



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

(11) BR 112014023559-7 B1



(22) Data do Depósito: 28/03/2013

(45) Data de Concessão: 30/11/2021

(54) Título: COPOLÍMERO DE ETILENO MULTIMODAL, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, COMPOSTO, FILME E FIBRA

(51) Int.Cl.: C08L 23/08; C08F 2/00; C08F 210/16; C08J 5/18.

(30) Prioridade Unionista: 28/03/2012 EP 12161866.4.

(73) Titular(es): BOREALIS AG.

(72) Inventor(es): MARKKU VAHTERI; ANTTI TYNYS; ERIK ERIKSSON; MAGNUS PALMLÖF; TUOMAS NOOPILA; ILKE SENOL; SAEID KHEIRANDISH.

(86) Pedido PCT: PCT EP2013056788 de 28/03/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/144324 de 03/10/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 23/09/2014

(57) Resumo: POLÍMERO MULTIMODAL. A presente invenção refere-se a um copolímero de etileno multimodal com uma densidade de pelo menos 940 kg/m³ com uma TFF21 no intervalo de 1 a 30 g/10 min e uma razão $F_{max}/(\lambda)^1$ de menos de 60 cN/s; o referido copolímero de etileno compreende, pelo menos, três componentes (I) um etileno e, opcionalmente, pelo menos um componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno; (II) um etileno e, opcionalmente, pelo menos um segundo componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno; e (III) um etileno e, opcionalmente, pelo menos um terceiro componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 3 a 20% em peso do referido copolímero de etileno; em que pelo menos um dos componentes (II) ou (III) é um copolímero.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"COPOLÍMERO DE ETILENO MULTIMODAL, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO, COMPOSTO, FILME E