainda mais preferivelmente de 4 a 8 átomos de carbono (C_4-C_8), e muito preferivelmente de 6 a 8 átomos de carbono (C_6-C_8). As α -olefinas preferidas incluem, mas não se limitam a,

propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, e 1-octeno. As α -olefinas preferidas incluem propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno e 1-octeno. As α -olefinas especialmente preferidas incluem 1-hexeno e 1-octeno, e mais preferivelmente 1-buteno. Desejavelmente, a α -olefina é uma α -olefina de C₃-C₈, e mais desejavelmente uma α -olefina de C₄-C₈, e muito desejavelmente, uma α -olefina de C₆-C₈.

[179] Os interpolímeros incluem copolímeros de etileno/buteno (EB), copolímeros de etileno/1-hexeno (EH), copolímeros de etileno/1-octeno (EO), interpolímeros de etileno/alfa-olefina/dieno modificado (EAODM) tais como interpolímeros de etileno/propileno/dieno modificado (EPDM), e terpolímeros de etileno/propileno/octeno. Os copolímeros preferidos incluem copolímeros de EB, EH e EO, e muito preferivelmente copolímeros de EH e EO.

[180] O componente de alto peso molecular pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

O componente de baixo peso molecular (LMW)

[181] Numa incorporação, o polímero baseado em etileno de baixo peso molecular tem uma densidade maior ou igual a 0,930 g/cm³, preferivelmente maior ou igual a 0,935 g/cm³, e mais preferivelmente maior ou igual a 0,940 g/cm³. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um interpolímero à base de etileno. Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um homopolímero de polietileno.

[182] Numa incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular tem uma densidade menor ou igual a 0,965

g/cm³, preferivelmente menor ou igual a 0,960 g/cm³. Noutra incorporação, a densidade varia de 0,940 a 0,965 g/cm³, e preferivelmente de 0,945 a 0,960 g/cm³. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um interpolímero à base de etileno. Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um homopolímero de polietileno.

[183] Numa incorporação, polímero baseado em etileno de baixo peso molecular tem uma densidade menor ou igual a 0,980 g/cm³, preferivelmente menor ou igual a 0,975 g/cm³. Noutra incorporação, a densidade varia de 0,940 a 0,980 g/cm³, e preferivelmente de 0,945 a 0,975 g/cm³. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um interpolímero à base de etileno. Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um homopolímero de polietileno.

[184] Numa incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular tem um índice de fusão, I₂ (190°C, peso de 2,16 kg, ASTM 1238-04), maior ou igual a 20 g/10 min, preferivelmente maior ou igual a 50 g/10 min, e mais preferivelmente maior ou igual a 80 g/10 min. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um interpolímero à base de etileno. Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um homopolímero de polietileno.

[185] Noutra incorporação, o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular tem um índice de fusão, I₂, menor ou igual a 3000 g/10 min, preferivelmente menor ou igual a 2000 g/10 min, e mais preferivelmente menor ou igual a 1000 g/10 min. Numa incorporação adicional, o polímero à

base de etileno de baixo peso molecular é um interpolímero à base de etileno. Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um homopolímero de polietileno.

[186] Noutra incorporação, o índice de fusão (I_2) varia de 20 a 1000 g/10 minutos, preferivelmente na faixa de 50 a 500 g/10 min, mais preferivelmente na faixa de 80 a 300 g/10 min. Numa incorporação adicional, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um interpolímero à base de etileno. Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um homopolímero de polietileno.

[187] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular é um interpolímero de etileno/ α -olefina. Numa incorporação preferida a α -olefina é uma α -olefina de C_3 - C_{20} , preferivelmente uma α -olefina C_4 - C_{20} , e mais preferivelmente uma α -olefina de C_4 - C_{12} , e ainda mais preferivelmente uma α -olefina de C_4 - C_8 , e muito preferivelmente uma α -olefina de C_6 - C_8 . As α -olefinas incluem, mas não se limitam a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, e 1-octeno. As α -olefinas preferidas incluem propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno e 1-octeno. As α -olefinas especialmente preferidas incluem 1-hexeno e 1-octeno, e mais preferivelmente 1-buteno. Desejavelmente, a α -olefina é uma α -olefina de C_3 - C_8 , e mais desejavelmente uma α -olefina de C_4 - C_8 , e muito desejavelmente, uma α -olefina de C_6 - C_8 .

[188] Os interpolímeros incluem copolímeros de etileno/buteno-1 (EB), copolímeros de etileno/1-hexeno (EH), copolímeros de etileno/1-octeno (EO), interpolímeros de

etileno/alfa-olefina/dieno modificado (EAODM) tais como interpolímeros de etileno/propileno/dieno modificado (EPDM), e terpolímeros de etileno/propileno/octeno. Os copolímeros preferidos incluem copolímeros de EB, EH e EO, e copolímeros muito preferidos são EH e EO.

[189] Numa incorporação, o componente de baixo peso molecular é um copolímero de etileno/1-hexeno.

[190] Noutra incorporação, o componente de baixo peso molecular é um homopolímero de polietileno.

[191] O componente de baixo peso molecular pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

Mistura de polietilenos

[192] Como discutido acima, a mistura de polietilenos da invenção compreende um polímero à base de etileno de alto peso molecular e um polímero à base de etileno de baixo peso molecular. Uma composição inventiva pode compreender uma ou mais características (densidade, I_{21} , I_2 , I_{21}/I_2 , MWD, etc.) descritas nesta seção.

[193] Numa incorporação, a mistura tem uma densidade maior ou igual a $0,910 \text{ g/cm}^3$, preferivelmente maior ou igual a $0,935 \text{ g/cm}^3$, e mais preferivelmente maior ou igual a $0,940 \text{ g/cm}^3$. Noutra incorporação, a mistura tem uma densidade menor ou igual a $0,970 \text{ g/cm}^3$, preferivelmente menor ou igual a $0,965 \text{ g/cm}^3$. Noutra incorporação, a mistura tem uma densidade de $0,930$ a $0,970 \text{ g/cm}^3$, preferivelmente de $0,935$ a $0,965 \text{ g/cm}^3$, e mais preferivelmente de $0,940$ a $0,960 \text{ g/cm}^3$.

[194] Noutra incorporação, a mistura tem uma densidade maior ou igual a $0,940 \text{ g/cm}^3$, preferivelmente maior ou igual a $0,945 \text{ g/cm}^3$, e mais preferivelmente maior ou igual a $0,950$

g/cm³. Noutra incorporação, a mistura tem uma densidade menor ou igual a 0,970 g/cm³, preferivelmente menor ou igual a 0,965 g/cm³. Noutra incorporação, a mistura tem uma densidade menor ou igual a 0,960 g/cm³, preferivelmente menor ou igual a 0,955 g/cm³. Noutra incorporação, a mistura tem uma densidade de 0,940 a 0,970 g/cm³, preferivelmente de 0,945 a 0,965 g/cm³, e mais preferivelmente de 0,950 a 0,960 g/cm³.

[195] Noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão (I_{21}) menor ou igual a 100 g/10 min, preferivelmente menor ou igual a 75 g/10 min, e mais preferivelmente menor ou igual a 50 g/10 min. Noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão (I_{21}) maior ou igual a 6 g/10 min, preferivelmente maior ou igual a 12 g/10 min, ou maior ou igual a 15 g/10 min. Noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão (I_{21}) maior ou igual a 18 g/10 min, ou maior ou igual a 20 g/10 min, ou maior ou igual a 25 g/10 min. Noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão (I_{21}) de 2 a 50 g/10 min, preferivelmente de 12 a 40 g/10 min, e mais preferivelmente de 15 a 35 g/10 min.

[196] Noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão (I_{21}), maior ou igual a 1 g/10 min, ou maior ou igual a 2 g/10 min, ou maior ou igual a 3 g/10 min. Noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão (I_{21}) maior ou igual a 12 g/10 min, ou maior ou igual a 20 g/10 min, ou maior ou igual a 25 g/10 min. Noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão (I_{21}) de 1 a 15 g/10 min, preferivelmente de 2 a 13 g/10 min, e mais preferivelmente de 3 a 12 g/10 min.

[197] Noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão (I_2) menor ou igual a 0,3 g/10 min, preferivelmente

menor ou igual a 0,2 g/10 min, e mais preferivelmente menor ou igual a 0,15 g/10 min. Noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão (I_2) maior ou igual a 0,05 g/10 min, e preferivelmente maior ou igual a 0,1 g/10 min.

[198] Noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão (I_2) menor ou igual a 1 g/10 min, preferivelmente menor ou igual a 0,5 g/10 min, e mais preferivelmente menor ou igual a 0,2 g/10 min. Noutra incorporação, a mistura tem um índice de fusão (I_2) maior ou igual a 0,01 g/10 min, e preferivelmente maior ou igual a 0,05 g/10 min.

[199] Noutra incorporação, a mistura tem uma razão de fluxo de matéria fundida (I_{21}/I_2) maior ou igual a 100, preferivelmente maior ou igual a 110, mais preferivelmente maior ou igual a 120.

[200] Noutra incorporação, a mistura tem uma razão de fluxo de matéria fundida (I_{21}/I_2) maior ou igual a 130, preferivelmente maior ou igual a 140.

[201] Noutra incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 12, preferivelmente maior ou igual a 15, ou maior ou igual a 18, determinada quer por GPC convencional ou por GPC de LS. Noutra incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 20, determinada quer por GPC convencional ou por GPC de LS.

[202] Noutra incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) menor ou igual a 50, preferivelmente menor ou igual a 40, e mais preferivelmente menor ou igual a 35, determinada quer por GPC convencional ou por GPC de LS.

[203] Noutra incorporação, a mistura tem uma distribuição

de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 7, preferivelmente maior ou igual a 10, ou maior ou igual a 13, determinada quer por GPC convencional ou GPC de LS.

[204] Como discutido acima, determina-se a distribuição de peso molecular quer por GPC convencional ou por GPC de LS. Numa incorporação adicional, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC convencional. Noutra incorporação, determina-se a distribuição de peso molecular por GPC de LS.

[205] Noutra incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 12, preferivelmente maior ou igual a 15, ou maior ou igual a 18, determinada tanto por GPC convencional como por GPC de LS. Noutra incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 20, determinada tanto por GPC convencional como por GPC de LS.

[206] Noutra incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) menor ou igual a 50, preferivelmente menor ou igual a 40, e mais preferivelmente menor ou igual a 35, determinada tanto por GPC convencional como por GPC de LS. Noutra incorporação, a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior ou igual a 7, mais preferivelmente maior ou igual a 10, ou maior ou igual a 13, determinada tanto por GPC convencional como por GPC de LS.

[207] Como discutido acima, determina-se a distribuição de peso molecular tanto por GPC convencional como por GPC de LS. Determina-se M_w (absoluto) por GPC de LS e M_n é determinado por GPC convencional.

[208] Noutra incorporação, o interpolímero à base de etileno de alto peso molecular está presente numa quantidade

maior ou igual a 50% em peso, ou maior ou igual a 55% em peso, ou maior ou igual a 60% em peso, com base no peso soma do polímero à base de etileno de alto peso molecular e do polímero à base de etileno de baixo peso molecular.

[209] Noutra incorporação, o interpolímero à base de etileno de alto peso molecular está presente numa quantidade maior ou igual a 50% em peso, ou maior ou igual a 55% em peso, ou maior ou igual a 60% em peso, com base no peso soma do polímero à base de etileno de alto peso molecular e do polímero à base de etileno de baixo peso molecular. Noutra incorporação, o interpolímero à base de etileno de baixo peso molecular está presente numa quantidade menor ou igual a 50% em peso, ou menor ou igual a 45% em peso, e ou menor ou igual a 40% em peso, com base no peso soma do polímero à base de etileno de alto peso molecular e do polímero à base de etileno de baixo peso molecular. Noutra incorporação, a razão ponderal do polímero à base de etileno de alto peso molecular para o polímero à base de etileno de baixo peso molecular (HMW/LMW) é de 50/50 a 70/30, mais preferivelmente de 51/49 a 67/33, e mais preferivelmente de 52/48 a 63/35.

[210] Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de alto peso molecular está presente numa quantidade maior ou igual a 40% em peso, ou maior ou igual a 45% em peso, ou maior ou igual a 50% em peso, com base no peso soma do polímero à base de etileno de alto peso molecular e do polímero à base de etileno de baixo peso molecular. Noutra incorporação, o polímero à base de etileno de baixo peso molecular está presente numa quantidade menor ou igual a 60% em peso, ou menor ou igual a 55% em peso, ou menor ou igual a 50% em peso, com base no peso soma do polímero à base de

etileno de alto peso molecular e do polímero à base de etileno de baixo peso molecular. Noutra incorporação, a razão ponderal do componente de alto peso molecular para o componente de baixo peso molecular (HMW/LMW) é de 40/60 a 70/30, mais preferivelmente de 51/49 a 67/33, e mais preferivelmente de 52/48 a 63/35.

[211] A mistura pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

Catalisadores

[212] Sistemas catalíticos de metal de transição típicos, que podem ser usados para preparar os componentes de alto peso molecular e de baixo peso molecular da mistura inventiva, são sistemas catalíticos de Ziegler-Natta, tais como sistemas catalíticos a de metais misturados à base de magnésio/titânio, descritos na publicação internacional nº WO 2005/052010, aqui completamente incorporada por referência.

[213] Mais especificamente, as presentes composições catalíticas compreendem dicloreto de magnésio suportando uma mistura de haletos de metais do Grupo 4, especialmente uma mistura de cloretos de titânio, cloretos de zircônio e/ou cloretos de háfnio, e mais preferivelmente uma mistura de cloretos de titânio e cloretos de háfnio. Numa incorporação adicional, prepara-se apropriadamente a composição catalítica secando por aspersão, e preferivelmente secando por aspersão uma solução compreendendo um composto de magnésio, especialmente dicloreto de magnésio, e a mistura de compostos de metal de Grupo 4, especialmente compostos contendo haleto num diluente principal, especialmente um diluente compreendendo um ou mais álcoois de C₂ a C₆, e subsequentemente halogenando, preferivelmente clorando as

partículas sólidas resultantes. Os haletos de metal de transição preferidos são uma mistura de dicloreto de titânio (que, se desejado, pode ser complexado com AlCl_3) e tetracloreto de háfnio. Os agentes de halogenação preferidos são haletos orgânicos de alumínio, especialmente cloretos de alquil alumínio, tal como sesquicloreto de etil alumínio ($\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$). As quantidades relativa de composto de magnésio, compostos de metal de transição, e agente de halogenação empregados, assim como a identidade do agente de halogenação, todos afetam o desempenho relativo da composição catalítica resultante.

[214] A razão molar de composto de magnésio para compostos de metais de transição usados está preferivelmente na faixa de 0,5/1 a 20/1, e mais preferivelmente é de 10/1 a 3/1. A razão molar de composto de titânio para composto de háfnio ou zircônio nas composições de precursor de catalisador preferidas está na faixa de 100/1 a 1/20, e mais preferivelmente é de 10/1 a 1/10. Precursores catalíticos muito preferidos compreendem metais magnésio, titânio, zircônio e háfnio, sendo que a razão molar, $\text{mg}/\text{Ti}/\text{Hf}/\text{Zr}$, é $x/y/z/z_1$, onde x é um número de 2 a 20, y é um número maior que zero a 10, e z e z_1 são números de 0 a 10, e a soma de z e z_1 é maior que zero. Dependendo das propriedades poliméricas desejadas, a faixa de x e y e z e z_1 pode variar para produzir diferentes propriedades poliméricas para usos finais particulares. Razões preferidas de $(z+z_1)/y$ são de 0,5 a 2.

[215] Diluentes principais apropriados usados no processo de secagem por aspersão incluem compostos orgânicos que são capazes de dissolver o composto de magnésio e compostos de

metais de transição usados na formação da composição catalítica. São especialmente apropriados: álcoois, éteres, poli(glicóis alquilênicos), poli(glicóis alquilênicos) éteres, e misturas dos mesmos. Os diluentes principais preferidos são álcoois alifáticos de C₂ a C₆, dialquil éteres de C₂ a C₄, éteres cíclicos de C₄ a C₆, e misturas dos mesmos. Diluentes principais muito preferidos são: etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, e misturas dos mesmos. Componentes opcionais adicionais da composição usada para formar os precursores catalíticos secos por aspersão incluem: (A) uma ou mais cargas ou agentes de volume; (B) um ou mais doadores eletrônicos internos; e/ou (C) um ou mais compostos diluentes secundários selecionados do grupo consistindo de siloxanos, poli(glicóis alquilênicos), alquil ou fenil mono ou diéter derivados de poli(glicóis alquilênicos), e éteres de coroa.

[216] Qualquer material sólido finamente disperso que seja inerte aos outros componentes do sistema catalítico e polimerização subsequente, pode ser empregado como carga ou agente de volume nas presentes composições. Desejavelmente, a carga provê volume e resistência às partículas sólidas secas por aspersão resultantes, para impedir desintegração de partículas em resposta à formação e secagem de partículas. As cargas apropriadas podem ser orgânicas ou inorgânicas. Exemplos incluem: sílica (especialmente sílica coloidal pirogenada), nitreto de boro, dióxido de titânio, óxido de zinco, e carbonato de cálcio. Prefere-se sílica coloidal pirogenada hidrofóbica mudada na superfície porque ela confere elevada viscosidade à pasta semifluida e resistência às partículas secas por aspersão. A carga deve ser livre de

água absorvida, e também é desejavelmente modificada na superfície. Pode-se usar modificação de superfície, tal como tratamento com silano para remover hidroxila ou outros grupos funcionais reativos da carga, embora esta não seja uma característica crítica da invenção. Não se utiliza a carga para prover um suporte inerte para deposição de composição catalítica. Também podem ser usados outros agentes de volume/cargas que sejam solúveis na mistura de secagem por aspersão. Podem ser usados interpolímeros de poliestireno/álcool alílico que são solúveis em alcanóis solventes.

[217] Consequentemente, não são essenciais para uso materiais tendo elevada porosidade interna. As cargas apropriadas não devem ter um tamanho médio de partícula (D_{50}) maior que 50 μm , preferivelmente não maior que 5 μm . As cargas preferidas são agregados de partículas principais menores tendo um tamanho de partícula D_{50} de 0,1-1,0 μm . Exemplos incluem: sílica coloidal pirogenada, tais como CABOSIL obtenível de Cabot Corporation, e AEROSIL obtenível de Degussa. Pode-se usar um número de tipos diferentes de sílica coloidal pirogenada como cargas; entretanto, preferem-se especialmente tipos modificados na superfície, tais como CAB-O-SIL TS-610 e AEROSIL R-792. Também podem ser usadas cargas que possuem alguma porosidade, desde que o tamanho médio de partícula seja suficientemente pequeno, por exemplo, $D_{50} < 10 \mu\text{m}$, e especialmente $\leq 5 \mu\text{m}$. Emprega-se carga suficiente para produzir uma pasta semifluida apropriada para secagem por aspersão, isto é, uma mistura incluindo um diluente principal que é líquido em condições atmosféricas normais, mas rapidamente volatilizada em pressão reduzida ou

temperatura elevada, a carga e as quantidades desejadas de dicloreto de magnésio e dos compostos de metais de transição acima descritos. Desejavelmente, a pasta semifluida contém tal carga numa quantidade de 0% em peso a 15% em peso, preferivelmente de 2,5% em peso a 10% em peso. Em resposta à secagem por aspersão, gotículas resultantes produzem partículas discretas de catalisador após evaporação do diluente principal. Desejavelmente, a quantidade de carga ou agente de volume presente nas partículas de catalisador resultantes é uma quantidade de 0 a 50%, preferivelmente de 10 a 30%, com base no peso total de composição. As partículas de catalisador secas por aspersão têm tamanho de partícula D_{50} de 5 a 200 μm , preferivelmente de 10 a 30 μm .

[218] Podem ser empregados compostos diluentes secundários para preparar produtos secos por aspersão exibindo propriedades particulares tais como tamanho de partícula uniforme, esfericidade de partícula, atividade catalítica melhorada, e finos reduzidos. Diluentes de poli(glicol alquilênico) preferidos incluem poli(glicol etilênico), contendo de 2 a 5 unidades de repetição óxido de alquilenos. Siloxanos e éteres de coroa são diluentes secundários particularmente preferidos porque eles podem prover melhoramentos em morfologia de partícula bem como atividade aumentada em comparação com reações de polimerização executadas sem a presença de tais compostos de siloxano ou coroa. Os siloxanos preferidos incluem hexametil di-siloxano, hexaetil di-siloxano e hexafenil di-siloxano. Éteres de coroa preferidos incluem 18-coroa-6-éter e 15-coroa-5-éter. Preferivelmente, o diluente secundário está presente na composição catalítica numa quantidade na faixa de

0,5 a 10%, com base no peso total de composição catalítica.

[219] Ingredientes opcionais adicionais na composição a ser seca por aspersão incluem agentes antiestáticos, emulsificantes, e auxiliares de processamento, que são conhecidos por serem úteis na técnica de secagem por aspersão para impedir aglomeração ou fracionamento de partículas.

[220] A secagem pode ser efetuada por qualquer método de secagem por aspersão conhecido na técnica. Um exemplo de um método apropriado de secagem por aspersão compreende pulverizar a composição catalítica, opcionalmente com aquecimento, e secar as gotículas resultantes. Executa-se a pulverização através de qualquer dispositivo pulverizador apropriado para formar gotículas discretas que, após secagem, formam partículas de forma esférica ou aproximadamente esférica. Preferivelmente, efetua-se a pulverização passando uma pasta semifluida da composição catalítica através do dispositivo pulverizador juntamente com um gás inerte de secagem, isto é um gás que não reaja nas condições empregadas durante a pulverização e auxilie na remoção de componentes voláteis. Para efetuar a vaporização pode-se utilizar um bico pulverizador ou um disco de alta velocidade de centrifugação, através do qual se forma um spray ou dispersão de gotículas da mistura. Se usado, o fluxo volumétrico de gás de secagem preferivelmente ultrapassa consideravelmente o fluxo volumétrico da pasta semifluida para efetuar a vaporização da pasta semifluida e/ou a evaporação do meio líquido. Usualmente, o gás de secagem pode ser aquecido em temperaturas tão elevadas quanto 200°C, para facilitar a pulverização e secagem da pasta semifluida; entretanto, se o fluxo volumétrico de gás de secagem for mantido num nível

elevado, será possível empregar temperaturas menores. A escolha específica de temperatura de entrada de gás de secagem dependerá do design do equipamento de secagem por aspersão e da estabilidade térmica inerente do material a ser secado.

[221] São apropriadas pressões de pulverização de 100-1,4 MPa (1-200 psig). Alternativamente, pode se empregar pressão reduzida na sessão de recuperação de spray do secador para efetuar formação de partículas sólidas. Alguns exemplos de métodos de secagem por aspersão, apropriados para uso com a presente composição catalítica, incluem aqueles divulgados em U.S.-A-5.290.745, U.S.-A-5.652.314, U.S.-A-4.376.062, U.S.-A-4.728.705, U.S.-A-5.604.172, U.S.-A-5.306.350, U.S.-A-4.638.029 e U.S.-A-5.716.558, cada um dos quais aqui incorporado por referência.

[222] Ajustando o tamanho dos orifícios do pulverizador ou a velocidade de rotação do disco vaporizador empregado durante a secagem por aspersão, é possível obter partículas tendo o tamanho médio de partícula desejado, por exemplo, de 5-200 μm . Tipicamente, usa-se um pulverizador rotatório, tal como um Niro FS-10 ou FS-15, para prover a distribuição de tamanho de partícula estreita preferida nos sólidos secos finais.

[223] O precursor sólido secado por aspersão é recuperado e halogenado com um haleto orgânico de alumínio de modo a formar um complexo ativo dos haletos de magnésio e metal de transição. Seleciona-se a identidade e a quantidade do haleto de halogenação empregado para resultar numa composição catalítica tendo as propriedades de desempenho desejadas. Um agente de halogenação particularmente preferido é o

sesquicloreto de etil alumínio. Emprega-se o agente de halogenação em quantidades molares, com base na quantidade molar medida de compostos de diluentes alcanóis residuais medida na composição de precursor sólido secado por aspersão, usando técnicas analíticas padronizadas que requerem dissolução da amostra de precursor sólido em meios aquosos. Um especialista na técnica notará que depois de medido o conteúdo de alanol incluirá tanto álcool livre como quaisquer alcóxidos que possam ter se formado via reação de composto diluente com os compostos de zircônio, titânio ou háfnio. Aplica-se o agente de halogenação numa razão de Cl para resíduo de alanol medido de 1/1 a 10/1, preferivelmente de 1,5/1 a 2,5/1. Em razões menores de agente de halogenação, a produtividade de catalisador é afetada adversamente. Em razões maiores de agente de halogenação, a distribuição de peso molecular (M_w/M_n) é muito estreita.

[224] Executa-se a halogenação de acordo com técnicas convencionais. Preferivelmente, as partículas sólidas de precursor são suspensas ou transformadas em pasta semifluida num meio líquido inerte, usualmente um hidrocarboneto alifático ou aromático líquido, muito preferivelmente um ou mais hidrocarbonetos de C_6-C_{50} . Os materiais típicos são: hexano, solventes misturados tal como ISOPAR, ou óleos minerais tais como os óleos minerais KAYDOL e HYDROBRITE obteníveis de Chemtura. Depois, adiciona-se o agente de halogenação na mistura, e se permite reagir com o precursor por um intervalo de tempo de um minuto a um dia. Depois disso, as partículas são opcionalmente livres por enxágue de agente de halogenação não reagido, e secadas ou mantidas num meio líquido até serem usadas.

[225] Numa incorporação particular, a etapa de halogenação pode ser executada na linha, com o reator de polimerização, isto é executando a reação de halogenação de maneira plug-flow, na qual o precursor de catalisador é ativado através de halogenação, e a mistura reagente é bombeada diretamente no reator de polimerização. O aparelho descrito na patente U.S. nº 6.617.405 (aqui incorporada por referência), é particularmente apropriado para a etapa de halogenação "na linha".

[226] Atinge-se a formação de polímeros olefínicos contatando um ou mais monômeros olefínicos polimerizáveis por adição com a composição catalítica e um co-catalisador ativador, especialmente um composto orgânico de alumínio, especialmente um composto de triálquil alumínio. Os co-catalisadores preferidos incluem trimetil alumínio, trietil alumínio, triisobutil alumínio e tri-n-hexil alumínio. De modo geral, emprega-se o co-catalisador ativador numa faixa baseada em mols de co-catalisador:mols de composto de metal de transição de 2:1 a 100.000:1, preferivelmente na faixa de 5:1 a 10.000:1, e muito preferivelmente na faixa de 5:1 a 100:1.

[227] Na formulação da composição catalítica, prefere-se que o co-catalisador seja adicionado separadamente aos conteúdos de reator, à corrente de reciclagem do reator, ou ao monômero ou monômeros carregados no reator, e não incorporado nas partículas de catalisador per se.

[228] A composição catalítica pode ser usada em qualquer reação na qual normalmente se usam catalisadores de polimerização do tipo Ziegler-Natta, especialmente polimerizações em suspensão, solução, pasta semifluida

(lama), fase gasosa, e combinações das mesmas. Tais reações podem ser realizadas usando equipamento e condições de reação conhecidas, e não se limitam a qualquer tipo específico de sistema reagente. Tal polimerização pode ser executada num modo de batelada, num modo contínuo, ou qualquer combinação dos mesmos. Geralmente, as temperaturas de polimerização olefínica apropriadas estão na faixa de 0 a 200°C em pressões atmosféricas, subatmosféricas, ou superatmosféricas de até 10 MPa. De modo geral, nas polimerizações, prefere-se usar as composições catalíticas em concentrações suficientes para prover pelo menos 0,000001, preferivelmente 0,00001% em peso de metal de transição com base no peso dos monômeros a serem polimerizados. Determina-se o limite superior das porcentagens por uma combinação de atividade catalítica e economia de processo.

[229] Preferivelmente, emprega-se polimerização em fase gasosa, em pressão superatmosférica na faixa de 7 kPa a 7 Mpa (1 a 1000 psi), em temperaturas na faixa de 30-130°C. São particularmente úteis os sistemas reagentes em fase gasosa de leito fluidizado ou agitado. Geralmente, executa-se um processo convencional em fase gasosa com leito fluidizado passando, continuamente, uma corrente contendo um ou mais monômeros olefínicos através de um reator de leito fluidizado, em condições de reação suficientes para polimerizar os monômeros, e na presença de uma quantidade eficaz de composição catalítica e de um co-catalisador ativador, numa velocidade suficiente para manter o leito de partículas sólidas numa condição suspensa. Uma corrente contendo monômeros não reagidos é retirada continuamente do reator, comprimida, resfriada, especialmente parcial ou

completamente condensada tal como divulgado em U.S.-A-4.543.399, U.S.-A-4.588.790, U.S.-A-5.352.749 e U.S.-A-5.462.999 (cada um dos quais aqui incorporado por referência), e reciclada para o reator. Retira-se o produto do reator, e o monômero de formação é adicionado na corrente de reciclagem. Além disso, pode ser usado um auxiliar de fluidização tal como negro de fumo, sílica, argila, ou talco, tal como divulgado em U.S.-A-4.994.534 (aqui incorporado por referência). Sistemas reagentes em fase gasosa também estão descritos em U.S.-A-5.527.752 (aqui incorporado por referência).

[230] Polimerização em solução ou em lama (pasta semifluida) pode utilizar pressões subatmosféricas ou superatmosféricas, e temperaturas na faixa de 40-110°C. Sistemas reagentes de polimerização em fase líquida são conhecidos na técnica, por exemplo, aqueles descritos em U.S.-A-3.324.095, U.S.-A-5.453.471, U.S.-A-5.527.752, U.S.-A-5.834.571, WO 96/04322 e WO 96/04323 (cada um dos quais aqui incorporado por referência). Sistemas reagentes em fase líquida compreendem, geralmente, um recipiente reator ao qual se adiciona monômero olefínico, composição catalítica e co-catalisador, e que contém um meio reagente líquido para dissolver ou suspender a poliolefina. O meio reagente líquido pode consistir de um monômero líquido volumoso ou um hidrocarboneto líquido inerte que não reage nas condições de polimerização empregadas.

[231] Embora tal hidrocarboneto líquido inerte não necessite funcionar como um solvente para a composição catalítica ou para o polímero obtido pelo processo, ele serve, usualmente, como solvente para os monômeros empregados

na polimerização. Entre os hidrocarbonetos líquidos inertes tipicamente usados para este propósito estão alcanos, tais como propano, butano, isobutano, isopentano, hexano, ciclohexano, heptano; benzeno e tolueno. O contato reativo entre o monômero olefínico e a composição catalítica deve ser mantido em constante agitação ou movimentação. Preferivelmente, o meio reagente contendo o produto polimérico olefínico e monômero olefínico não reagido é retirado continuamente do reator. Separa-se o produto polimérico olefínico e o monômero olefínico não reagido é reciclado no reator.

[232] Os catalisadores da presente invenção são capazes de produzir polímeros olefínicos de uma ampla faixa de pesos moleculares. O componente de alto peso molecular é misturado uniformemente em nível molecular com o componente de baixo peso molecular. Tais resinas são difíceis, se não impossíveis, de se obter por meio de uma mistura sob fusão pós-reator. A parte final de polímero de alto peso molecular adicional resultante do uso das composições catalíticas da invenção, entre outras vantagens, aumenta desejavelmente a resistência à fusão da resina.

[233] Estes catalisadores são especialmente úteis quando empregados em polimerização de dois estágios tais como aqueles divulgados em U.S.-A-5.589.539, 5.405.901 e 6.248.831, cada um dos quais aqui incorporado por referência. As composições catalíticas, juntamente com condições especificadas de processamento, podem ser usadas para obter resinas de etileno/alfa-olefina de distribuição de peso molecular multimodal ou ampliada, sendo que a quantidade de comonômero incorporado no polímero em cada reator pe controlável independentemente.

[234] Tais processos requerem uma composição catalítica capaz de produzir um polímero de peso molecular muito elevado num reator, e um polímero de baixo peso molecular num segundo reator. Portanto, o catalisador deve ser capaz de produzir resina em razões muito elevadas de propagação/terminação de cadeia num reator, e razões muito menores de propagação/terminação de cadeia no segundo reator. Os polímeros resultantes tendo resistência à fusão extremamente alta, são úteis para fabricar produtos tais como folhas vazadas, artigos moldados por sopro de grandes dimensões e tubos.

[235] As composições catalíticas resultam em polímeros que se caracterizam por uma falta geral de resíduos indesejáveis de particulado pequeno (1 a 5 μm) que normalmente resultam da fragmentação de composições catalíticas impregnadas em suportes porosos de sílica durante o processo de polimerização. A presença destes resíduos no polímero resultante interfere em determinadas aplicações tal como fiação de filamentos. Tais resíduos são difíceis de remover economicamente do polímero via peneiração de fundido ou técnica pós-reator semelhante.

[236] Entenda-se que a presente invenção é operável na ausência de qualquer componente que não foi especificamente divulgado. Salvo se declarado diferentemente, implícito do contexto ou convencional na técnica, todas as partes e porcentagens aqui se baseiam em peso.

[237] Estes catalisadores secados por aspersion produzem polímeros com distribuição de tamanho de partícula estreita e elevada densidade aparente granular, muito apropriadas para reações de polimerização em fase gasosa.

Polimerização

[238] A nova composição pode ser preparada por uma variedade de métodos. Por exemplo, ela pode ser preparada misturando ou homogeneizando o interpolímero de alto peso molecular e o interpolímero de baixo peso molecular, ou misturando fundidos os componentes fundidos individualmente. Alternativamente, ela pode ser preparada no sítio, em um ou mais reatores de polimerização, incluindo, mas não limitado a uma configuração de reator duplo.

[239] Se a composição polimérica for preparada no sítio, numa configuração de reator duplo, o polímero preparado no primeiro reator pode ser o polímero de HMW ou o polímero de LMW tal como definido acima. O polímero no segundo reator tem uma densidade e uma taxa de fluxo de matéria fundida tal que se satisfaçam a densidade e a taxa de fluxo de matéria global. Tipicamente, se no primeiro reator for preparado o polímero de HMW, no segundo reator se usará relativamente pouco ou não se usará nenhum comonômero, e se usará uma concentração de hidrogênio relativamente alta para obter taxa de fluxo de matéria fundida e densidade globais da composição final. Processos de polimerização semelhantes estão descritos em WO 2004/101674A, aqui incorporada por referência.

[240] Prepara-se uma resina à base de polietileno de alta densidade por inserção de etileno numa cadeia de alquil metal em crescimento. O peso molecular do material é controlado rompendo a cadeia de alquil metal em crescimento. Ao contrário de outros sistemas catalíticos, o mecanismo de ruptura de cadeia dominante é a reação da cadeia de alquil metal em crescimento com H_2 para dar uma ligação metal/hidreto e um alceno livre (isto é, o polímero livre).

[241] Em catalisadores de Ziegler, tal como neste caso, grupos alcano pendentos (CH_3 , CH_2) são extremamente raros salvo se o comonômero for adicionado ao reator, e assim podem ser negligenciados como colaboradores no presente caso. Assim, a composição de resina é essencialmente uma cadeia $[\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$ linear. A densidade de resina é aquela esperada pela dobragem de uma cadeia de alcano de comonômero livre sólido dentro da matriz polimérica formada. O componente de baixo peso molecular apresenta uma distribuição de peso molecular que é típica para uma resina de Ziegler de índice de fusão elevado. O catalisador opera em modo de batelada por três horas no reator de laboratório sem qualquer mudança perceptível em propriedades poliméricas, de modo que a taxa de cisão de cadeia por hidrogênio permanece essencialmente constante do início ao fim do tempo de permanência no reator. O catalisador opera na fase gasosa em modo contínuo, onde ele prepara um produto que espelhou o produto de laboratório.

[242] Quando o catalisador opera em modo de dois estágios, tal como o segundo estágio de um sistema de dois estágios (condições de baixo peso molecular), prepara-se uma resina de alta densidade, cujo peso molecular (e, por conseguinte, o índice de fusão) e distribuição de peso molecular, verificados por cromatografia de permeação em gel serem substancialmente os mesmos como se a resina tivesse sido produzida num reator de um só estágio. Isto porque o mecanismo de formação de polímero em modo de Ziegler de alta densidade tem graus muito limitados de liberdade tal como acima discutido. A quantidade de resina produzida pelo catalisador no estágio de baixo peso molecular é uma função da taxa de decaimento do catalisador, das condições de reação

no segundo reator, e do tempo de permanência no estágio de baixo peso molecular. Mede-se a quantidade pela razão de material de segundo reator para material total presente no produto final.

[243] Numa configuração preferida de reator duplo, o precursor de catalisador e o co-catalisador são introduzidos no primeiro reator, e a mistura em polimerização é transferida para o segundo reator para polimerização adicional. Tendo em vista que o sistema catalítico está envolvido, se desejado, somente o co-catalisador é adicionado no segundo reator proveniente de uma fonte externa. Opcionalmente, o precursor de catalisador pode ser parcialmente ativado antes da adição no reator (preferivelmente o primeiro reator), seguido ainda por "ativação em reator" pelo co-catalisador.

[244] Na configuração preferida de reator duplo, prepara-se um copolímero de peso molecular relativamente alto (baixo índice de fluxo de matéria fundida) no primeiro reator. Alternativamente, o copolímero de baixo peso molecular pode ser preparado no primeiro reator, e o copolímero de alto peso molecular pode ser preparado no segundo reator. Para os propósitos da presente divulgação, o reator no qual as condições contribuem para preparar um polímero de alto peso molecular, é conhecido como "reator de alto peso molecular". Alternativamente, o reator no qual as condições contribuem para produzir um polímero de baixo peso molecular, é conhecido como "reator de baixo peso molecular". Independentemente de qual componente é preparado primeiro, a mistura de polímero e um catalisador ativo é preferivelmente transferida do primeiro reator para o segundo reator, via um

dispositivo de interconexão, usando nitrogênio, ou segundo gás de reciclo de reator, como um meio de transferência.

[245] Uma característica particular da polimerização dos polímeros inventivos é um nível geralmente elevado de formação de aglomerados e de formação de "camada" requerendo paradas de reator para limpeza. Acredita-se que isto seja causado pela produção de polímero de peso molecular muito elevado, isto é, os polímeros inventivos, que por sua vez, parecem gerar níveis muito elevados de voltagem estática dentro do leito fluidizado. Isto leva depois à separação de partículas para as paredes, zonas estagnadas, e formação de aglomerados ou camadas. A fim de produzir com eficácia os polímeros inventivos, um aspecto adicional da invenção é a introdução de um "aditivo de continuidade (CA)" que bloqueia esta tendência de formação de camadas.

[246] Não se conhece o método exato de ação destes aditivos de continuidade. Baseado num conjunto de medições, eles parecem minimizar geração de estática, entretanto, também fica claro que a simples minimização de estática (isto é, tal que a voltagem estática no leito fluidizado seja próxima de zero) não é suficiente para impedir formação de aglomerado/camada uma vez que a mera cessação de alimentação de aditivo de continuidade (CA), mesmo com voltagem estática mínima, resulta em rápida formação de camada e parada de reator. Assim, outra incorporação da invenção é a utilização de CA para permitir a produção contínua dos polímeros inventivos.

[247] O aditivo de continuidade é, geralmente, uma mistura de dois componentes. Numa incorporação, cada composto é um composto orgânico de alto peso molecular contendo ou

funcionalidade hidroxila, ou funcionalidade hidroxila e funcionalidade amina. Os compostos de CA são idealmente usados como sólidos ou ceras. Numa incorporação introduz-se a funcionalidade hidroxila como um composto de fórmula $(RCO_2)_2Al-OH$, onde R é um radical de hidrocarboneto de 13 a 25 átomos de carbono. Numa incorporação, introduz-se a funcionalidade amina como um composto da fórmula $(R')_xN(R''OH)_y$ onde cada R' e R'' são, independentemente um radical de hidrocarboneto (R' tendo de 14 a 26 átomos de carbono, e R'' tendo de 1 a 4 átomos de carbono, $x+y=3$, e $x=1$ ou 2). Pode se usar mais que um composto CA numa polimerização, vide pedido provisório de patente U.S. nº 61/017986, depositado em 31 de dezembro de 2007, e o pedido PCT correspondente (64183A), cada um dos quais aqui completamente incorporado. Compostos particularmente preferidos são: di-estearato de alumínio e AS-990 (uma diestearil amina etoxilada obtenível comercialmente). Na prática, o CA deve ser uma mistura de 0,5 a 2 para 1 destes dois componentes, e alimentada diretamente no leito de reator de polimerização. O método preferido de alimentar estes componentes é como uma pasta semifluida de óleo mineral. O local preferido para a alimentação de CA é acima da placa de distribuição e no terço (1/3) inferior do leito de polimerização, isto é, a região na qual as camadas se formam com maior probabilidade. Uma quantidade eficaz deste material é alimentada no primeiro reator, em série, para promover boa operação e minimizar a formação de camadas e aglomerados.

[248] Preferivelmente, em cada reator se executa a polimerização em fase gasosa usando um processo de leito fluidizado contínuo. Num reator de leito fluidizado típico, o

leito é usualmente constituído da mesma resina granular que será produzida no reator. Assim, durante o curso da polimerização, o leito compreende partículas poliméricas formadas, partículas poliméricas em crescimento, partículas de catalisador fluidizadas por polimerização, e componentes gasosos de modificação, introduzidos numa velocidade ou taxa de fluxo suficiente para fazer com que as partículas se separem e ajam como um fluido. O gás fluidizante é constituído da alimentação inicial, alimentação de constituição, e gás de ciclo (reciclo), isto é, comonômeros, e, se desejado, modificadores e/ou um gás transportador inerte.

[249] Um sistema de leito fluido típico inclui um recipiente de reação, um leito, uma placa de distribuição de gás, tubulação de entrada e de saída, um compressor, um resfriador de gás de ciclo, e um sistema de descarga de produto. No recipiente, acima do leito, há uma zona de redução de velocidade, e, no leito, uma zona de reação. Ambas estão acima da placa de distribuição de gás. Descreve-se ainda um reator de leito fluidizado típico na patente U.S. nº 4.482.687, que aqui se incorpora inteiramente por referência.

[250] As correntes de alimentação gasosas de etileno, de outras alfa-olefinas gasosas, e de hidrogênio, quando usadas, são preferivelmente alimentadas na linha de reciclagem de reator, assim como alfa-olefinas gasosas ou líquidas e a solução de co-catalisador. Opcionalmente, o co-catalisador líquido pode ser alimentado diretamente no leito fluidizado. Preferivelmente, injeta-se o precursor catalítico parcialmente ativado no leito fluidizado como pasta semifluida de óleo mineral. Geralmente, a ativação é

completada nos reatores pelo co-catalisador. Pode-se variar a composição de produto mudando as razões molares dos monômeros introduzidos no leito fluidizado. O produto é continuamente descarregado do reator em forma de particulado ou granular, quando o nível de leito cresce com a polimerização. Controla-se a taxa de produção ajustando a taxa de alimentação de catalisador e/ou as pressões parciais de etileno em ambos os reatores.

[251] Um modo preferido é retirar quantidades de batelada de produto do primeiro reator, e transferi-las para o segundo reator usando a pressão diferencial gerada pelo sistema de compressão de gás de reciclo. Um sistema semelhante àquele descrito na patente U.S. nº 4.621.952 (que aqui se incorpora inteiramente por referência) é particularmente útil.

[252] A pressão é aproximadamente a mesma em ambos os reatores. Dependendo do método específico usado para transferir a mistura de polímero e catalisador contido do primeiro reator para o segundo reator, a pressão do segundo reator pode ser maior ou um pouco menor que a do primeiro reator. Se a pressão do segundo reator for menor, este diferencial de pressão poderá ser usado para facilitar a transferência da mistura de polímero/catalisador do Reator 1 para o Reator 2. Se a pressão do segundo reator for maior, a pressão diferencial em todo o compressor de gás de ciclo poderá ser usada como a força motriz para mover o polímero. A pressão, isto é, a pressão total em qualquer um dos reatores, pode estar na faixa de cerca de 100 psig a cerca de 600 psig (libra por polegada quadrada manométrica), e preferivelmente está na faixa de cerca de 270 psig a cerca de 450 psig (1,38, 3,45, 1,86 e 3,10 MPa, respectivamente). A pressão parcial de

etileno no primeiro reator, pode estar na faixa de cerca de 10 a cerca de 150 psia, e preferivelmente está na faixa de cerca de 20 a cerca de 100 psia, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 25 a cerca de 60 psia (68,9, 1034, 138, 552, 172 e 414 MPa, respectivamente). A pressão parcial de etileno no segundo reator é ajustada de acordo com a quantidade de copolímero a ser produzido neste reator, para atingir a divisão apropriada. Note-se que o aumento da pressão parcial de etileno no primeiro reator leva a um aumento na pressão parcial de etileno no segundo reator. O balanço da pressão total é provido pela alfa-olefina diferente de etileno e um gás inerte tal como nitrogênio. Outros hidrocarbonetos inertes, tal como um agente de condensação induzida, por exemplo, isopentano ou hexano, também contribuem para a pressão global no reator, de acordo com sua pressão de vapor, na temperatura e pressão experimentada no reator.

[253] A razão molar de hidrogênio/etileno pode ser ajustada para controlar os pesos moleculares médios. As alfa-olefinas (diferentes de etileno) podem estar presentes numa quantidade de até 15% em peso do copolímero, e, se usadas, incluir-se-ão preferivelmente no copolímero, numa quantidade total de cerca de 0,5 a cerca de 10% em peso, ou mais preferivelmente de cerca de 0,8 a cerca de 4% em peso, com base no peso do copolímero.

[254] O tempo de permanência da mistura de reagentes incluindo reagentes líquidos e gasosos, catalisador, e resina, em cada leito fluidizado, pode estar na faixa de cerca de 1 a cerca de 12 horas, e preferivelmente está na faixa de cerca de 1,5 a cerca de 5 horas. Se desejado, os

reatores podem operar em modo de condensação. O modo de condensação está descrito nas patentes U.S. nºs 4.543.399, 4.588.790 e 5.352.749, cujos conteúdos inteiros aqui se incorporam por referência.

[255] Embora as misturas de polietileno da presente invenção sejam preferivelmente produzidas na fase gasosa por vários processos em baixa pressão, elas também podem ser produzidas na fase líquida em soluções ou pastas semifluidas (lamas) por técnicas convencionais, novamente em baixas pressões. Processos em baixa pressão operam tipicamente em pressões abaixo de 1000 psi, enquanto que processos em alta pressão ocorrem tipicamente em pressões acima de 15.000 psi (6,89 e 103 MPa, respectivamente).

[256] Como acima discutido, num sistema de reator duplo, o componente de alto peso molecular ou o componente de baixo peso molecular pode ser preparado no primeiro reator ou no segundo reator. Os sistemas de reatores múltiplos incluem, mas não se limitam a, dois reatores de leito fluidizado em fase gasosa em série, dois reatores de tanques agitados em série, dois reatores de alça em série, duas alças ou esferas de solução em série, ou uma combinação apropriada de dois ou mais reatores. Para a reação de interesse, quantidades apropriadas de comonômero, pressões parciais de etileno, e temperaturas serão ajustadas para produzir a composição desejada. Tais ajustes podem ser feitos por aqueles especialistas na técnica.

Condições de operação de reator de alto peso molecular

[257] Numa incorporação apropriada para tubos, a temperatura operacional pode variar de cerca de 70°C a cerca de 113°C. Para interpolímeros à base de etileno, a razão

molar de alfa-olefina para etileno neste reator pode estar na faixa de cerca de 0,005:1 a cerca de 0,10:1, e preferivelmente está na faixa de cerca de 0,01:1 a cerca de 0,05:1 e muito preferivelmente de cerca de 0,010:1 a cerca de 0,035:1. A razão molar de hidrogênio (se usado) para etileno neste reator pode estar na faixa de cerca de 0,01:1 a cerca de 0,3:1, preferivelmente de cerca de 0,02 a cerca de 0,2:1.

[258] Numa incorporação apropriada para películas expandidas, a temperatura operacional de reator de componente de alto peso molecular pode variar geralmente de cerca de 70°C a cerca de 113°C. Preferivelmente, a temperatura operacional varia com a densidade desejada para evitar aderência de produto no reator. A razão molar de alfa-olefina para etileno pode estar na faixa de cerca de 0,005 a cerca de 0,1:1, preferivelmente na faixa de cerca de 0,01:1 a cerca de 0,05:1. A razão molar de hidrogênio para etileno pode estar na faixa de cerca de 0,01:1 a cerca de 0,3:1, e preferivelmente está na faixa de cerca de 0,05:1 a cerca de 0,25:1.

[259] Numa incorporação apropriada para moldagem por sopro, a temperatura operacional do reator de componente de alto peso molecular está geralmente na faixa de cerca de 70°C a cerca de 113°C. Preferivelmente, a temperatura operacional varia com a densidade desejada para evitar aderência de produto no reator. A razão molar de alfa-olefina para etileno neste reator pode estar na faixa de cerca de 0,005:1 a cerca de 0,10:1, preferivelmente na faixa de cerca de 0,01:1 a cerca de 0,05:1. A razão molar de hidrogênio para etileno pode estar na faixa de cerca de 0,01:1 a cerca de 1:1, e preferivelmente está na faixa de cerca de 0,02:1 a cerca de

0,03:1.

Condições de operação de reator de baixo peso molecular

[260] Numa incorporação apropriada para tubos, películas expandidas e moldagem por sopro, a temperatura operacional está geralmente na faixa de cerca de 70°C a cerca de 113°C. Para interpolímeros à base de etileno, a razão molar de alfa-olefina para etileno pode estar na faixa de zero a cerca de 0,065:1, preferivelmente na faixa de zero a cerca de 0,055:1. A razão molar de hidrogênio para etileno pode estar na faixa de cerca de 0,1:1 a cerca de 2:1, e preferivelmente está na faixa de cerca de 0,2:1 a cerca de 1,8:1.

[261] O "zero" acima significa que não se alimenta nenhum comonômero no reator de baixo peso molecular. Em sistemas reagentes comerciais, quantidades traços de comonômero podem estender-se no reator de baixo peso molecular, geralmente como comonômero dissolvido no polímero de alto peso molecular.

[262] Maximização de produtividade de catalisadores maximizando simultaneamente a razão monomérica total (TMR)

[263] Numa incorporação da invenção, pode-se usar um esquema de controle automático que maximiza a produtividade de catalisador em reatores múltiplos ajustando a taxa de alimentação de catalisador, tal que o reator, limitado por sua pressão de trabalho admissível máxima (MAWP), opere na ou próximo da MAWP, sem ter de retirar monômero do reator. Seriam requeridas restrições adicionais sobre a pressão parcial de etileno nos outros reatores. Este processo produz morfologia melhorada de resina de maneira econômica. O esquema pode ser usado para operação em múltiplos reatores ou num único reator. O processo é útil em venturís que têm um

recipiente que é limitado por MAWP, e têm um reagente que, quando maximizado, produz melhores propriedades, ou opera mais eficientemente.

[264] Usa-se habitualmente maximizador de taxa de produção (PRM) em reatores UNIPOL™. Não há no esquema, nenhuma restrição embutida para limitações de taxa de fluxo de retirada e pressão total. O controle de taxa de produção é tramado no PRM, não tem nenhuma limitação sobre a taxa de fluxo de retirada ou limitações de pressão total. O caráter único do processo acima diz respeito à maximização de produtividade de catalisador num reator (quer estando sozinho ou como em qualquer sequência de múltiplos reatores), ajustando a taxa de fluxo de catalisador, tal que o reator opere na ou próximo da MAWP do recipiente, sem retirar monômero do reator. A vantagem deste processo é que os reatores operam em condições que produzem a morfologia desejada de resina, controlando ao mesmo tempo a retirada de monômero (melhor economia).

[265] Por exemplo, para dois reatores ligados em série, um catalisador tipo Ziegler-Natta é alimentado somente no primeiro reator produzindo uma resina de alto peso molecular. Esta resina contendo catalisador ativo residual é transferida do primeiro reator para o segundo reator via um sistema de transferência entre reatores. Tipicamente, o segundo reator opera na ou próximo da MAWP do recipiente, e produz um componente de baixo peso molecular que se mistura intimamente com o componente de alto peso molecular produzido no primeiro reator. Produz-se a morfologia de resina mais preferível quando se maximiza a pressão parcial de etileno no segundo reator. Isto é executado reduzindo a alimentação de

catalisador para o primeiro reator, reduzindo assim o catalisador residual transferido para o segundo reator, resultando num aumento da pressão parcial de etileno. Reduz-se a alimentação de catalisador até que a pressão parcial de etileno no segundo reator seja tal que a pressão total do reator esteja na ou próximo da MAWP do recipiente maximizando dessa maneira a pressão parcial de etileno, sem retirar monômero para queima, e reduzindo TMR (razão de alimentação de monômero total para polímero produzido).

[266] Em resumo, isto se refere a um esquema de controle automático que maximiza a produtividade de catalisador em múltiplos reatores ajustando a taxa de alimentação de catalisador, tal que o reator limitado por sua MAWP opere na ou próximo da MAWP, sem ter de retirar monômero do reator. Seriam requeridas restrições adicionais sobre a pressão parcial de etileno nos outros reatores. O processo produz morfologia melhorada de resina de maneira econômica. O esquema pode ser usado para operação em múltiplos reatores ou num único reator.

Aditivos

[267] As composições inventivas podem conter um ou mais componentes adicionais ou aditivos. Os componentes adicionais apropriados incluem, por exemplo, outros polímeros, cargas ou aditivos, com a condição que estes componentes adicionais não interfiram adversamente com as propriedades vantajosas desejadas das composições da invenção. Na verdade, os componentes adicionais são selecionados tais como para apoiar as propriedades vantajosas de uma composição inventiva e/ou para apoiar, ou melhorar, a conveniência particular da composição para uma aplicação desejada. "Outros polímeros"

compreendidos na composição da invenção, significam polímeros que não são classificados como um interpolímero de HMW ou um interpolímero de LMW, definidos acima. Vantajosamente, tais polímeros são compatíveis com a composição inventiva.

[268] Os componentes adicionais preferidos não são poliméricos. Os aditivos incluem auxiliares de processamento, neutralizadores de ácidos, estabilizadores de UV, decompositores de hidroperóxido, tio-sinérgicos, eliminadores de radical alquila, estabilizadores de aminas impedidas, estabilizadores multifuncionais, antioxidantes, estabilizadores de processo, desativadores metálicos, aditivos para melhorar a resistência oxidativa ou ao cloro, pigmentos ou corantes, agentes nucleantes, estearatos de ácidos graxos, elastômeros fluorados, agentes para modificar propriedades de impacto do polímero e combinações dos mesmos.

[269] Um ou mais modificadores de impacto, tais como copolímeros à base de etileno e polímeros acrílicos também podem ser adicionados numa composição inventiva.

Artigos fabricados

[270] As composições da presente invenção podem ser usadas para fabricar um artigo moldado, ou um ou mais componentes de um artigo moldado. Tais artigos podem ser artigos de uma camada ou artigos de multicamadas, que são tipicamente obtidos por técnicas de conversão conhecidas apropriadas, aplicando calor, pressão, ou uma combinação dos mesmos, para obter o artigo desejado. As técnicas de conversão apropriadas incluem, por exemplo, moldagem por sopro, moldagem por sopro/co-extrusão, moldagem por sopro/injeção, moldagem por injeção, moldagem por sopro/estiramento/injeção, moldagem por compressão, formação

por sopro/compressão, rotomoldagem, extrusão, pultrusão, calandragem e termoformação. Os artigos moldados providos pela invenção incluem, por exemplo, tubos, tambores, garrafas, fitas gotejadoras e tubulação, geomembranas, películas, folhas, fibras, perfis e artigos moldados. As películas incluem, mas não se limitam a, películas expandidas, películas vazadas e películas bi-orientadas.

[271] As composições de acordo com a presente invenção são particularmente apropriadas para fabricação de recipientes ocos com um excelente balanço de propriedades mecânicas. Além disso, podem ser produzidos recipientes leves que satisfaçam, ao mesmo tempo, as exigências de desempenho do recipiente. Uma maior porcentagem de reciclagem de pós-consumidor, também pode ser incorporada em recipientes fabricados com as composições inventivas sem perda de requisitos de desempenho do recipiente.

[272] As composições de acordo com a presente invenção também são particularmente apropriadas em aplicações duráveis, especialmente tubos, sem a necessidade de reticulação. Os tubos fabricados com uma composição inventiva têm boa resistência à flexão. Os tubos incluem tubos de monocamada, assim como tubos de multicamadas, incluindo tubos compósitos de multicamadas. Tipicamente, os tubos da invenção são formados pelas composições inventivas, contendo também uma combinação apropriada de aditivos, tal como, um pacote aditivo projetado para aplicações em tubos, e/ou uma ou mais cargas.

[273] Numa incorporação, as composições inventivas podem ser usadas em aplicações em pó (granulada), tais como aquelas aplicações que se beneficiam da distribuição de partícula

estreita em aplicações de rotomoldagem, e/ou da melhor dispersão das misturas in situ.

[274] De acordo com a presente invenção, os tubos de monocamadas consistem de uma camada confeccionada com uma composição de acordo com a presente invenção, e aditivos apropriados tipicamente usados, ou apropriados para aplicações em tubos. Como discutido acima, tais aditivos, incluem, tipicamente, corantes e materiais apropriados para proteger a massa de polímero de efeitos ambientais adversos específicos, por exemplo, oxidação durante extrusão, ou degradação em condições de serviço. Os aditivos apropriados incluem estabilizadores de processo, antioxidantes, pigmentos, desativadores metálicos, aditivos para melhorar a resistência ao cloro, e protetores de UV.

[275] As resinas e composições providas pela presente invenção são particularmente apropriadas para uso em aplicações de tubos industriais e domésticos, requeridos para serem operáveis em temperaturas mais elevadas, por exemplo, acima de 40°C, e em particular na faixa de acima de 40°C a cerca de 90°C.

[276] Tais aplicações em tubos incluem, por exemplo, tubos para água quente, por exemplo, para propósitos sanitários e/ou bebidas e tubos de aquecimento embutidos. Tais tubos podem ser tubos de monocamada ou tubos de multicamadas. Os tubos preferidos de acordo com a invenção satisfazem as exigências de desempenho, definidas nas normas para tubos de água quente, por exemplo, em ISO 10508 (2006). A resina de polietileno multimodal de acordo com a presente invenção permite que os tubos combinem um excelente desempenho em alta temperatura, refletido, por exemplo, numa

excelente resistência hidrostática de longo prazo em temperaturas mais elevadas (bem acima de 20°C) com boa flexibilidade. A boa flexibilidade facilita a instalação do tubo. Os tubos podem ser produzidos sem reticulação, o que permite melhor economia de processamento e soldagem subsequente. Para aplicações em tubos plásticos, desempenho de tensão circunferente, apresentado em ISO 9080 (2003) e ISO 1167 (1996) é uma exigência importante. A vida média ou comportamento de longo prazo de tubos plásticos pode ser previsto baseado em curvas e dados de fluência e ruptura, que estabelecem a tensão circunferente admissível, que um tubo pode sofrer sem falhas.

[277] Noutra incorporação, uma composição inventiva pode ser de reologia modificada usando acoplamento de azida, adaptação com oxigênio, e/ou outras formas de modificação pós-reator. As composições de reologia modificada podem ser usadas na fabricação de tubos de transmissão e distribuição para água, gases e outros líquidos ou pastas semifluidas, por exemplo, PE 2708, PE 4710 e PE-100 (desempenho de tubo, como por ASTM D-3350-05), e especialmente tubos que tenham classificação de desempenho maior ou igual a PE 80. As composições de reologia modificada podem ser usadas para aumentar a vida útil do tubo. Tais tubos podem ser formados extrudando as composições aqui descritas por qualquer método conveniente. As patentes U.S. n.ºs 6.204.349, 6.191.227, 5.908.679, 5.683.767, 5.417.561 e 5.290.498 divulgam vários tubos e métodos para fabricar tubos que podem ser usados em incorporações da invenção. Como tal, as divulgações de todas as patentes anteriores aqui se incorporam totalmente por referência.

[278] Outros artigos fabricados podem ser produzidos com as composições ou composições de reologia modificada aqui divulgadas. Por exemplo, operações de moldagem podem ser usadas para formar peças ou artigos fabricados com as composições aqui divulgadas, incluindo vários processos de moldagem por injeção (por exemplo, aqueles descritos em Modern Plastics Encyclopedia/89, publicado em meados de 1988, volume 65, número 11, pp. 264-268, "Introduction to Injection Molding" por H. Randall Parker em pp. 270-271, "Injection Molding Thermoplastics" por Michael W. Green, as divulgações dos quais aqui se incorporam por referência) e processos de moldagem por sopro (por exemplo, aqueles descritos em Modern Plastics Encyclopedia/89, publicado em meados de 1988, volume 65, número 11, pp. 217-218, "Extrusion-Blow Molding" por Christopher Irwin, a divulgação do qual aqui se incorpora por referência), extrusão de perfil (isto é, para tubos), calandragem, pultrusão, e similares. As composições inventivas também podem ser usadas para formar fibras, monofilamentos e monofitas.

[279] Películas e estruturas peliculares se beneficiam particularmente desta invenção, e podem ser produzidas usando técnicas de fabricação de películas expandidas convencionais, ou outras, preferivelmente, processos de orientação biaxial, tais como estruturas de estiramento e processos de bolha dupla.

[280] As películas podem ser películas de monocamadas ou de multicamadas. A película produzida usando esta invenção também pode ser co-extrudada com outras camadas, ou a película pode ser laminada sobre outras camadas numa operação secundária. Se a película for uma co-extrusão de duas ou mais

camadas (também descrita por Osborn e Jenkins), a película ainda poderá ser laminada a camadas adicionais de materiais de embalagem, dependendo das outras exigências físicas da película final. Películas de monocamadas e extrudadas também podem passar por outras técnicas de pós-extrusão, tal como reticulação induzida por radiação do polímero e um processo de orientação biaxial.

[281] Revestimento por extrusão é ainda outra técnica para produzir estruturas de películas de multicamadas usando as novas composições aqui descritas.

[282] Geralmente para uma estrutura de película de multicamadas, as novas composições aqui descritas compreendem pelo menos uma camada da estrutura total de película de multicamadas. As composições inventivas também podem ser usadas para formar películas separadoras de baterias.

[283] As composições da invenção são bem apropriadas para a formação de geomembranas, que são folhas sintéticas essencialmente impermeáveis usadas para a contenção de líquidos, gases e/ou sólidos. Usam-se geomembranas para transportar água, água de retenção, água de cobertura, e água de proteção contendo materiais perigosos. As geomembranas também são usadas como uma barreira hidráulica em processos de purificação, e como uma barreira de gases. Em particular, usam-se geomembranas para conter água para uso agrícola, e ou remover poluentes de um suprimento de água limpa. Uma geomembrana pode ser preparada vedando, via aquecimento ou outros meios, películas ou folhas formadas com composições poliolefínicas, juntamente com um ou mais camadas de sobreposição, para criar uma folha comprida de larga com sobreposições fundidas. Uma geomembrana também pode ser

formada por folhas de polímero que são soldadas umas às outras no sítio de uso final, tal como num pedaço de terra cultivável. Películas e folhas podem conter camadas múltiplas de composições poliméricas co-extrudadas. As poliolefinas podem ser co-extrudadas com polímeros polares, tais como poliamidas, copolímeros de etileno/álcool vinílico e poliésteres.

Definições

[284] Qualquer faixa numérica aqui mencionada, inclui todos os valores desde o valor inferior até o valor superior, em incrementos de uma unidade, contanto que haja uma separação de pelo menos duas unidades entre qualquer valor inferior e qualquer valor superior. Como um exemplo, se for declarado que uma propriedade de composição, física ou outra propriedade, tal como, por exemplo, peso molecular, índice de fusão, é de 100 a 1.000, pretende-se que todos os valores individuais, tais como, 100, 101, 102, etc., e subfaixas, tais como, 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., estejam expressamente enumerados neste relatório. Para faixas contendo valores que sejam menores que um, ou contendo números fracionários maiores do que um (por exemplo, 1,1, 1,5, etc.) considera-se uma unidade como sendo 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1, quando apropriado. Para faixas contendo números de um só dígito e menores que dez (por exemplo, 1 a 5), considera-se tipicamente uma unidade como sendo 0,1. Estes são apenas exemplos do que se pretende especificamente, e todas as combinações possíveis de valores numéricos entre o valor mínimo e o valor máximo enumeradas serão consideradas como estando expressamente estabelecidas neste pedido de patente. Faixas numéricas foram mencionadas, aqui discutidas,

com referência à densidade, índice de fusão, porcentagem em peso de componente e outras propriedades.

[285] Usa-se aqui o termo "polímero" para indicar, por exemplo, um homopolímero, um copolímero ou um terpolímero. Quando aqui usado, o termo "polímero" inclui também interpolímeros, tais como aqueles produzidos pela copolimerização de etileno com alfa-olefinas de C₃-C₁₀ ou de polipropileno com alfa-olefinas de C₄-C₁₀.

[286] Quando aqui usado, o termo "interpolímero" refere-se aos polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. Assim, o termo genérico interpolímero inclui copolímeros, usualmente empregados para se referir aos polímeros preparados a partir de dois tipos diferentes de monômeros, e polímeros preparados a partir de mais que dois tipos diferentes de monômeros.

[287] Quando aqui usado, o termo "polímero à base de etileno" refere-se a um polímero que compreende pelo menos uma porcentagem molar majoritária de etileno (com base na quantidade de monômero polimerizado), e, opcionalmente, um ou mais comonômeros adicionais. Como conhecido na técnica, os monômeros estão presentes no polímero em forma polimerizada.

[288] Quando aqui usado, o termo "interpolímero à base de etileno" refere-se a um interpolímero que compreende pelo menos uma porcentagem molar majoritária de etileno (com base na quantidade de monômero polimerizado), e um ou mais comonômeros adicionais.

[289] Quando aqui usado, o termo "interpolímero de etileno/ α -olefina", refere-se a um interpolímero à base de etileno que compreende pelo menos uma porcentagem molar majoritária de etileno pelo menos uma porcentagem molar

majoritária de etileno (com base na quantidade total de monômero polimerizado), uma α -olefina e, opcionalmente, um ou mais comonômeros adicionais.

[290] Quando aqui usado, o termo "unimodal" em referência a MWD global de exemplos comparativos ou em referência a MWD de um polímero componente das composições inventivas, significa que a MWD numa curva de cromatografia de permeação em gel (GPC), não exhibe substancialmente polímeros componentes múltiplos, isto é, não existem quaisquer corcovas, ressaltos ou caudas ou são substancialmente discerníveis na curva de GPC.

[291] Quando aqui usado, o termo "bimodal" significa que a MWD numa curva de GPC exhibe dois polímeros componentes, sendo que um polímero componente pode ainda existir como uma corcova, ressalto ou cauda, em relação a MWD do outro polímero componente.

[292] Quando aqui usado, o termo "multimodal" significa que a MWD numa curva de GPC exhibe mais do que dois polímeros componentes, sendo que um polímero componente pode ainda existir como uma corcova, ressalto ou cauda, em relação a MWD do outro polímero componente.

[293] O termo "distinta", quando usado em referência a MWD do componente de LMW e do componente de HMW, significa que não nenhuma sobreposição substancial das duas distribuições de peso molecular correspondentes na curva de GPC resultante. Isto é, cada distribuição de peso molecular é suficientemente estreita, e seus pesos moleculares médios são suficientemente diferentes que a MWD de ambos os componentes exhibe substancialmente uma linha-base em seu lado de HMW bem como em seu lado de LMW.

[294] Quando aqui usado, o termo "modificação de reologia" significa mudança na viscosidade de matéria fundida de um polímero determinada por medições de fluência e de espectroscopia dinâmico-mecânica (DMS).

[295] O termo "inertemente substituído" refere-se à substituição com átomos ou grupos que não interfiram indesejavelmente com as reações desejadas ou propriedades desejadas dos polímeros acoplados resultantes.

[296] Usa-se o termo "processamento sob fusão" para significar qualquer processo no qual o polímero é amolecido ou fundido, tal como extrusão, pelletização, vazamento e expansão de película, termoformação, combinação em forma fundida de polímero, e similares.

[297] No seu significado mais amplo usa-se o termo "extrusora" incluindo dispositivos tais como um dispositivo que extruda pelotas.

[298] Quando aqui usado, o termo "mistura" ou "mistura polimérica", significa uma mistura de dois ou mais polímeros. Tal mistura pode ou não ser miscível. Tal mistura pode ou não ser separada por fases. Tal mistura pode ou não conter uma ou mais configurações de domínio, determinadas por microscopia eletrônica de transmissão, espalhamento de luz, espalhamento de raios-X, e outros métodos conhecidos na técnica.

[299] Quando aqui usado, o termo "homopolímero de polietileno", e termos semelhantes, refere-se a um polímero polimerizado num reator na presença de etileno, e no qual não se alimenta nenhum comonômero novo no reator. Comonômero novo, tal como conhecido na técnica, refere-se a uma fonte de suprimento de comonômero situada do lado de fora de um reator ou localizada do lado de fora de um ou mais reatores operados

em série ou em paralelo, e cujo comonômero é alimentado num reator do lado de fora desta fonte de suprimento. Níveis muito baixos de comonômero, se houver, estão presentes no reator no qual se polimeriza o homopolímero. A típica razão molar de comonômero para etileno é "de menos que 0,001" a 1 (determinada por nível mínimo de comonômero detectável por cromatografia gasosa na linha para o reator em questão).

[300] Os termos "compreendendo", "incluindo", "tendo" e seus derivados não pretendem excluir a presença de qualquer componente, etapa ou procedimento adicional, quer o mesmo esteja ou não especificamente divulgado. A fim de evitar qualquer dúvida, todas as composições reivindicadas através do uso do termo "compreendendo" podem incluir qualquer aditivo, adjuvante, ou composto adicional quer polimérico ou não, salvo se declarado contrariamente. Por outro lado, o termo "consistindo essencialmente de" exclui da abrangência de qualquer menção posterior qualquer outro componente, etapa ou procedimento, excetuando aqueles que não são essenciais para operabilidade. O termo "consistindo de" exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não especificamente descrito ou listado.

Métodos de teste

Densidade

[301] Mediu-se a densidade de resina pelo método de deslocamento de Arquimedes, ASTM D 792-00, Método B, em isopropanol. Mediram-se os corpos de prova dentro do limite de 1 hora de moldagem após acondicionamento num banho de isopropanol a 23°C por 8 minutos, para atingir equilíbrio térmico antes da mensuração. Os corpos de prova foram moldados por compressão de acordo com ASTM D-4703-00 Anexo A,

com um período de aquecimento inicial de 5 minutos a aproximadamente 190°C e uma taxa de resfriamento de 15°C/min por Procedimento C. Resfriou-se o corpo de prova até 45°C na prensa com resfriamento contínuo até "frio ao toque".

[302] Taxa de fluxo de matéria fundida por plastômero de extrusão

[303] Executaram-se medidas de taxa de fluxo de matéria fundida de acordo com ASTM D-1238-04, Condição 190°C/2,16 kg e Condição 190°C/21,6 kg, que são conhecidas como I_2 e I_{21} , respectivamente (polímeros à base de etileno). A taxa de fluxo de matéria fundida é inversamente proporcional ao peso molecular do polímero. Conseqüentemente, quanto maior for o peso molecular, menor será a taxa de fluxo de matéria fundida, embora a relação não seja linear. A razão de fluxo de matéria fundida (MFR) é a razão da taxa de fluxo de matéria fundida (I_{21}) para a taxa de fluxo de matéria fundida (I_2), salvo se declarado contrariamente.

ATREF

Panorama geral

[304] Caracteriza-se a mistura inventiva por ATREF (fracionamento analítico por eluição com elevação de temperatura), descrito, por exemplo, em Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., volume 20, pág. 441 (1982); na patente U.S. nº 4.798.081 (Hazlitt et al.); ou na patente U.S. nº 5.089.321 (Chum et al.), as divulgações das quais aqui se incorporam inteiramente por referência. Vide também L. G. Hazlitt, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp., 45, 25-37 (1990), que aqui se incorpora inteiramente por referência.

[305] Na técnica de fracionamento analítico por eluição

com elevação de temperatura (descrita na patente U.S. nº 4.798.081), a composição polimérica a ser analisada é dissolvida num solvente aquecido apropriado (por exemplo, 1,2,4-triclorobenzeno), e permitida cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (por exemplo, carga de aço inoxidável), reduzindo lentamente a temperatura da coluna. A coluna é equipada tanto com (1) um detector de infravermelho (por exemplo, um IR-4 de Polymer Char, Valência, Espanha) ou de índice de refração, como com (2) um detector viscosimétrico diferencial (DV). Uma curva de cromatograma de ATREF-DV é então gerada eluindo a amostra de polímero cristalizado da coluna, aumentando lentamente a temperatura da coluna.

[306] A curva de ATREF é também chamada, frequentemente, de distribuição de ramificação de cadeia curta (SCBD), uma vez que ela indica como o comonômero (por exemplo, hexeno) se distribui por toda a amostra, na qual quando a temperatura de eluição diminui, aumenta o conteúdo de comonômero. O detector de IR provê concentração de polímero como uma função de temperatura, que pode ser usada para gerar a distribuição de ramificação de cadeia curta. O detector viscosimétrico diferencial provê uma estimativa do peso molecular médio viscosimétrico em cada temperatura de eluição (vide patente U.S. nº 4.798.081). As curvas geradas que mostram dados obtidos tanto do detector de IR como do detector viscosimétrico diferencial são conhecidas, coletivamente, como um perfil de superposição de ATREF-DV.

[307] Na região inventiva (70°C-90°C), pode-se calcular um declive de regressão do $\log(M_v)$ contra temperatura de eluição, usando uma técnica de regressão linear, tal como

obtenível no programa EXCEL LINEST (Microsoft Corp., Redmond, Washington). O declive de regressão também é indicado como o coeficiente do peso molecular médio viscosimétrico (CM_v).

[308] Descreve-se abaixo, mais detalhadamente, a análise por fracionamento analítico por eluição com elevação de temperatura/viscosimetria diferencial (ATREF-DV).

Determinação do coeficiente de peso molecular médio viscosimétrico (CM_v) usando ATREF-DV

[309] Executou-se o fracionamento em amostras poliméricas por fracionamento analítico por eluição com elevação de temperatura/viscosimetria diferencial, ATREF-DV, usando os métodos e aparelhagem descritos por Wild (L. Wild, T. R. Ryle, D. C. Knobloch, e I. R. Peat, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 20, 441-455 (1982)) e Hazlitt (L. Hazlitt e D. Moldovan, patente U.S. nº 4.798.081, 1989 e L. Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia*, 45, 25-37 (1990)). A coluna foi construída a partir de uma tubulação de aço inoxidável de parede fina de 1/8" x 18", embalada com carga de aço inoxidável de 0,023" x 0,023" de Pellets Inc. (Tonawanda, Nova Iorque). A coluna tinha um volume intersticial de 1,5 mL.

[310] Usou-se um forno de GC (cromatografia gasosa) controlado para influenciar os perfis de temperatura. Dois fornos adicionais proveram controle térmico de temperatura elevada, respectivamente para a câmara de carregamento de amostra, e uma seção de medida, que continha várias válvulas para direcionar fluxo de solvente. Estes dois últimos fornos foram mantidos a 130°C.

[311] Tal como acima discutido, dissolveu-se a amostra

polimérica num solvente apropriado, tal como 1,2,4-triclorobenzeno (contendo 180 ppm de BHT como um antioxidante) para formar uma solução polimérica. A concentração inicial de polímero estava entre 50 mg e 200 mg em 50 mL do 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) (em temperatura ambiente), e ajustou-se esta concentração para acomodar a exatidão dos picos de eluição, a fim de que não excedesse a resposta máxima para a concentração e detecção de viscosidade no hardware de coleta de dados. Tais ajustes podem ser feitos por aqueles peritos na técnica.

[312] A solução polimérica foi depositada na coluna de aço inoxidável, numa temperatura de coluna de 130°C. Uma vez depositada na coluna, a temperatura da coluna diminuiu numa taxa mantida de -0,1°C/min até uma temperatura final de coluna de cerca de 20°C. Em seguida, aumentou-se a temperatura de eluição, numa taxa de 1,0°C/min, de 20°C para 122°C. Neste instante a eluição de solvente também começou, e a taxa de fluxo de solvente (1,2,4-triclorobenzeno contendo 180 ppm de BHT como um antioxidante) foi de 1,0 mL/min. Direcionou-se a eluição, via linhas de transferência aquecidas, primeiramente, para um detector de infravermelho IR-4 (vendido por PolymerChar de Valência, Espanha), depois para um detector de espalhamento de luz laser de baixo ângulo (LALLS) PD2040 (vendido por Precision Detectors de Bellingham, MA), e finalmente, para um viscosímetro diferencial Modelo H502C (vendido por Viscotek de Houston, Texas). Manteve-se cada detector numa temperatura de 140°C. Proveu-se um reservatório para descarte de solvente após a sequência de detectores. Controle de temperatura, ordenamento de válvulas e coleta de dados foram executados usando

software Lab View (denominação comercial de National Instruments de Austin, Texas e o software registrado em contrato com Quantum Automation de Houston, Texas) num computador pessoal (PC).

[313] Os dados coletados para cada copolímero, durante cada eluição do aparelho de ATREF-DV, consistiram da temperatura de eluição de coluna [RTD, $T_i(^{\circ}\text{C})$], da resposta de concentração ou massa [detector infravermelho, $IR_i(\text{mv})$], da resposta de viscosidade diferencial [viscosímetro diferencial, $DP_i(\text{mv})$], da pressão de entrada [viscosímetro diferencial, $IP_i(\text{mv})$], e da resposta de espalhamento de luz [detector de LALLS, $LR_i(\text{mv})$]. Estes são coletados em intervalos de cinco segundos. Os desvios de detector ou tempos de atraso são corrigidos na etapa de processamento de dados. Os vários detectores são calibrados usando polímeros de peso molecular médio ponderal e viscosidade intrínseca conhecidos (A. Degroot et al., Waters International GPC Conference (1998)). Usam-se os dados deduzidos de linha-base nas equações seguintes, onde i subscrito representa um ponto de dados arbitrário.

[314] A Equação 1 mostra a relação entre viscosidade intrínseca, $[\eta]_0$, e o peso molecular médio viscosimétrico, M_v , para todo o polímero. Os valores de "K" e "a" são, respectivamente, $6,3 \cdot 10^{-4}$ e 0,7.

$$M_v = \left\{ \frac{1}{K} \cdot [\eta]_0 \right\}^{1/a} \quad (\text{Equação 1})$$

[315] A Equação 2 descreve como se usa a viscosidade diferencial, η_i , e a pressão de entrada, P_i , entrada, para calcular $[\eta]_{0,i}$ para um ponto de dados arbitrário usando a

concentração, C_i .

$$[\eta]_{0,1} = \frac{\frac{4 \cdot \eta_i}{P_{i, \text{ entrada}} - 2 \cdot \eta_i}}{C_i} \quad (\text{Equação 2})$$

[316] A Equação 3 descreve como calcular o peso molecular médio viscosimétrico, $M_{v,i}$.

$$M_{v,i} = \left[\frac{1}{K} \cdot \frac{\frac{4 \cdot \eta_i}{IP_i - 2 \cdot \eta_i}^{1/a}}{C_i} \right] \quad (\text{Equação 3})$$

[317] As Equações 4 e 5 descrevem como usar os sinais do viscosímetro, DP_i e IP_i para calcular a viscosidade diferencial, η_i , e a pressão de entrada, $P_{i_entrada}$.

$$\eta_i = k_{DP} \cdot DP_i \quad (\text{Equação 4})$$

$$P_{i_entrada} = k_{IP} \cdot IP_i \quad (\text{Equação 5})$$

[318] A Equação 6 descreve como calcular a concentração, C_i , para um ponto arbitrário da resposta de IR, IR_i .

$$C_i = k_{IR} \cdot IR_i \quad (\text{Equação 6})$$

[319] A Equação 7 mostra a etapa de normalização necessária para calcular os momentos globais, M_v e M_w .

$$C_{\text{total}} = \sum_i C_i \cdot w_i \quad (\text{Equação 7})$$

[320] A Equação 8 mostra como calcular o peso molecular médio ponderal para um ponto arbitrário.

$$M_{w,i} = \frac{k_{LS} \cdot LS_i}{C_i} \quad (\text{Equação 8})$$

[321] Usam-se as Equações 9 e 10 para calcular os valores das várias constantes de detector, k_{DP} , k_{IP} , k_{IR} , e k_{LS} , usando pelo menos dois polímeros diferentes de viscosidade intrínseca e peso molecular médio ponderal conhecidos, e ajustando as constantes de detector, até se obter momentos apropriados.

$$M_v = \left[\frac{\sum_i C_i \cdot M_{v,i}^a}{C_{total}} \right]^{1/a} \quad (\text{Equação 9})$$

$$M_w = \frac{\sum_i C_i \cdot M_{v,i}^a}{C_{total}} \quad (\text{Equação 10})$$

[322] Alternativamente, o viscosímetro pode ser calibrado usando métodos descritos pelo fabricante, e os coeficientes restantes, k_{IR} e k_{LS} , podem ser obtidos tal como acima descrito. Para os propósitos da presente invenção, exige-se somente o peso molecular médio viscosimétrico, $M_{v,i}$.

[323] Como discutido acima, usam-se os pesos moleculares médios viscosimétricos, $M_{v,i}$, e as temperaturas de eluição, T_i , para calcular o coeficiente de peso molecular médio viscosimétrico, CM_v , usando regressão linear simples. Este coeficiente é a inclinação da linha de regressão ($\log(M_v)$ contra temperatura de eluição) usando os pontos entre 70°C e 90°C nos dados de ATREF-DV. Os valores dos logaritmos dos

pesos moleculares médios viscosimétricos, $\log M_{v,i}$, são tratados como os valores "y", e as temperaturas de eluição, T_1 , são tratados como os valores "x". Como discutido acima, a inclinação de regressão pode ser obtida usando rotinas obteníveis comercialmente, tal como a função LINEST em EXCEL (vendida por Microsoft Corp.).

Propriedades de módulo de flexão e de elasticidade

[324] Caracterizou-se a rigidez de resina medindo o módulo de flexão em deformação de 5% e módulo de elasticidade em deformação de 1%, e uma velocidade de teste de 13 mm/min (0,5 polegada/min) por ASTM D 790-99, método B. Os corpos de prova foram moldados por compressão de acordo com ASTM D-4703-00, Anexo 1, com um período de aquecimento inicial de 5 min a cerca de 190°C e uma taxa de resfriamento de 15°C/min por Procedimento C. Resfriou-se o corpo de prova até 45°C na prensa com resfriamento contínuo até "frio ao toque".

Propriedades relativas à tração

[325] O limite de resistência à tração em escoamento plástico, alongação em escoamento plástico, limite de resistência à tração na ruptura, e alongação na ruptura foram medidos de acordo com ASTM D-638-03 com velocidade de teste de 52 mm/min (2 polegada/min). Todas as medidas foram executadas a 23°C em corpos de prova rígidos de tipo IV, que foram moldados por compressão por ASTM D-4703-00, Anexo A-1, com um período de aquecimento inicial de 5 min a cerca de 190°C e uma taxa de resfriamento de 15°C/min por Procedimento C. Resfriou-se o corpo de prova até 45°C na prensa com resfriamento contínuo até "frio ao toque".

Resistência à fissuração por tensão ambiental (ESCR)

[326] Mediu-se a resistência à fissuração por tensão

ambiental (ESCR) por ASTM D 1693-01, Método B, com 10 ou 100% de IGEPAL CO-630 (vendedor Rhone-Poulec, NJ). Moldaram-se os corpos de prova de acordo com ASTM D 4703-00, Anexo A, com um período de aquecimento inicial de 5 min a cerca de 190°C e uma taxa de resfriamento de 15°C/min por Procedimento C. Resfriou-se o corpo de prova na prensa até 45°C, com resfriamento contínuo até "frio ao toque".

[327] No teste de ESCR, mede-se a suscetibilidade de uma resina para falha mecânica por fissuração em condições de deformação constante, e na presença de um agente acelerador de fissuração tais como sabões, agentes umectantes, e similares.

[328] As mensurações por ASTM D-1693-01, Método B, foram executadas em corpos de prova entalhados, em 10% em volume de solução aquosa de IGEPAL CO-630, mantida a 50°C. Avaliaram-se dez corpos de prova por mensuração. O valor de ESCR da resina foi registrado como F50, tempo de falha de 50% calculado do gráfico de probabilidades.

Finos poliméricos

[329] Determinou-se a quantidade e finos poliméricos numa dada amostra usando o seguinte método: adicionaram-se 500 g de polímero num conjunto de peneiras padronizadas consistindo dos seguintes tamanhos de mesh U.S.: 10, 18, 35, 60, 120, 200 (correspondendo a 2000 µm, 1000 µm, 500 µm, 250 µm, 125 µm, e 75 µm, respectivamente) e panela. Usou-se um batedor Rotap ou Gradex 2000 para separar as partículas. Os materiais que passaram através da tela de 120 mesh e ficaram na panela são classificados como finos. Usa-se a média geométrica para calcular o tamanho médio de partícula (APS).

Densidade aparente

[330] Determinou-se a densidade aparente do polímero usando ASTM D 1895-96.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

[331] Temperatura de fusão máxima, T_m , calor de fusão, ΔH_m , temperatura de cristalização máxima, T_c , e calor de cristalização, ΔH_c , foram gerados via um calorímetro diferencial de varredura (DSC) de TA Instruments Modelo Q1000 equipado com um assessorio de resfriamento RSC (sistema de resfriamento refrigerado) e um coletor de amostra automático. Usa-se, durante todo o tempo, um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 mL/min. A amostra foi prensada numa película fina usando uma prensa a 175°C e pressão máxima de 10,3 MPa (1500 psi) por cerca de 15 segundos, depois se resfriou com ar até a temperatura ambiente em pressão atmosférica. Corta-se cerca de 3 a 10 mg de material num disco de 6 mm de diâmetro usando um furador de papel, pesou-se com precisão de 0,001 mg, colocou-se numa panela de alumínio leve (ca 50 mg) e depois a panela é fechada por fixação.

[332] Investiga-se o comportamento térmico da amostra com o seguinte perfil de temperatura. Aquece-se, rapidamente, a amostra até 180°C, mantendo-se esta temperatura por três minutos, a fim de remover qualquer história térmica anterior. Depois, resfria-se a amostra até -40°C, em taxa de resfriamento de 10°C/min mantendo-se esta temperatura de -40°C por três minutos. Depois, aquece-se a amostra até 150°C, em taxa de aquecimento de 10°C/min. Registram-se as curvas de resfriamento e de segundo aquecimento.

Cromatografia de permeação em gel (GPC)

[333] Caracterizou-se peso molecular de polímero por cromatografia de permeação em gel com detector triplo de

temperatura elevada (3D-GPC). O sistema cromatográfico consistiu de um cromatógrafo de permeação em gel de alta temperatura de 150°C Waters (Millford, MA), equipado com detector de espalhamento de luz laser de 2 ângulos, modelo 2040, de Precision Detectors (Amherst, MA), Modelo 2040, e um detector viscosímetro diferencial de 4 capilares, Modelo 150R, de Viscotek (Houston, TX). Para os propósitos de cálculo, usou-se o ângulo de 15° do detector de espalhamento de luz. Mediu-se a concentração via um detector infravermelho (IR4) de PolymerChar, Valência, Espanha.

[334] Executou-se a coleta de dados usando o software Viscotek TriSEC versão 3 e um gerenciador de dados Viscotek de 4 canais DM400. O solvente transportador foi 1,2,4-triclorobenzeno (TCB). O sistema foi equipado com dispositivo de desgaseificar solvente na linha de Polymer Laboratories. O compartimento de carrossel foi operado a 150°C e o compartimento de coluna foi operado a 150°C. Usaram-se 4 colunas MIXED-A de Polymer Laboratories de 30 cm, 20 µm. Prepararam-se as amostras numa concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente. O solvente cromatográfico (TCB) e o solvente de preparação de amostra (TCB ou decalina) continham 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas as fontes de solventes foram pulverizadas com nitrogênio. Agitaram-se suavemente, as amostras de polietileno a 160°C por 4 horas. O volume de injeção usado foi de 200 µL, e a taxa de fluxo foi de 1,0 mL/min.

[335] O conjunto de colunas preferido é de tamanho de partícula de 20 micron e gel de porosidade "mista" para separar adequadamente as frações de peso molecular máximo

apropriadas para as reivindicações.

[336] A calibração do conjunto de colunas de GPC foi executada com 21 padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita, com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000 g/mol, que foram arranjados em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma dezena de separação entre pesos moleculares individuais.

[337] Os pesos moleculares máximos de padrão de poliestireno foram convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a equação seguinte (descrita em Williams & Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (1A)$$

onde M é o peso molecular, A tem um valor mencionado de 0,4316 e B é igual a 1,0. Um valor alternativo de A, aqui referido como "q" ou como "fator q", foi determinado experimentalmente como sendo de 0,39. Determinou-se a melhor estimativa de "q" usando o peso molecular médio ponderal pré-determinado de um homopolímero de polietileno linear amplo ($M_w \sim 115.000$ g/mol, $M_w/M_n \sim 3,0$). Obteve-se o dito peso molecular médio ponderal de maneira consistente com aquele publicado por Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) e Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)).

[338] Determinou-se o fator de resposta, K_{LS} , do detector laser usando o valor homologado para o peso molecular médio ponderal de NIST 1475 (52.000 g/mol). O método para se obter o "fator q" alternativo está descrito mais detalhadamente abaixo.

[339] Usou-se uma polinomial de quarta ordem para ajustar

os respectivos pontos de calibração do equivalente de polietileno obtidos da Equação 1A aos seus volumes de eluição observados. Obteve-se o ajuste polinomial real a fim de relacionar o logaritmo de pesos moleculares equivalentes de polietileno com seus volumes de eluição observados (e energias associadas) para cada padrão de poliestireno.

[340] A contagem de placa total do conjunto de coluna de GPC foi executada com eicosano (preparado em 0,04 g em 50 mililitros de TCB e dissolvido por 20 minutos com agitação leve). A contagem de placa e a simetria foram medidas numa injeção de 200 microlitros de acordo com as equações seguintes:

$$\text{Contagem de placa} = 5,54 * (\text{RV em pico máximo}) / (\text{largura de pico em } \frac{1}{2} \text{ altura})^2 \quad (2A)$$

onde RV é o volume de retenção em mililitros e a largura de pico está em mililitros.

$$\text{Simetria} = (\text{largura de pico traseiro em } \frac{1}{10} \text{ de altura} - \text{RV em pico máximo}) / (\text{RV em pico máximo} - \text{largura de pico frontal em } \frac{1}{10} \text{ de altura}) \quad (3A)$$

onde RV é o volume de retenção em mililitros e a largura de pico está em mililitros.

[341] A contagem de placa para o sistema cromatográfico (com base em eicosano tal como discutido anteriormente) deve ser maior que 22.000, e a simetria deve estar entre 1,00 e 1,12.

[342] A aproximação sistemática para a determinação de cada desvio de detector foi feita de maneira consistente com aquela publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey e Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12 (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*,

Capítulo 13 (1992)), usando dados obtidos dos três detectores analisando simultaneamente o homopolímero de polietileno linear amplo (115.000 g/mol) e os padrões estreitos de poliestireno. Usou-se a aproximação sistemática para otimizar cada desvio de detector para dar resultados de peso molecular tão próximo quanto possível daqueles observados usando o método de GPC convencional. A concentração injetada total usada para a determinação do peso molecular e da viscosidade intrínseca foi obtida da área de infravermelho de amostra, e da calibração de detector de infravermelho (ou constante de massa) do homopolímero de polietileno linear de 115.000 g/mol. As concentrações cromatográficas foram admitidas suficientemente baixas para eliminar tratamento de efeitos de 2º coeficiente virial (efeitos de concentração sobre peso molecular).

[343] Os cálculos de M_n , M_w , e M_z com base nos resultados de GPC usando o detector IR4 (GPC convencional) e a calibração de padrões estreitos foram determinados a partir das seguintes equações:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{PE,i}} \right)} \quad (4A), \quad \overline{M}_w = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i})}{\sum_i IR_i} \quad (5A),$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{PE,i})} \quad (6A), \quad \text{e} \quad \overline{M}_{z+1} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{PE,i}^3)}{\sum_i (IR_i * M_{PE,i}^2)} \quad (7A)$$

onde IR_i e $M_{PE,i}$ são a resposta corrigida de linha-base de IR e peso molecular de polietileno calibrado convencional para a

i-ésima fatia da resposta de IR, conjunto de dados de pares de volume de eluição. As equações 4A, 5A, 6A, e 7A são calculadas de polímeros preparados em soluções de decalina.

[344] Obteve-se o "fator q" descrito anteriormente ajustando "q" ou A é a equação 1A até M_w , o peso molecular médio ponderal calculado usando a equação 5A e a polinomial de volume de retenção correspondente, combinado com o valor de M_w determinado independentemente de acordo com Zimm para o homopolímero de polietileno linear amplo (115.000 g/mol).

[345] A porcentagem em peso de fração polimérica com peso molecular maior que 10^6 g/mol foi calculada somando as respostas de IR corrigidas de linha-base, IR_i , para fatias de volume de eluição cujos pesos moleculares calibrados, $M_{PE,i}$, foram maiores que 10^6 g/mol e expressando esta soma parcial como uma fração da soma de todas as respostas de IR corrigidas de linha-base de todas as fatias de volume de eluição. Usou-se um método semelhante para calcular a porcentagem em peso de frações poliméricas com pesos moleculares absolutos maiores que 10^6 e 10^7 g/mol. Calculou-se o peso molecular absoluto usando o 15º sinal de espalhamento de luz laser e o detector de concentração de IR, $M_{PE,i,abs} = K_{LS} * (LS_i) / (IR_i)$, usando a mesma constante de calibração K_{LS} da equação 8A. O conjunto de pares de dados da i-ésima fatia da resposta de IR e da resposta de LS foi ajustado usando o desvio determinado discutido na aproximação sistemática.

[346] Além dos cálculos acima, um conjunto de valores M_w , M_z e M_{z+1} [$M_w(abs)$, $M_z(abs)$, $M_z(BB)$ e $M_{z+1}(BB)$] alternativos também foram calculados com o método proposto por Yau e Gillespie, (Yau e Gillespie, *Polymer*, 42, 8947-8958 (2001)),

$$\overline{Mw}(abs) = K_{LS} * \frac{\sum (LS_i)}{\sum (IR_i)}$$

e determinado a partir das seguintes equações:

(8A)

onde, K_{LS} = constante de calibração LS-MW. Como explicado anteriormente, o fator de resposta, K_{LS} do detector laser foi determinado usando o valor homologado para o peso molecular médio ponderal de NIST 1475 (52.000 g/mol).

$$\overline{M_z(ABS)} = \frac{\sum_i IR_i * (LS_i / IR_i)^2}{\sum_i IR_i * (LS_i / IR_i)}$$

(9A),

$$\overline{M_z(BB)} = \frac{\sum_i (LS_i * M_{PE,i})}{\sum_i (LS_i)} \quad \text{e} \quad \overline{M_{z+1}(BB)} = \frac{\sum_i (LS_i * M_{PE,i}^2)}{\sum_i (LS_i * M_{PE,i})}$$

(10A)

(11A)

onde LS_i é o sinal de LS de 15 graus, e o $M_{PE,i}$ usa a equação 1A, e o alinhamento de detector LS é tal como descrito anteriormente.

[347] A fim de monitorar os desvios com o tempo, que podem conter um componente de eluição (causados por mudanças cromatográficas) e um componente de taxa de fluxo (causados por mudanças de bombas), o pico estreito eluindo por último é geralmente usado como um "pico marcador de taxa de fluxo". Portanto, um marcador de taxa de fluxo foi estabelecido com base num marcador de fluxo de decano dissolvido na amostra de eluição preparada em TCB. Este marcador de taxa de fluxo foi usado para corrigir linearmente a taxa de fluxo para todas as amostras por alinhamento dos picos de decano. Para amostras dissolvidas em decalina, o solvente decalina deu uma ponta imensa na curva de eluição que excedeu o detector de IR-4;

portanto, não se pode usar nenhum pico de decano como o marcador de taxa de fluxo. De modo a minimizar o efeito causado por mudança de taxa de fluxo, as características de fluxo do homopolímero de polietileno linear (115.000 g/mol) preparado em TCB com decano quando se usou o marcador de taxa de fluxo com as mesmas características de fluxo das amostras de solução preparadas em decalina operando no mesmo carrossel.

Método de expansão de extrudado

[348] Usou-se o teste de expansão de extrudado para avaliar a expansão média de extrudado de uma fiada de polímero deixando a matriz de uma extrusora, num intervalo de tempo representativo de um processo de fabricação, tal como processo de moldagem por sopro. Produziu-se uma fiada de polímero por um reômetro capilar impelido por pistão (Reógrafo Göttfert 2003 equipado com um barril de 12 mm de diâmetro e uma matriz circular de 1 mm de diâmetro de 10 mm de comprimento, com um ângulo de entrada de 90°) em taxas de cisalhamento de 300 s⁻¹ ou de 1000 s⁻¹ numa temperatura de 190°C. Manteve-se constante a taxa de fluxo volumétrico. A fiada foi cortada numa distância de 4 cm da saída de matriz, e se iniciou o timer. Quando a fiada atingiu um comprimento total de 27 cm (isto é, um comprimento incremental de 23 cm após o início do timer), o timer foi parado. Materiais de elevada expansão produziram extrudado mais espesso cujo comprimento cresce mais lentamente que o daquele de materiais de expansão menor. O tempo registrado para a fiada atingir o comprimento incremental de 23 cm refere-se à expansão de extrudado. Repetiu-se cinco vezes a mensuração, para explicar a variabilidade de mensuração, e registrou-se o resultado

médio. A expansão de extrudado é aqui informada como o tempo, t_{1000} segundos, requerido para o extrudado cobrir a distância de 23 cm quando extrudado numa taxa de cisalhamento de 1000 s^{-1} e o tempo t_{300} segundos quando a taxa de cisalhamento de extrusão é de 300 s^{-1} .

Método de peso de garrafa

[349] Neste método a expansão de resina é expressa em termos de peso de garrafa. Foram fabricadas garrafas numa máquina de extrusão/moldagem por sopro intermitente B-15 melhorada, equipada com um molde cônico de garrafa. Manteve-se a temperatura de extrusão em cerca de 177°C (350°F) e a resina foi extrudada numa velocidade de rosca de 75 rpm. Usou-se um molde cônico de garrafa, mostrado na Figura 8, para fabricar garrafas de 2,2 L para mensuração de expansão. A fenda de matriz e o tempo de formação de parison (PFT) foram mantidos constantes. O peso de garrafa equiparado com a expansão de peso. Com o molde cônico foi possível executar uma mensuração de um só ponto do diâmetro de parison aproximadamente no ponto médio entre o topo e o fundo de parison.

[350] Resina de moldagem por sopro catalisada por cromo UNIVAL™ DMDA 6200 (densidade de $0,953 \text{ g/cm}^3$, I_{21} de 33 g/10 min, obtível de The Dow Chemical Company) foi usada como padrão de peso de garrafa. No início de mensuração de expansão, as condições de extrusão foram ajustadas tal que se produzisse um tempo de formação de parison de $2,3 \pm 0,1 \text{ s}$, uma garrafa aparada de $75 \pm 0,5 \text{ g}$, com rebarba (cauda) menor de dimensão aceitável ($+0,25$ no lado de fora do molde) a partir da DMDA 6200 de controle. As condições de extrusão ajustadas foram o tamanho de alcance de rosca oscilante para

ajustar o comprimento de cauda, e a fenda de matriz para controlar o peso da garrafa aparada. A fenda de matriz e PFT foram mantidas constantes nos ajustes determinados com a resina-controle DMDA 6200, durante a mensuração de expansão das resinas de teste. A resina a ser testada foi moldada por sopro/extrusão; o tamanho de cauda ajustado; o peso da garrafa aparada informado como expansão de peso de garrafa de resina e o diâmetro de garrafa aproximadamente no ponto médio informado como o diâmetro de parison.

Reologia

[351] Mediu-se a reologia de resina num reômetro modelo ARES-LS de TA Instruments. O ARES é um reômetro controlado por deformação. Um atuador rotatório (servomotor) aplica deformação por cisalhamento na forma de deformação para uma amostra. Em resposta, a mostra gera torque, que é medido pelo transdutor. Deformação e torque são usados para calcular propriedades dinâmico-mecânicas tais como módulo e viscosidade. As propriedades viscoelásticas da amostra foram medidas na matéria fundida usando uma placa paralela de 25 mm de diâmetro ajustada em 190°C, e como uma função de frequência variável (faixa de 500 s⁻¹ a 0,01 s⁻¹). Aplicou-se uma deformação constante pequena (5%) para garantir que a mensuração fosse na região viscoelástica linear. Foram determinados, módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G''), tg delta (G''/G'), e viscosidade complexa (eta*) para resina usando o software Orchestrator Rheometrics (v. 6.5.8).

Conteúdo de comonômero por NMR de ¹³C

[352] Determinou-se o conteúdo de comonômero por NMR de ¹³C. As amostras foram preparadas adicionando aproximadamente 3 g de uma mistura 50/50 de tetracloro-etano-d2/orto-

diclorobenzeno, que é 0,025M em acetil acetato de cromo (agente de relaxação) em 0,4 g de amostra num tubo de NMR de 10 mm. As amostras foram, dissolvidas, e homogeneizadas aquecendo o tubo e seus conteúdos a 150°C. Os dados foram coletados usando um espectrômetro Varian Unity Plus de 400 MHz, ou um espectrômetro JEOL Eclipse de 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância de ^{13}C de 100,4 MHz. Os parâmetros de aquisição foram selecionados para garantir aquisição quantitativa de dados de ^{13}C na presença do agente de relaxação. Os dados foram adquiridos usando desacoplamento de ^1H com entrada, 4000 transientes por arquivo de dados, um atraso de repetição de pulso de 6 s, uma largura espectral de 24.200 Hz e um tamanho de arquivo de 64K pontos de dados, com cabeça de sondagem aquecida a 130°C.

[353] Determinou-se a incorporação de comonômero usando ASTM D5017-91-Método de teste padronizado para determinação de composição de polietileno de baixa densidade linear por ressonância magnética nuclear de carbono-13. As amostras que se preparar com um catalisador de cromo podem ser analisadas usando determinações de Brandolini para etileno/hexeno [Brandolini, A.J., Hills, D.D., "NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives", 64 (2000)].

Determinação de voláteis

[354] Determinou-se o nível total de voláteis das amostras de pelotas pelo método de perda de peso, que envolveu aquecer uma amostra de 10 g, num forno a vácuo, a 100°C, por uma hora. A mensuração foi executada em amostras duplicadas. A perda média em peso foi informada como a porcentagem total de voláteis presentes na amostra.

Resistência à fusão

[355] Mediu-se a resistência à fusão a 190°C no analisador de resistência à fusão Rheotens Modelo 71.97 de acordo com as condições operacionais deste analisador.

Caracterização estrutural

[356] Determinou-se o conteúdo de vinila/1000 C, e de trans vinila/1000 C por ASTM D-6248-98; e se determinaram grupos metila/1000 C por ASTM D2238.

Experimental

[357] Os exemplos seguintes ilustram, mas não limitam esta invenção. Razões, partes, e porcentagens estão em peso, salvo se declarado diferentemente.

Polimerização representativa

[358] As polimerizações foram executadas num reator em escala piloto tal como descrito na patente U.S. nº 6.187.866, aqui incorporada por referência. O catalisador foi alimentado somente no reator de alto peso molecular. O co-catalisador e o aditivo de continuidade (CA) também foram alimentados separadamente no reator de alto peso molecular. A alimentação de CA ocorreu numa altura de leito aproximadamente um pé acima do ponto de alimentação de catalisador, entretanto isto não é uma característica crítica do processo de polimerização. A taxa de alimentação de CA foi mantida em 20 a 50 ppm, com base na taxa de produção de polímero, num nível suficiente para controlar formação de camada.

[359] Nas polimerizações representativas mostradas nas tabelas abaixo, não se adicionou deliberadamente nenhum comonômero no reator de baixo peso molecular; entretanto, pequenas quantidades (equivalentes àquela que se dissolveu no polímero; razão molar de comonômero para etileno menor que 0,001/1 (cromatografia gasosa na linha para reator))

estendem-se no reator de baixo peso molecular. Há alimentação de co-catalisador opcional neste reator de baixo peso molecular. As condições de reação usadas para produzir estas amostras são dadas nas Tabelas 1A a 1C.

[360] Os exemplos inventivos são apropriados para várias aplicações, incluindo películas, tubos e artigos moldados por sopro, e em particular, os Exemplos 1-3 e 7 são apropriados para películas e tubos, e os Exemplos 4-6 e 8-12 são especialmente apropriados para aplicações em moldagem por sopro.

Tabela 1A: Condições de processo usadas para produzir os Exemplos Inventivos 1-5

Exemplo inventivo	1	2	3	4	5
Reator	MW alto	MW alto	MW alto	MW alto	MW alto
Tipo de catalisador	B	B	B	B	B
Condições de reação					
Temperatura (°C)	80	80	80	80	80
Pressão parc. de C ₂ , psi	86,9	79	109,8	74,5	84,5
Razão molar de H ₂ /C ₂	0,1	0,107	0,127	0,152	0,21
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,031	0,031	0,031	0,015	0,026
Alimentação de alquila	184,7	164	163,4	163,1	152,3
% em mol de isopentano	9,4	10	9,3	10,5	10,4
Tipo de co-catalisador	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL
Alimentação de catalisador, cm ³ /h	9	9	9	9	9
Taxa de produção de E.B., lb/h	20,9	21	29,7	25	25
Peso de leito, lb	77,3	77,3	78,3	78,3	77,7
Tempo de permanência, h	3,7	3,7	2,6	3,1	3,1
SGV (pé/s)	1,8	1,8	1,5	1,3	1,3
Propriedades de resina de Mw alto					
Índice de fluxo, I ₂₁ , g/10 min	0,48	0,41	0,44	0,26	0,69
Índice de fusão, I ₅ , g/10 min	não determinado	não determinado	0,03	0,02	0,03
Densidade, g/cm ³	0,9306	0,9296	0,9308	0,9328	0,9337
I ₂₁ /I ₅	não determinado	não determinado	15	13	23
Titânio, ppm	5,9	6,9	7,7	9,5	8,5
Háfnio, ppm	20,5	23,2	27	33	29,8
Alumínio, ppm	130,3	136,1	114,6	139	158,8
Al/Ti	39,4	35,2	26,5	26	33,1
Al/Ti de alimentação de alquila	24,3	20,2	11,5	10,9	18,1
Densidade aparente, libra/pé ³	22,5	21,7	21,4	22,9	25,6
APS, polegada	0,037	0,043	0,045	0,041	0,028
Finos, %peso LT 120 mesh	0,5	0,2	0,2	1,1	0,7

Tabela 1A (continuação): Condições de processo usadas para produzir Exemplos Inventivos 1-5

Exemplo inventivo	1	2	3	4	5
Reator	MW baixo				
Condições de reação					
Temperatura (°C)	109,8	109,9	109,9	109,9	109,8
Pressão, psig	390,7	394,1	393,1	393,4	394,9
Razão molar de H ₂ /C ₂	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Razão molar de C ₆ /C ₂	0	0	0	0	0
SGV (pé/s)	1,8	1,8	1,8	1,9	1,8
Balanço de massa global Taxa de Prod.	32,1	23,6	42,9	51,3	40
Propriedades finais de resina					
Índice de fluxo, I ₂₁ , g/10 min	10,84	8,83	9,85	31,85	31,37
Índice de fusão, I ₅ , g/10 min	0,40	0,32	0,37	0,99	1,06
Índice de fusão, I ₂ , g/10 min	0,07	0,06	0,07	0,16	0,20
Densidade, g/cm ³	0,9505	0,9498	0,9502	0,957	0,9554
I ₂₁ /I ₅	27	27	27	32	30
I ₂₁ /I ₂	155	147	141	199	157
Titânio, ppm	3,2	3,6	3,9	4,2	3,9
Háfênio, ppm	10,6	11,7	13,4	14,4	14,1
Alumínio, ppm	116,6	119,5	88,6	85	95,8
Al/Ti	64,2	59,8	40,6	36,1	43,9
Densidade aparente, libra/pé ³	27	26,2	25,2	27,5	30,3
APS, polegada	0,042	0,047	0,051	0,0044	0,03
Finos, %peso LT 120 mesh	0,7	0,4	0,3	0,9	0,8
% de HMW de divisão por raios-X	54,8	51,6	50,5	44	45,5

Tabela 1B: Condições de processo usadas para produzir os Exemplos Inventivos 6-9

Exemplo inventivo	6	7	8	9
Reator	MW alto	MW alto	MW alto	MW alto
Tipo de catalisador	B	A	A	A
Condições de reação				
Temperatura (°C)	80	80	75	80
Pressão parc. de C ₂ , psi	96,1	30,3	49,9	50,1
Razão molar de H ₂ /C ₂	0,207	0,067	0,121	0,14
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,027	0,039	0,04	0,04
Alimentação de alquila	159	143,6	108,4	106,9
% em mol de isopentano	9,8	11,45	14,02	15,83
Tipo de co-catalisador	TEAL	TEAL	TEAL	TEAL
Alimentação de catalisador, cm ³ /h	9	9	9	9
Taxa de produção de E.B., lb/h	22,5	18,8	16	17,4
Peso de leito, lb	77,6	126,7	127,9	127,5
Tempo de permanência, h	3,5	4,9	5,8	5,4
SGV (pé/s)	1,3	1,9	1,8	1,7
Propriedades de resina de alto MW				
Índice de fluxo, I ₂₁ , g/10 min	0,58	0,44	0,27	0,45
Índice de fusão, I ₅ , g/10 min	Não determinado	Não determinado	Não determinado	Não determinado
Densidade, g/cm ³	0,9327	0,9237	0,9266	0,9285
I ₂₁ /I ₅	Não determinado	Não determinado	Não determinado	Não determinado
Titânio, ppm	10,5	4,3	5,6	2,7
Háfnio, ppm	35,2	Não determinado	Não determinado	Não determinado
Alumínio, ppm	147,7	79	90,5	85
Al/Ti	25,1	32,6	28,7	26,7
Al/Ti de alimentação de alquila	10,1	19,4	15,5	13,5
Densidade aparente, libra/pé ³	25,6	21,2	23,8	25,2
APS, polegada	0,029	0,029	0,028	0,027
Finos, % peso LT 120 mesh	1	1,4	1,2	1,3

Tabela 1B (continuação): Condições de processo usadas para produzir os Exemplos Inventivos 6-9

Exemplo inventivo	6	7	8	9
Reator	MW baixo	MW baixo	MW baixo	MW baixo
Condições de reação				
Temperatura (°C)	109,8	100	100	100
Pressão, psig	394,6	394,6	394,3	393,5
Pressão parc. de C ₂ , psi	78,9	106,6	105,2	105,1
Razão molar de H ₂ /C ₂	1,5	1,6	1,6	1,3
Razão molar de C ₆ /C ₂	0	0	0	0
SGV (pé/s)	1,8	1,7	1,7	1,7
Balanço de massa global Taxa de Prod.	32,8	46,7	65,8	75,7
Propriedades finais de resina				
Índice de fluxo, I ₂₁ , g/10 min	30,28	8,90	14,70	22,80
Índice de fusão, I ₅ , g/10 min	1,00	0,39	0,55	0,92
Índice de fusão, I ₂ , g/10 min	0,19	0,08	0,12	0,18
Densidade, g/cm ³	0,9552	0,9444	0,9502	0,9513
I ₂₁ /I ₂	159	111	122	127
I ₂₁ /I ₅	30	23	27	25
Titânio, ppm	4,6	2,4	2,4	2,5
Háfênio, ppm	15,7	Não determinado	Não determinado	Não determinado
Alumínio, ppm	96,8	52,3	48	40,1
Al/Ti	37,6	39,6	36,2	28,4
Densidade aparente, libra/pé ³	30,6	24,9	27,2	29,1
APS, polegada	0,029	0,031	0,033	0,031
Finos, % peso LT 120 mesh	1,1	1,8	0,9	0,9
% de HMW de divisão por raios-X	43,9	54,5	42	44,3

Tabela 1C: Condições de processo usadas para produzir os Exemplos Inventivos 10-12

Exemplo inventivo	10	11	12
Reator	MW alto	MW alto	MW alto
Tipo de catalisador	A	A	B
Temperatura (°C)	80	80	80
Pressão parc. de C ₂ , psi	50	80	70,1
Razão molar de H ₂ /C ₂	0,145	0,149	0,141
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,04	0,012	0,012
Alimentação de alquila	95,1	299,1	126,7
% em mol de isopentano	15,54	0,72	0,69
Tipo de co-catalisador	TEAL	TnHAL	TEAL
Alimentação de catalisador, cm ³ /h	9	13	10
Taxa de produção de E.B., lb/h	17,4	28,2	22,5
Peso de leite, lb	130,5	122,3	122,1
Tempo de permanência, h	7,6	4,3	5,4
SGV (pé/s)	1,6	2	2
Propriedades de resina de alto MW			
Índice de fluxo, I ₂₁ , g/10 min	0,5	1,22	0,76
Índice de fusão, I ₅ , g/10 min	Não determinado	Não determinado	Não determinado
Densidade, g/cm ³	0,9288	0,9359	0,938
I ₂₁ /I ₅	Não determinado	Não determinado	Não determinado
Titânio, ppm	5,9	3,6	3,3
Háfnio, ppm	Não determinado	Não determinado	Não determinado
Alumínio, ppm	76,3	174,4	177,7
Al/Ti	22,9	86,3	96,5
Al/Ti de alimentação de alquila	7,9	73,1	83,4
Densidade aparente, libra/pé ³	26,2	27,5	27,8
APS, polegada	0,025	0,029	0,025
Finos, %peso LT 120 mesh	2,8	1,1	0,4

Tabela 1C (continuação): Condições de processo usadas para produzir Exemplos Inventivos 10-12

Exemplo inventivo	10	11	12
Reator	MW baixo	MW baixo	MW baixo
Condições de reação			
Temperatura (°C)	100	111,9	111,9
Pressão, psig	392,5	360,5	395,4
Pressão parc. de C ₂ , psi	90	104,1	124,8
Razão molar de H ₂ /C ₂	1,5	1,6	1,6
Razão molar de C ₆ /C ₂	0	0	0
SGV (pé/s)	1,7	1,8	1,8
Balanço de massa global taxa de Prod.	46,6		
Propriedades finais de resina			
Índice de fluxo, I ₂₁ , g/10 min	18,10	26,40	29,40
Índice de fusão, I ₅ , g/10 min	0,76	1,11	1,30
Índice de fusão, I ₂ , g/10 min	0,12	0,22	0,27
Densidade, g/cm ³	0,9501	0,9581	0,9584
I ₂₁ /I ₂	151	120	109
I ₂₁ /I ₅	24	24	23
Titânio, ppm	2,8	1,7	1,5
Háfnio, ppm	Não determinado	Não determinado	Não determinado
Alumínio, ppm	57,8	67,6	71,7
Al/Ti	37,3	70,8	87,3
Densidade aparente, libra/pé ³	30,1	32,4	34,3
APS, polegada	0,028	0,028	0,028
Finos, % peso LT 120 mesh	1,9	0,9	0,4
% de HMW de divisão por raios-X	46,5	47,2	44,6

[361] Usa-se a taxa de produção de balanço de energia (E.B.) para controle de processo. É um cálculo que se baseia nos princípios-padrão de engenharia, usando o calor conhecido de polimerização de etileno, perdas de calor estimadas para o ambiente do reator de polimerização e as composições gasosas específicas. A "SGV" é a velocidade de gás superficial através do leito de polimerização do reator, medida em pé/s.

[362] A divisão provê a porcentagem em peso do componente de alto peso molecular, com base no peso soma do componente de alto peso molecular e do componente de baixo peso molecular. Determina-se a divisão por determinação de fluorescência de raios-X de análise de metais residuais de amostras de resinas obtidas de ambos os reatores. Uma vez que se adiciona catalisador somente no primeiro reator, a diminuição em Ti, Hf ou Zr residual do primeiro reator para o segundo reator permite o cálculo da fração produzida no segundo reator, e daí a divisão. Nestes exemplos, não se mediu, por conveniência, Hf residual. Uma vez que as composições catalíticas foram fixadas, se desejado, o Hf residual pode ser simplesmente calculado a partir dos níveis de Ti e das composições catalíticas dadas abaixo.

[363] Preparou-se o catalisador usando equipamento e métodos descritos na patente U.S. nº 6.982.237 (aqui incorporada por referência). Os catalisadores podem ser preparados de acordo com as formulações não limitativas listadas na Tabela 2. Outras composições de precursor podem ser preparadas usando outras formulações ligeiramente modificadas.

Tabela 2: Exemplos de formulações catalíticas

Catalisador nº	10	13	15	17	21	23
Descrição	5/1/1/0	5/1/0/1	5/1/0,5/0	5/1/0,5/0,5	5/1/1/0	5/1/0,5/0
Cargas de estoque de provisão, kg						
Etanol	17,65	17,6	17,6	17,6	17,6	17,3
MgCl ₂	0,875	0,87	0,886	0,895	0,882	0,895
TiCl ₃ AA	0,35	0,367	0,358	0,374	0,354	0,356
HfCl ₄	0,586	0	0,298	0,299	0,572	0,297
CARBOSIL TS610	1,3	1,3	1,3	1,31	1,3	1,3
Condições de secagem por aspersão						
Temperatura de entrada, °C	164	160	163	163	162	162
Temperatura de saída, °C	100,7	99	101	101	100,5	100,4
Velocidade de pulverizador, %	95	95	90	90	90	90
Fluxo de gás, lb/h	34	31	32	32	31,8	32,5
Produção teórica, kg	4,2	3,9	3,8	4,1	4,1	3,8
% de recuperação	94	89	101	90	91	87
Razões de metais de balanço de massa						
Mg/Ti	5,2	4,9	5,2	5	5,2	5,2
Ti/Hf	0,96	NA	1,9	2	1	1,9
Ti/Zr	NA	1	NA	2	NA	NA
Composição de balanço de massa						
% em peso de etanol	22 a 26	22 a 26	22 a 26	22 a 26	22 a 26	22 a 26
mmol de Mg/g	2,2	2,3	2,5	2,3	2,2	2,5
mmol de Ti/g	0,42	0,47	0,48	0,46	0,43	0,47
mmol de Al/g	0,14	0,16	0,16	0,15	0,14	0,16
mmol de Hf/g	0,44	0	0,25	0,23	0,43	0,24
mmol de Zr/g	0	0,46	0	0,23	0	0

NA= Não aplicável

Secagem por aspersão

[364] A Tabela 3 abaixo mostra formulações catalíticas para secagem por aspersão. Na Tabela 3 as cargas de estoque de provisão estão em kg. A Tabela 4 mostra as condições de secagem por aspersão.

Tabela 3: Catalisadores específicos

Amostra n ^o	Etanol	MgCl ₂	HfCl ₄	TiCl ₃	Cab-O-Sil TS-610
6-24	17,6	0,886	0,592	0,358	1,88
6-28	17,57	1,321	0,882	0,54	1,92
Análises de pó seco (do pó seco por aspersão)	% em peso	mm/g	mm/g	mm/g	EASC (g/g adicionado)
6-24 (Cat. A)	22,17	2,02	0,41	0,427	0,794
6-28 (Cat. B)	22,5	2,3	0,48	0,494	0,806

Tabela 4: Condições de secagem por aspersão

Gás de ciclo (lb/h)	T dentro (°C)	T fora (°C)	Taxa de alimentação ppH	Pulverizador %
616 [6-24 (cat.A)]	160	103,9	35	95
604 [6-28 (cat.B)]	160	106	35	95

Procedimento de cloração de exemplo

[365] Os precursores de catalisadores foram então clorados, usando sesquicloreto de etil alumínio como agente de cloração, numa razão de Cl adicionado alvo/OEth de aproximadamente 2,0. É dado abaixo, o procedimento usado para clorar os catalisadores inventivos, usado nos experimentos de polimerização específicos acima descritos. Os catalisadores A e B acima foram produzidos usando um procedimento de cloração idêntico àquele descrito abaixo. Vide Tabela 5.

Tabela 5: Cloração de exemplo

Amostra	Razão de metal alvo	% em peso de Al	% em peso de Hf	% em peso de Mg	% em peso de Si	% em peso de Ti	
17	Mg/Ti/Hf/Zr 5/1/0,5/0,5	0,46	4,03	5,54	17	2,13	
	Al, mmol/g	Hf, mmol/g	Mg, mmol/g	Ti, mmol/g	Zr, mmol/g	% de etóxido medido como EtOH	Cloreto mmol/g
	0,16	0,23	2,28	0,44	0,22	25,7	6,2

[366] Na reação de cloração, usa-se um recipiente de vidro de 6 litros, equipado com manta térmica e agitador helicoidal. Alguma pressão é gerada por gases expandidos durante a etapa de cloração devido à reação de álcool residual com grupos alquila do sesquicloreto de etil alumínio.

[367] Carregou-se o tanque de misturação com 2500 mL de óleo mineral HB-380 seco. Ajustou-se o controle de temperatura em 20°C. O agitador operou com 50% de sua velocidade máxima. Depois, carregou-se o precursor em pó (600-700 g) no reator, e se agitou a mistura por 30 minutos para dispersar o precursor. Em seguida, carregou-se a solução de EASC (obtenível como 50% em peso em óleo mineral seco) no sistema de carga de alquila. Ajustou-se o controlador de pressão em 2 psig. Carregou-se a solução de EASC por receita por um período de aproximadamente "10 minutos". Interromper-se-ia a adição se ocorresse espuma excessiva, ou se a temperatura aumentasse acima de 35°C. A mistura foi restabelecida após extinção de espuma, e a temperatura diminuiu para menos que 35°C. Agitou-se a mistura por mais 60 minutos. Se a temperatura não atingir 35°C, aumenta-se o valor prescrito para 35°C durante esta agitação de 60

minutos. A Tabela 6 abaixo mostra os resultados, e a Tabela 7 mostra a formulação.

Tabela 6

	% em peso de etanol	Cl/OEth	EASC puro, g/g
Precursor-17	26,4	2	0,92

Tabela 7

Ingrediente	Quantidade alvo
Óleo mineral (HB380 ou KAYDOL)	2500 mL
Precursor-15	600 g
Solução de EASC 50% em peso em óleo	1132 g
Temperatura inicial	20°C
Temperatura máxima durante adição	35°C
Tempo de adição	10 minutos
Tempo de cozimento a 35°C	60 minutos
Rendimento líquido	~3600 g

Aditivo de continuidade (CA)

[368] O aditivo de continuidade é uma mistura de di-estearato de alumínio, e obtenível comercialmente como AS-990, disperso em óleo mineral, em carregamento de 10% em peso de cada componente. Tipicamente usa-se óleo mineral HB-380, mas pode ser usado qualquer óleo mineral de alta viscosidade, livre de oxigênio e seco, como dispersante.

[369] O efeito do aditivo de continuidade é mais que simplesmente um agente para controlar geração de estática. Isto é ilustrado na Figura 1. Como se observa na Figura 1, o efeito do aditivo de continuidade não é simplesmente o de controle de estática, isto é, ele não é um agente antiestático per se, mas um agente que promove continuidade de reator.

[370] Outros fatores também afetam a continuidade de reator, entretanto o efeito único do aditivo de continuidade permite produção contínua das resinas inventivas, a despeito da presença de um componente de peso molecular muito elevado. Assim, o aditivo de continuidade deve ser alimentado, tal que se mantenha uma concentração maior que 0 ppm no primeiro reator. Aditivo de continuidade demais também pode ser prejudicial para a operação, pelo fato de que em níveis elevados ele será um veneno de catalisador. Uma faixa apropriada para alimentação de aditivo de continuidade é de 5 a 100 ppm, com base na taxa de produção de polímero; uma taxa de alimentação especialmente preferida é de 5 a 70 ppm.

Extrusão de fundido

[371] Amostras compostas de tamanho grande dos exemplos inventivos foram produzidas por extrusão de fundido do pó de amostra inventiva com antioxidante e neutralizador de catalisador. A extrusão de fundido foi executada numa extrusora Kobe LCM 100 equipada com rotores EL-2. Os antioxidantes foram: 0,02% em peso de IRGANOX 1010 e 0,06% em peso de IRGAFOS 168. O neutralizador de ácido foi 0,1% em peso de estearato de cálcio. As condições típicas de extrusão foram temperatura de valor prescrito de barril 180°C. Os pós inventivos foram alimentados em temperatura ambiente. A velocidade de rosca de extrusora foi tipicamente de 220 rpm; a taxa de alimentação de resina foi de 550 libra/h; a pressão de sucção de bomba de fundido foi de 7 psig; e a posição de porta, 10% aberta.

[372] As propriedades das amostras inventivas compostas são dadas nas Tabelas 8 a 11, e mostradas nas Figura 2-6. As propriedades de amostras inventivas são comparadas com as de

produtos obteníveis comercialmente.

[373] Os Exemplos Inventivos 4 a 6 e 8 a 12 são apropriados para fabricação de artigos moldados por sopro/extrusão. O desempenho do Exemplo inventivo 11 foi usado extensivamente como modelo contra amostras de referência listadas abaixo.

[374] UNIVAL™ DMDA 6200 (densidade de 0,953 g/cm³, I₂₁ de 33 g/10 min): resina unimodal catalisada por cromo UCAT™ B-375, produzida por processo em fase gasosa, e obtível comercialmente de The Dow Chemical Company.

[375] CONTINUUM™ DMDA 6601 (densidade de 0,954 g/cm³, I₂₁ de 27 g/10 min) e CONTINUUM™ DMDA 6620 (densidade de 0,958 g/cm³, I₂₁ de 27 g/10 min): resinas bimodais catalisadas por Ziegler-Natta UCAT™ J, produzidas por processo em fase gasosa, e obtíveis comercialmente de The Dow Chemical Company.

[376] ExxonMobil HD 9856B (densidade de 0,957 g/cm³, I₂ de 0,46 g/10 min): resina bimodal produzida via processo Mitsui em lama (pasta semifluida), obtível comercialmente de ExxonMobil.

[377] Equistar ALATHON L5840 (densidade de 0,958 g/cm³, I₂ de 0,35 g/10 min): resina bimodal produzida via processo Equistar-Nissan-Maruzen, obtível comercialmente de Equistar.

[378] As resinas bimodais oferecem balanço de rigidez/tenacidade superior e a capacidade de fabricar artigos leves sem perda de desempenho. Entretanto, as resinas bimodais são usualmente de baixa expansão, e difíceis de fabricar artigos moldados por sopro/extrusão sem mudanças de usinagem com ferramenta e programação avançada de parison.

Como resultado destas dificuldades de processamento, os artigos fabricados resultantes podem ter distribuição de espessura não-uniforme especialmente ao longo das linhas de soldagem fazendo com que eles falhem prematuramente em teste de propriedades físicas tais como ensaio de massa cadente.

[379] Devido a diferenças de processamento resina bimodal re-esmerilhada não pode ser misturada com re-esmerilhado catalisado por Cr unimodal resultando em custo adicional para o produtor de artigo fabricado.

[380] As resinas bimodais disponíveis no mercado têm ou boa processabilidade ou bom balanço de rigidez/ESCR.

[381] A invenção supera os problemas acima mencionados oferecendo resina com boa processabilidade (Tabela 11) e excelente balanço de rigidez/ESCR (Tabela 9).

[382] Caracteriza-se a processabilidade de resina em termos de expansão de extrudado pelo método de mensuração de expansão de extrudado descrito anteriormente, e expansão peça fabricada caracterizada por peso de garrafa. A Figura 1 e a Tabela 11C mostram os dados de expansão de peso de garrafa. Mediu-se também o melhoramento em processabilidade em termos do melhoramento em resistência à fusão (Figura 4) e adicionalmente caracterizado por baixas mensurações de viscosidade de baixo cisalhamento (Tabela 11 e Figura 3) e determinação de tg delta (Figura 7).

[383] As excelentes propriedades das resinas inventivas são atingidas por design de arquitetura molecular inovador caracterizado por distribuição de peso molecular mostrada na Figura 2 e Tabela 10; distribuição de ramificação de cadeia curta determinada por ATREF (Figura 6); e incorporação de comonômero principalmente na fração de alto peso molecular.

As propriedades determinadas por ATREF de amostras comparativa são como se segue: DMDA 6620 tem uma fração de alta densidade de 87,5%, % de purga é de 6,7%, M_v é de 86.994 g/mol, M_v de SCB é de 89.623 g/mol, e M_v de purga é de 50.388 g/mol; ExxonMobil 9856 tem uma fração de alta densidade de 78,8%, % de purga é de 11,8%, M_v é de 73.455 g/mol, M_v de SCB é de 73.408 g/mol, e M_v de purga é de 73.803 g/mol; DMDA 6200 tem uma fração de alta densidade de 79,7%, % de purga é de 9,8%, M_v é de 66.699 g/mol, M_v de SCB é de 66.101 g/mol, e M_v de purga é de 72.150 g/mol.

Tabela 8A: Propriedades de misturas compostas- Exemplos 1-5

Propriedades	Unidade	Método	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
Densidade	g/cm ³	ASTM D792	0,9523	0,9496	0,9518	0,9589	0,9568
I ₂	g/10 min	ASTM D1238	0,06	0,04	0,05	0,14	0,16
I ₅	g/10 min	ASTM D1238	0,29	0,23	0,28	1,16	1,00
I ₂₁	g/10 min	ASTM D1238	11,0	6,9	8,7	30,4	34,6
I ₂₁ /I ₂		ASTM D1238	183	154	174	218	217
I ₂₁ /I ₅		ASTM D1238	38	30	31	26	35
Voláteis totais	%	Método de perda de peso	0,044	0,042	0,036	0,130	0,060
IRGANOX 1010	ppm	HPLC	142	145	135	149	142
IRGAFOS 168	ppm	HPLC	675	626	675	727	690
Trans/1000 carbonos		ASTM D6248	0,012	0,012	0	0,005	0,002
Vinilas/1000 carbonos		ASTM D6248	0,160	0,133	0,147	0,165	0,138
Metilas/1000 carbonos		ASTM D2238	Não determ.	Não determ.	2,69	2,28	2,85
T de cristalização	°C	DSC	118,3	117,4	117	118	117,8
ΔH de cristalização	J/g	DSC	203	198	197	212	205
T de fusão	°C	DSC	131	131,2	132,3	133	132,6
ΔH de fusão	J/g	DSC	201	199	197	212	207
Fração de alta densidade	%	ATREF	61,2	49,2	48,6	73,3	61,8
Purga	%	ATREF	20,4	22,9	22,2	16,1	23,6
M _v médio	g/mol	ATREF	87.433	91.475	89.156	77.661	76.170
M _v de SCB	g/mol	ATREF	82.255	84.749	80.604	73.223	69.690
M _v de purga	g/mol	ATREF	107.637	114.121	119.127	100.788	97.147

Tabela 8B: Propriedades de misturas compostas- Exemplos 6-9

Propriedades	Unidade	Método	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9
Densidade	g/cm ³	ASTM D792	0,9573	0,9464	0,9526	0,9533
I ₂	g/10 min	ASTM D1238	0,14	0,05	0,08	0,15
I ₅	g/10 min	ASTM D1238	1,04	0,28	0,5	0,81
I ₂₁	g/10 min	ASTM D1238	34,8	9,5	15,2	23,7
I ₂₁ /I ₂		ASTM D1238	255	194	190	159
I ₂₁ /I ₅		ASTM D1238	33	34	31	29
Voláteis totais	%	Método de perda de peso	0,091	0,062	0,060	0,079
IRGANOX 1010	ppm	HPLC	154	146	152	148
IRGAFOS 168	ppm	HPLC	784	662	674	723
Trans/1000 carbonos		ASTM D6248	0,010	0,010	0,011	0,017
Vinilas/1000 carbonos		ASTM D6248	0,164	0,127	0,123	0,13
Metilas/1000 carbonos		ASTM D2238	3,00	4,39	3,59	3,43
T de cristalização	°C	DSC	118,4	116,8	117,5	117,4
ΔH de cristalização	J/g	DSC	212	191	206	203
T de fusão	°C	DSC	131,6	131,3	131,7	132,2
ΔH de fusão	J/g	DSC	212	191	210	205
% em peso de hexeno	%	NMR de ¹³ C	Não determinada	2,4	1,8	1,5
Ramificações/1000 carbonos		NMR de ¹³ C	Não determinada	3,4	2,6	2,3
Fração de alta densidade	%	ATREF	52,0	63,8	73,8	72,4
Fração de purga	%	ATREF	29,7	10,0	12,3	12,6
M _v médio	g/mol	ATREF	84.277	89.909	90.435	75.250
M _v de SCB	g/mol	ATREF	70.051	88.750	89.827	75.243
M _v de purga	g/mol	ATREF	117.949	100.344	94.772	75.296

Tabela 8C: Propriedades de misturas compostas- Exemplos 10-12

Propriedades	Unidade	Método	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12
Densidade	g/cm ³	ASTM D792	0,9523	0,9591	0,9590
I ₂	g/10 min	ASTM D1238	0,11	0,16	0,21
I ₅	g/10 min	ASTM D1238	0,63	Não determinado	Não determinado
I ₂₁	g/10 min	ASTM D1238	16,5	24,9	32,5
I ₂₁ /I ₂		ASTM D1238	149	154	156
I ₂₁ /I ₅		ASTM D1238	26	Não determinado	Não determinado
Voláteis totais	%	Método de perda de peso	0,048	0,100	0,140
IRGANOX 1010	ppm	HPLC	145	160	152
IRGAFOS 168	ppm	HPLC	649	417	553
Trans/1000 carbonos		ASTM D6248	0,008	0,001	0,001
Vinilas/1000 carbonos		ASTM D6248	0,124	0,101	0,104
Metilas/1000 carbonos		ASTM D2238	2,58	1,67	1,64
T de cristalização	°C	DSC	117,1	118,2	118,5
ΔH de cristalização	J/g	DSC	199	201	205
T de fusão	°C	DSC	132,4	133,9	133,8
ΔH de fusão	J/g	DSC	202	200	204
% em peso de hexeno	%	NMR de ¹³ C	1,9	Não determinado	Não determinado
Ramificações/1000 carbonos		NMR de ¹³ C	3,2	Não determinado	Não determinado
Fração de alta dens.	%	ATREF	68,9	82,3	86,1
Fração de purga	%	ATREF	13,8	9,7	12,4
M _v médio	g/mol	ATREF	82.601	71.344	77.206
M _v de SCB	g/mol	ATREF	80.051	71.499	75.118
M _v de purga	g/mol	ATREF	98.527	70.090	91.954

Tabela 9A: Propriedades mecânicas- Série de baixo índice de fluxo (I_{21})- Exemplos inventivos 1-3 e 7

Propriedades	Unidade	Método	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 7
Densidade	g/cm ³	ASTM D792	0,9523	0,9496	0,9518	0,9464
I_2	g/10 min	ASTM D1238	0,06	0,04	0,05	0,05
I_5	g/10 min	ASTM D1238	0,29	0,23	0,28	0,28
I_{21}	g/10 min	ASTM D1238	11,0	6,9	8,7	9,5
I_{21}/I_2		ASTM D1238	183	154	174	194
I_{21}/I_5		ASTM D1238	38	30	31	34
ESCR F50 (10% IGEPAL, entalhado)	h	ASTM D1693-B	>1000	>1000	>1000	>1000
Impacto tensivo	ft*lb/in	ASTM B1822	279	318	288	302
Módulo de elasticidade 1%	psi	ASTM D790-B	156.590	149.309	153.980	140.839
Módulo de flexão	psi	ASTM D790-B	187.029	175.813	180.841	175.158
Limite de resistência à tração	psi	ASTM 638	4.793	5.022	5.150	4.929
Elongação na ruptura	%	ASTM 638	786	778	790	658
Limite convencional de escoamento	psi	ASTM 638	3.242	3.002	3.514	2.931
Deformação de escoamento	%	ASTM 638	3,5	3,6	4,5	3,5

Tabela 9B: Propriedades mecânicas- Série de alto índice de fluxo (I_{21})- Exemplos inventivos 4-6 e 8-10

Propriedades	Unidade	Método	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10
Densidade	g/cm ³	ASTM D792	0,9589	0,9568	0,9573	0,9526	0,9533	0,9523
I_2	g/10 min	ASTM D1238	0,14	0,16	0,14	0,08	0,15	0,11
I_5	g/10 min	ASTM D1238	1,16	1	1,04	0,5	0,81	0,63
I_{21}	g/10 min	ASTM D1238	30,4	34,6	34,8	15,2	23,7	16,5
I_{21}/I_2		ASTM D1238	218	217	255	190	159	149
I_{21}/I_5		ASTM D1238	26	35	33	31	29	26
t_{300} av	s	Expansão de extrudado	19,5	20,2	19,8	22,3	21,6	22,0
t_{1000} av	s	Expansão de extrudado	7,1	7,2	7,1	7,6	7,8	7,7
ESCR F_{50}	h	ASTM D1693-B	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
Impacto tensivo	ft*lb/in	ASTM B1822	78	123	136	272	226	233
Módulo de elasticidade 1%	psi	ASTM D790-B	207.535	185.909	190.616	162.246	167.221	168.614
Módulo de flexão	psi	ASTM D790-B	250.405	228.182	224.395	201.930	208.004	202.392
Limite de resistência à tração	psi	ASTM 638	2.994	3.626	2.847	4.653	4.444	5.030
Elongação na ruptura	%	ASTM 638	696	779	756	722	773	834
Limite convencional de escoamento	psi	ASTM 638	3.854	3.601	3.510	3.257	3.267	3.493
Deformação de escoamento	%	ASTM 638	3,8	2,8	3,7	3,1	3,4	4,5

Tabela 9C: Propriedades mecânicas- Série de alto índice de fluxo (I_{21})- Exemplos inventivos 11-12 e Exemplos Comparativos

Propriedades	Unidade	Método	Ex. 11	Ex. 12	Dow DMDA 6200	Dow DMDA 6601	Dow DMDA 6620	Exxon Mobil 9856B	Equistar 5840
					a	b	b	c	d
Densidade	g/cm ³	ASTM D792	0,9591	0,9590	0,9541	0,955	0,9591	0,9575	0,9598
I_2	g/10 min	ASTM D1238	0,16	0,21	0,38	0,29	0,33	0,47	0,33
I_{21}	g/10 min	ASTM D1238	24,9	32,5	33,0	28,8	27,1	43,1	40,4
I_{21}/I_2		ASTM D1238	154	156	87	97	83	92	123
ESCR F_{50}	h	ASTM D-1693-B	439	507	24	>1000	194	128	50
Impacto tensivo	ft*lb/in	ASTM B1822	127	120	82	217	178	107	85
Módulo de elasticidade 1%	psi	ASTM D790-B	201.369	201.260	160.939	179.423	205.421	186.813	199.781
Módulo de flexão	psi	ASTM D790-B	244.912	244.806	190.527	216.123	238.203	221.086	232.709
Limite de resistência à tração	psi	ASTM 638	3.159	3.422	4.276	4.663	4.135	4.077	3.185
Elongação na ruptura	%	ASTM 638	878	726	943	764	783	845	847
Limite convencional de escoamento	psi	ASTM 638	3.682	3.449	3.493	3.471	3.777	3.707	3.986
Deformação de escoamento	%	ASTM 638	5,1	4,5	3,7	3,7	3,7	3,2	3

a: UCAT™ B (catalisador de cromo)/Polimerização em fase gasosa

b: UCAT™ J (catalisador Ziegler-Natta)/Polimerização em fase gasosa

c: Exxon Mobil - Processo Mitsui

d: Processo Equistar-Nissan-Maruzen

Tabela 10A: Dados de peso molecular- Exemplos Inventivos 1-10

Propriedade	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10
GPC convencional										
M_n	13.000	13.870	13.710	9.090	11.280	10.830	13.840	11.320	12.310	13.420
M_w	222.600	243.900	234.970	204.170	210.710	203.870	225.850	208.140	198.270	212.150
M_z	996.400	1.038.300	1.041.800	1.104.500	1.088.600	1.055.700	967.900	966.600	1.010.000	1.051.600
M_w/M_n	17,1	17,6	17,1	22,5	18,7	18,8	16,3	18,4	16,1	15,8
% peso fração polim. com $M_w > 10^6$ g/mol	5,1	5,9	5,7	5,3	5,4	5,1	5,0	4,8	4,6	5,1
GPC (LS)										
M_n	22.806	15.443	25.482	16.548	18.195	35.374	19.042	10.696	14.092	18.151
M_w (abs)	470.320	512.330	636.670	739.640	722.840	692.760	446.350	408.810	450.490	449.000
M_z (BB)	1.905.900	1.770.700	2.087.000	1.963.300	1.855.800	2.241.100	1.449.400	1.442.600	1.518.400	1.504.200
M_z (abs)	18.168.800	9.315.200	15.577.700	23.146.700	12.066.500	28.698.100	4.025.800	3.688.100	4.821.300	3.673.600
M_{z+1} (BB)	5.688.600	4.623.100	6.509.800	4.916.500	4.279.800	7.045.200	2.264.900	2.228.800	2.303.100	2.292.900
M_w (abs) / M_n (conv)	36,2	36,9	46,4	81,4	64,1	64,0	32,3	36,1	36,6	33,5
M_z (abs) / M_w (abs)	38,6	18,2	24,5	31,3	16,7	41,4	9,0	9,0	10,7	8,2
M_{z+1} (BB) / M_w (abs)	12,1	9,0	10,2	6,6	5,9	10,2	5,1	5,5	5,1	5,1
% peso fração polim. com $M_w > 10^6$ g/mol	7,63	8,80	9,68	10,32	10,21	9,72	7,66	7,42	7,31	7,71
% peso fração polim. com $M_w > 10^7$ g/mol	0,41	0,27	0,36	1,06	0,67	0,71	0,23	0,13	0,33	0,17

Tabela 10B: Dados de peso molecular- Exemplo Inventivo 11 e Exemplos Comparativos

Propriedade	Ex. 11	Dow DMDA 6620	ExxonMobil 9856B	Dow DMDA 6200
GPC convencional				
M_n	9.770	10.010	9.930	11.010
M_w	235.680	154.060	159.790	108.530
M_z	2.329.300	946.400	1.151.700	694.600
M_w/M_n	24,1	15,4	16,1	9,9
% peso fração polim. com $M_w > 10^6$ g/mol	5,7	2,6	3,4	1,2
GPC (LS)				
M_n	6.940	16.772	9.176	12.763
M_w (abs)	587.020	197.860	434.920	129.790
M_z (BB)	2.141.500	1.060.600	1.538.100	851.800
M_z (abs)	8.784.100	1.496.100	6.785.500	852.200
M_{z+1} (BB)	6.033.300	2.910.200	2.980.400	4.160.900
M_w (abs) / M_n (conv)	60,1	19,8	43,8	11,8
M_z (abs) / M_w (abs)	15,0	7,6	15,6	6,6
M_{z+1} (BB) / M_w (abs)	10,3	14,7	6,9	32,1
% peso fração polim. com $M_w > 10^6$ g/mol	9,04	3,75	6,77	1,67
% peso fração polim. com $M_w > 10^7$ g/mol	1,54	0,01	0,65	0,00

[384] A Tabela 10C abaixo mostra polimerizações representativas do componente de alto peso molecular.

[385] As Tabelas 11A e 11B mostram propriedades reológicas e de dilatação de Exemplos Inventivos e Comparativos. A Tabela 11C mostra propriedades de dilatação por método de peso de garrafa cônica de Exemplos Inventivos e Comparativos.

Tabela 10C: Dados de peso molecular- Componente de alto peso molecular de misturas inventivas

Amostra	Comp. HMW #13	Comp. HMW #14	Comp. HMW #15	Comp. HMW #16	Comp. HMW #17
I ₂₁ (g/10 min)	0,8	1,23	0,39	0,55	0,50
Densid. (g/cm ³)	0,9389	0,9429	0,9391	0,9371	0,9374
GPC conv.					
M _n	37.360	45.600	57.110	54.270	46.770
M _w	496.100	337.560	444.740	433.020	412.200
M _z	6.545.300	1.377.000	1.613.500	1.598.900	1.553.400
M _w /M _n	13,3	7,4	7,8	8,0	8,8
GPC (LS)					
M _n	47.799	54.911	73.972	69.798	57.547
M _w (abs)	579.970	607.050	855.610	842.520	818.380
M _z (BB)	2.808.800	1.564.400	1.718.800	1.741.600	1.751.200
M _z (abs)	4.337.400	3.779.200	4.822.800	4.947.800	5.268.200
M _{z+1} (BB)	Não determ.	2.583.500	2.866.800	2.878.900	2.885.000
M _w (abs) / M _n (conv)	15,5	13,3	15,0	15,5	17,5
M _z (abs) / M _w (abs)	7,5	6,2	5,6	5,9	6,4
M _{z+1} (BB) / M _w (abs)	Não determ.	4,26	3,35	3,42	3,53

Tabela 11A: Propriedades reológicas e de dilatação dos Exemplos inventivos 1-3 e 7

Amostra #	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 7
I ₂ (g/10 min)	0,06	0,04	0,05	0,05
I ₅ (g/10 min)	0,29	0,23	0,28	0,28
I ₂₁ (g/10 min)	11	6,9	8,7	9,5
Dilatação de extrudado t ₃₀₀ (s)	20,6	20,1	20,5	20,8
Dilatação de extrudado t ₁₀₀₀ (s)	6,6	6,7	6,9	6,7
Eta*0,02s ⁻¹ (Pa.s)	191.971	199.473	196.221	176.721
Eta*0,02s ⁻¹ /Eta*200s ⁻¹	151	140	152	126
tg delta@0,02s ⁻¹	1,37	1,41	1,33	1,45
tg delta@0,02s ⁻¹ /tg delta@200s ⁻¹	2,87	3,00	2,73	3,02

Tabela 11B: Propriedades reológicas e de dilatação dos Exemplos inventivos 4-6, 8-12 e de Exemplos Comparativos

Amostra #	I_2 (g/10 min)	I_{21} (g/10 min)	Dilatação de extrudado t_{300} (s)	Dilatação de extrudado t_{1000} (s)	Eta^* $0,02\text{s}^{-1}$ (Pa.s)	Eta $*0,02\text{s}^{-1}$ / Eta $*200\text{s}^{-1}$	tg delta $@0,02\text{s}^{-1}$	$\text{tg delta}@0,$ $02\text{s}^{-1}/\text{tg}$ $\text{delta}@200\text{s}^{-1}$
Ex. 8	0,08	15,2	22,3	7,6	173867	158	1,34	2,69
Ex. 10	0,11	16,5	22,0	7,7	130172	121	1,52	2,72
Ex. 9	0,15	23,7	21,6	7,8	111324	118	1,56	2,80
Ex. 4	0,14	30,4	19,5	7,1	117212	141	1,44	2,75
Ex. 5	0,16	34,6	20,2	7,2	94981	107	1,63	2,88
Ex. 6	0,14	34,8	19,8	7,1	105547	121	1,54	2,79
Ex. 11	0,16	24,9	20,6	7,2	88413	94	1,76	3,09
Ex. 12	0,21	32,5	20,5	7,2	70468	77	1,96	3,33
DMDA 6200	0,38	33,0	21,7	7,0	58357	72	1,78	2,48
DMDA 6601	0,29	28,8	16,1	5,6	46118	46	3,55	6,23
DMDA 6620	0,33	27,1	17,1	5,8	42636	41	4,06	7,17
Exxon Mobil 9856B	0,47	43,1	17,8	6,2	32606	38	2,92	4,34
Equistar 5840	0,33	40,4	21,6	6,9	64702	80	1,27	1,74

Tabela 11C: Propriedades de dilatação por método de peso de garrafa cônica- Exemplos Inventivos 4-6, 8-12 e Exemplos

Comparativos

Amostra #	Peso de garrafa	Diâmetro de Parison	
	(g)	(polegada)	(cm)
Exemplo Inventivo 8	74,2	2,51	6,37
Exemplo Inventivo 10	83,3	2,56	6,50
Exemplo Inventivo 9	88,0	2,64	6,69
Exemplo Inventivo 4	88,0	2,64	6,71
Exemplo Inventivo 5	84,2	2,47	6,29
Exemplo Inventivo 6	83,4	2,55	6,47
Exemplo Inventivo 11	77,8	2,58	6,55
Exemplo Inventivo 12	76,7	2,58	6,55
Dow DMDA 6200	74,8	2,45	6,22
Dow DMDA 6601	62,3	2,31	5,87
Dow DMDA 6620	61,0	2,40	6,10
ExxonMobil 9856B	69,0	2,40	6,10
Equistar 5840	72,0	2,40	6,10

[386] Avaliou-se também a processabilidade das resinas inventivas em roda de maquinário Graham contínuo em grande escala e equipamento de moldagem por sopro/extrusão UNILOY 350-R2 de lançadeira.

[387] Avaliou-se o desempenho de moldagem por sopro/extrusão de resina na linha de moldagem por sopro UNILOY numa garrafa de leite padrão de 3,8 L (1 galão) com cabo, e na linha de moldagem por sopro de roda de maquinário Graham numa garrafa com cabo de 1,9 L (64 oz). As resinas inventivas foram muito fáceis de processar, e garrafas com excelente extração foram, fabricadas rapidamente. A janela de operação de processo foi mais estreita para resinas bimodais de referência DMDA 6620, DMDA 6601 e ExxonMobil 9856B. Demonstrou-se também que as resinas inventivas têm potencial para produzir garrafas leves. O balanço superior de rigidez/ESCR permite uma porcentagem maior de reciclagem pós-

consumidor a ser incorporada nos artigos moldados por sopro satisfazendo ao mesmo tempo as exigências de desempenho de artigo acabado.

[388] Em resumo, o desempenho de extrusão e moldagem por sopro de resina inventiva foi equivalente ou melhor que da referência comparativa, DMDA 6620 e Equistar 5840. O desempenho de extrusão e moldagem por sopro de resina inventiva foi superior ao das referências bimodais DMDA 6601, DMDA 6620 e ExxonMobil 9856B. As superfícies de garrafas produzidas com as resinas inventivas foram superiores tanto em relação a DMDA 6200 como em relação a DMDA 6620, e as garrafas tiveram linha de união muito uniforme nas áreas de cabo. As resinas inventivas têm processabilidade "de fácil inserção e uso imediato" em equipamento de extrusão existente. As propriedades mecânicas das resinas inventivas foram muito superiores às das comparativas DMDA 6200 e Equistar 5840. As propriedades mecânicas das resinas inventivas foram equivalentes ou superiores às das referências bimodais comparativas DMDA 6601, DMDA 6620 e ExxonMobil 9856B.

[389] Assim, as resinas inventivas têm expansão semelhante à das resinas catalisadas por Cr, um balanço de ESCR/rigidez equivalente ou melhor que o das resinas bimodais catalisadas por Ziegler-Natta atuais; e melhor resistência à flexão, resistência à fusão, e estabilidade de bolha que as das resinas bimodais catalisadas por Ziegler-Natta atuais.

[390] Estas resinas cobrem o buraco de processamento insatisfatório (baixa expansão, resistência à fusão, etc.) encontrado com as resinas multimodais obteníveis atualmente.

[391] Embora a invenção tenha sido descrita em

determinados detalhes através das incorporações específicas precedentes, este detalhe tem o propósito principal de ilustração. Muitas variações e modificações podem ser feitas pelos especialistas na técnica, sem sair do espírito e abrangência da invenção, descrita nas seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de compreender uma mistura que compreende um polímero à base de etileno de alto peso molecular, e um polímero à base de etileno de baixo peso molecular, e sendo que o polímero à base de etileno de alto peso molecular tem uma densidade menor que ou igual a 0,955 g/cm³, e tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior que 6, e sendo que a mistura tem um índice de fusão em carga elevada (I_{21}) maior que ou igual a 15 g/10 min, e sendo que a mistura tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior que ou igual a 15;

sendo que o polímero à base de etileno de alto peso molecular tem um peso molecular médio z , M_z , maior que ou igual a 10⁶ g/mol, determinado por GPC;

sendo o polímero à base de etileno de alto peso molecular um interpolímero à base de etileno ramificado heterogeneamente; e sendo que a mistura tem uma fração em peso maior que, ou igual a 4,5% em peso da mistura, a qual compreende moléculas poliméricas que têm um peso molecular maior que, ou igual a 10⁶ g/mol como determinado pelo GPC convencional.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o polímero à base de etileno de alto peso molecular ser um interpolímero à base de etileno.

3. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de o polímero à base de etileno de alto peso molecular ter um peso molecular médio ponderal, M_w , maior ou igual a 10⁵ g/mol, determinado por GPC.

4. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de o polímero à base de

etileno de alto peso molecular ter um índice de fusão, I_{21} , maior que ou igual a 0,05 g/10 min.

5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato de a mistura ter uma densidade menor que ou igual a 0,970 g/cm³.

6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato de a mistura ter um índice de fusão, I_{21} , maior que ou igual a 20 g/10 min.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de a mistura ter uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que ou igual a 20.

8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizada pelo fato de o polímero à base de etileno de alto peso molecular estar presente numa quantidade de 40 a 70% em peso, com base no peso da soma do polímero à base de etileno de alto peso molecular e do polímero à base de etileno de baixo peso molecular.

9. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizada pelo fato de o polímero à base de etileno de alto peso molecular ter uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) maior que 7.

10. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um componente formado da composição conforme definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 9.

11. Artigo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de ser um artigo moldado por sopro.

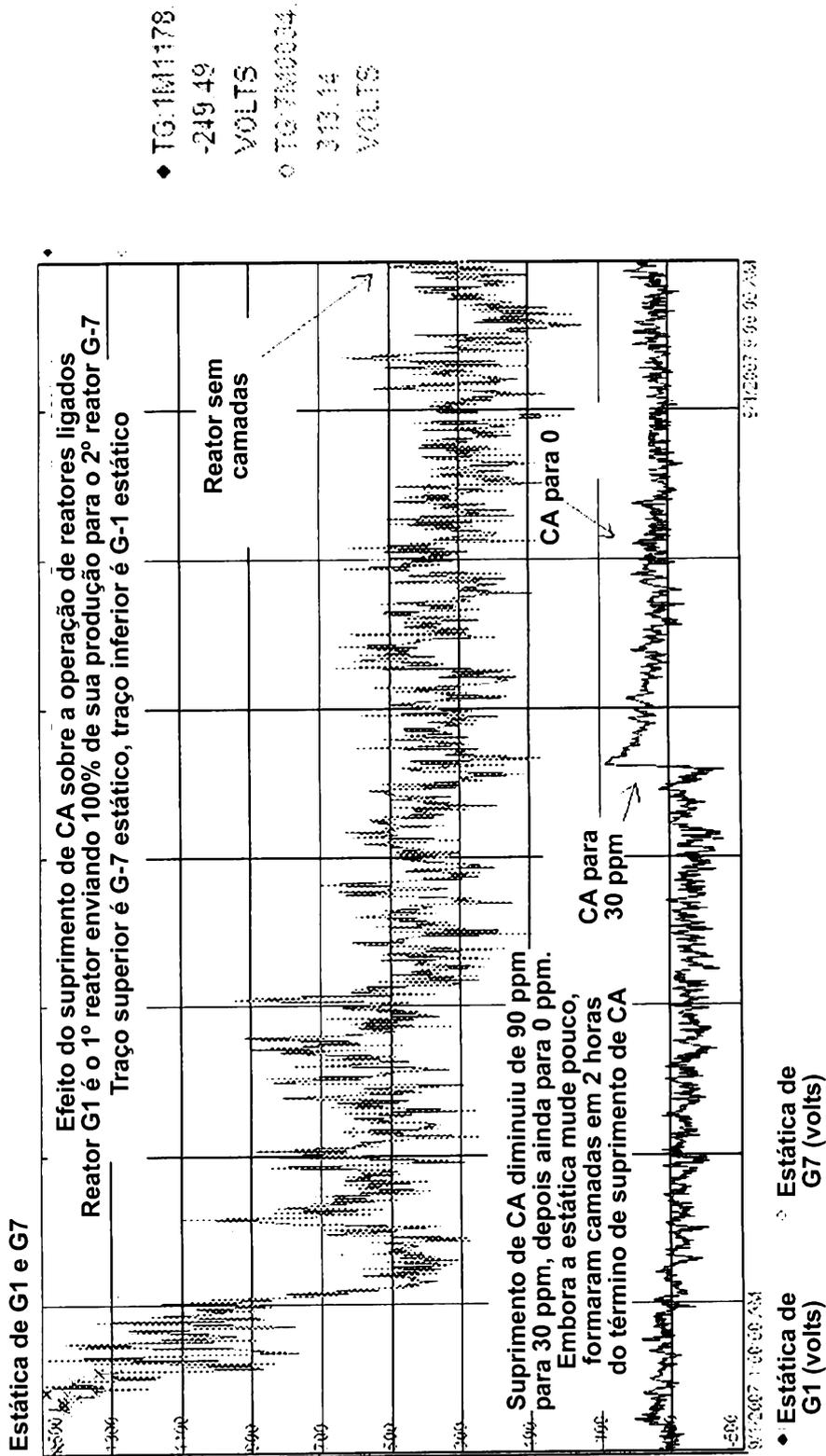


FIG.1

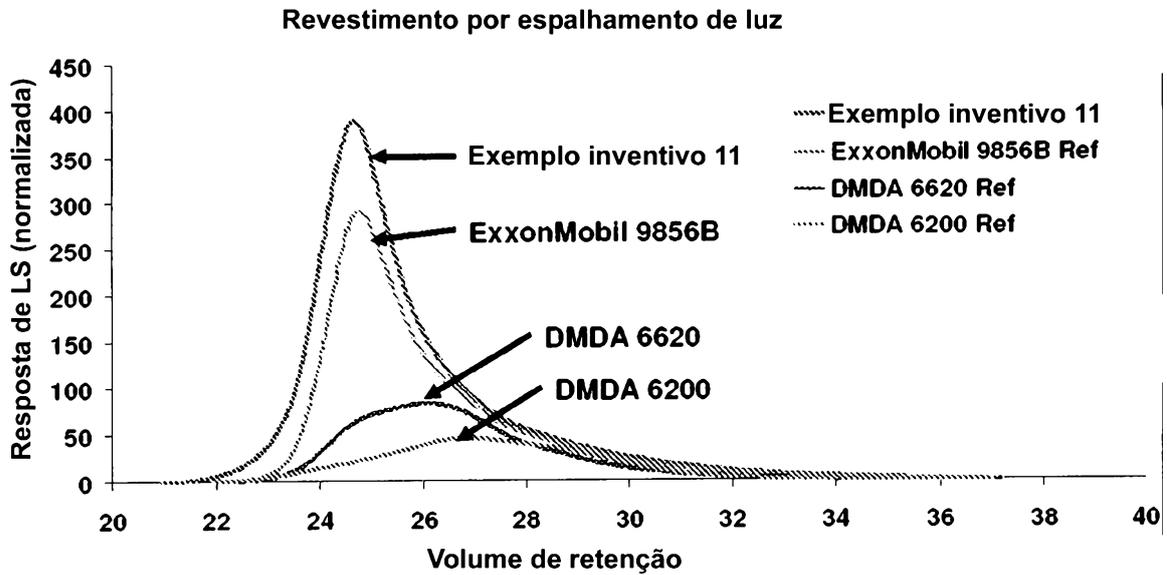


FIG.2A

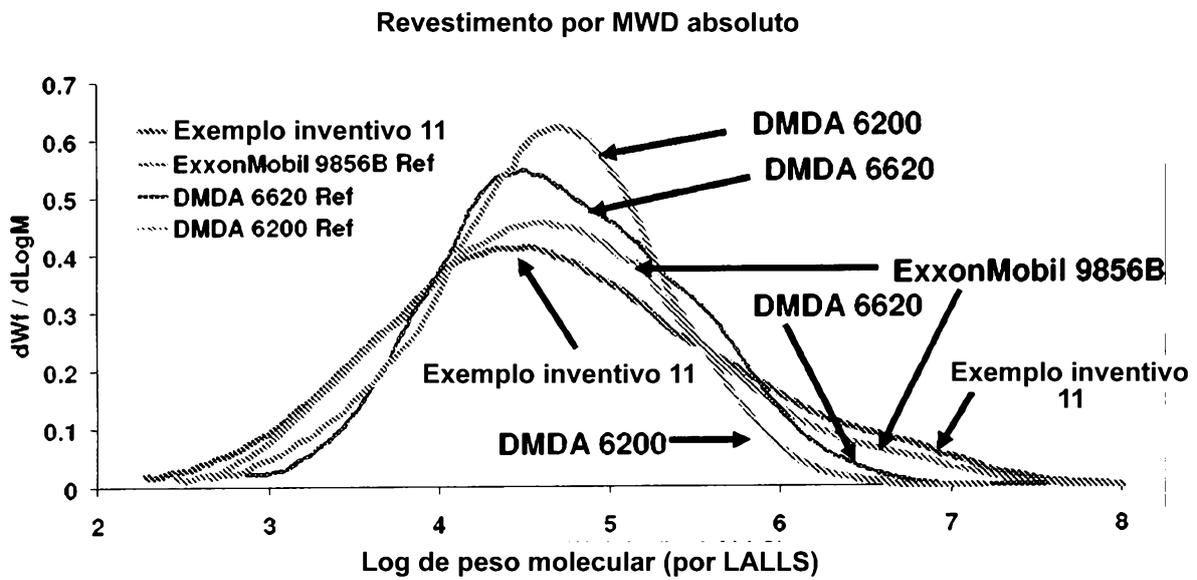


FIG.2B

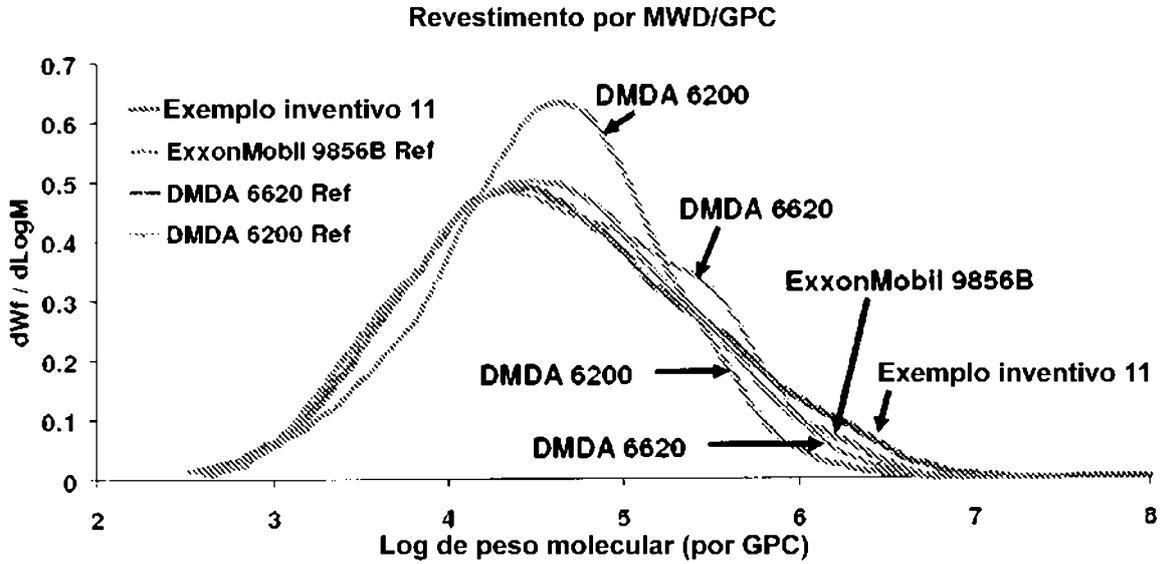


FIG.2C

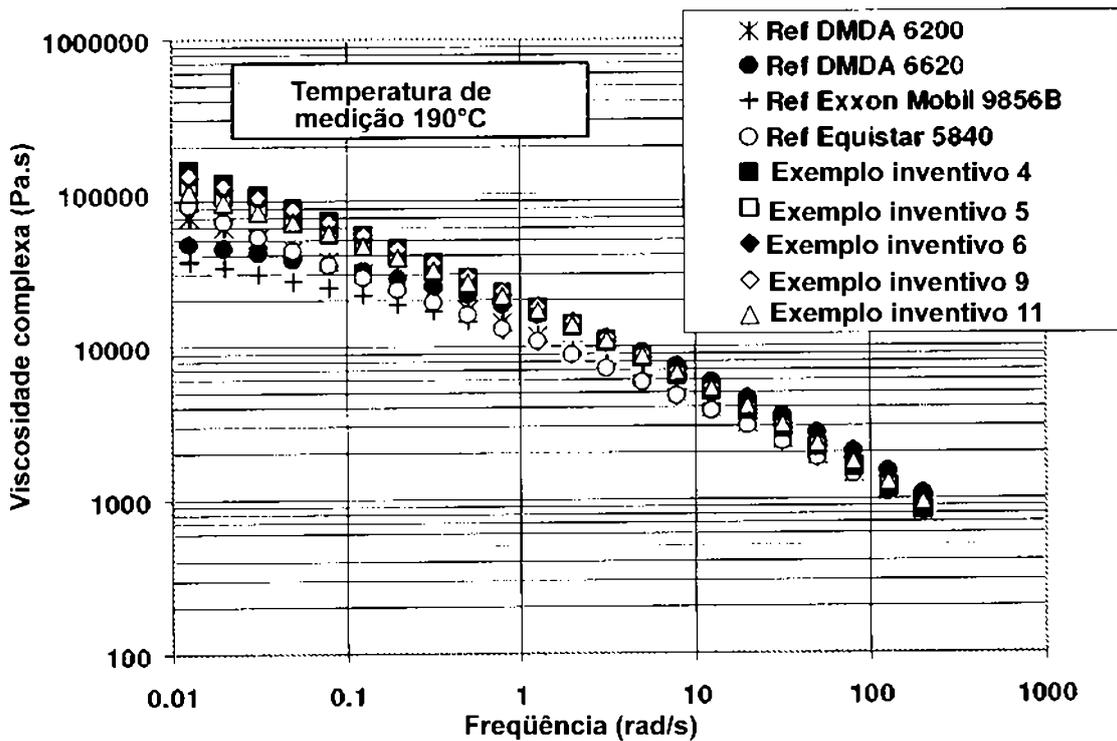


FIG.3

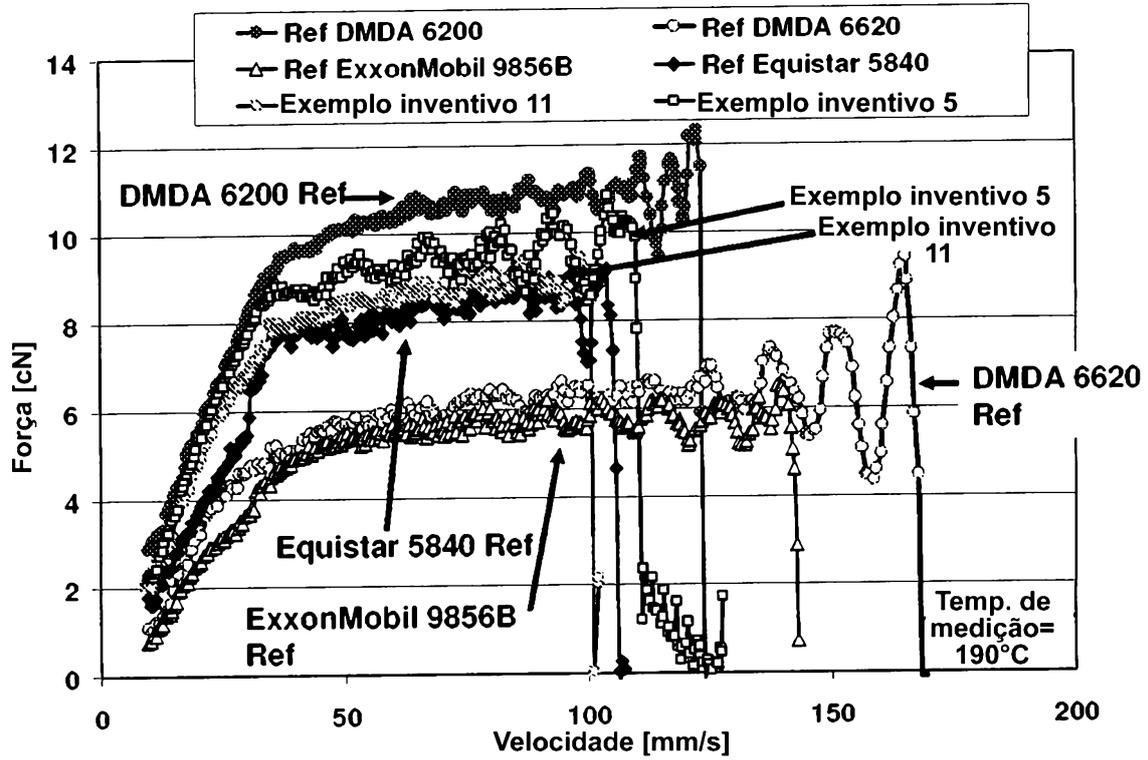


FIG.4

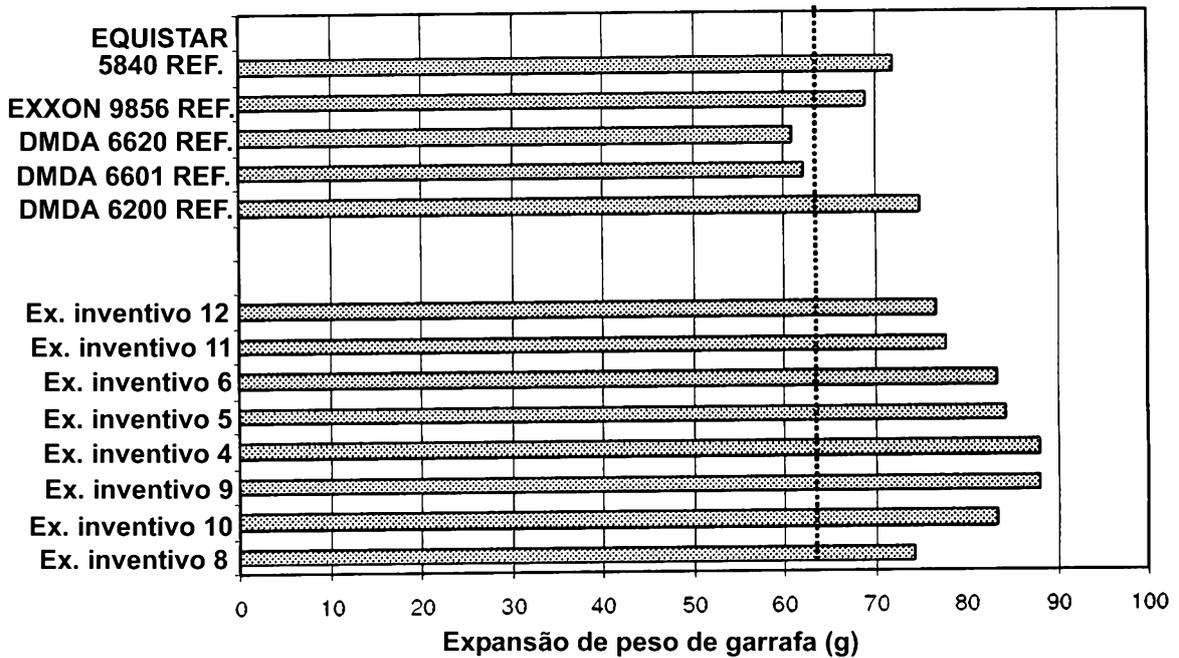


FIG.5

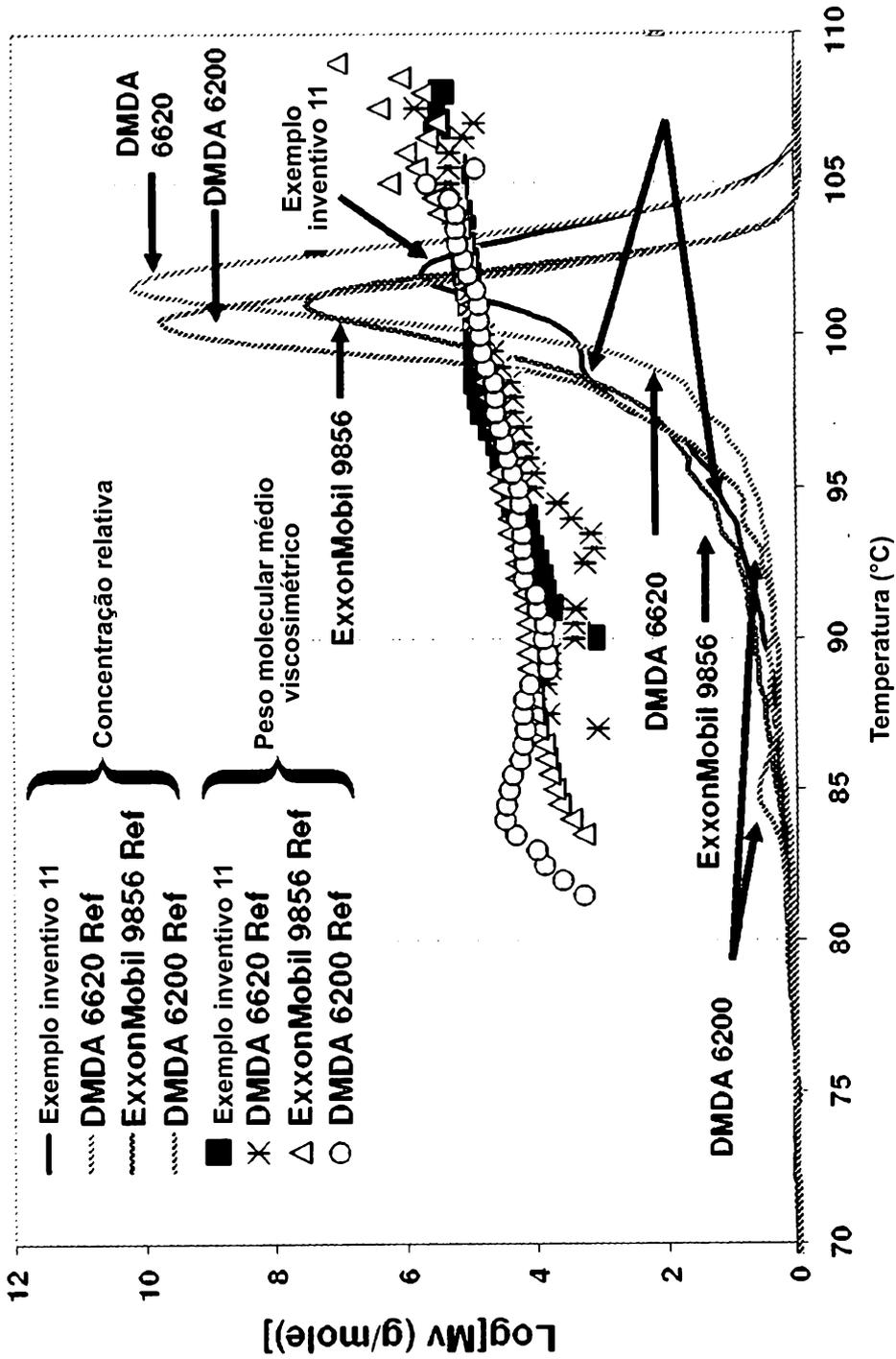


FIG.6

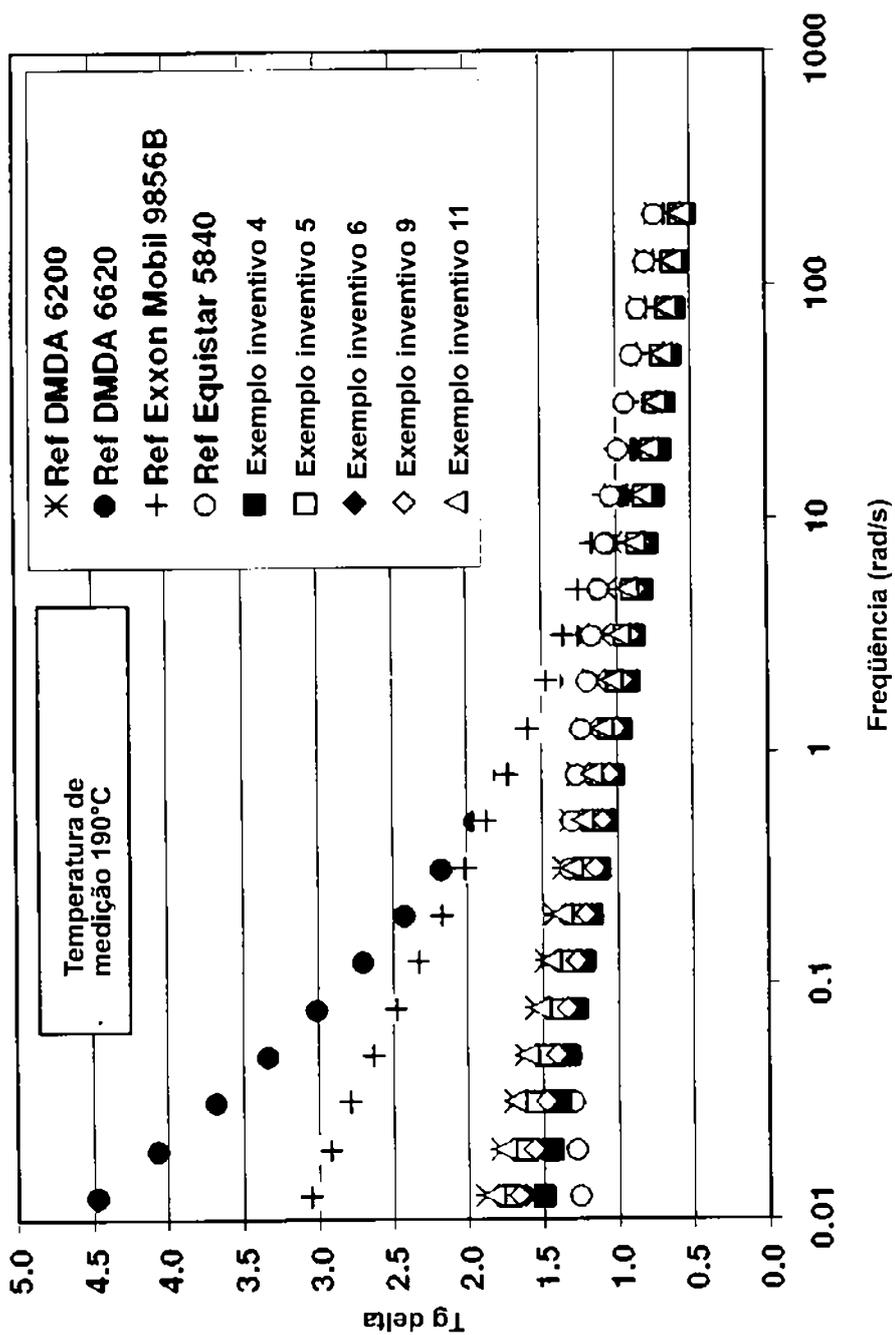


FIG.7

7/7

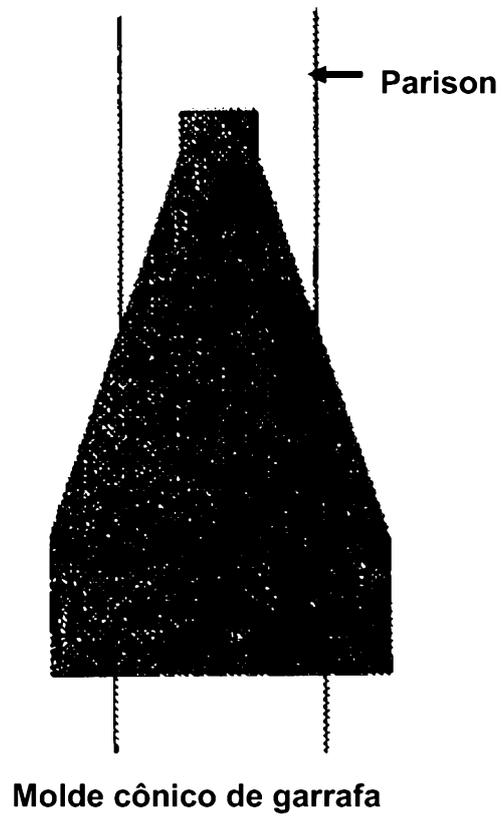


FIG.8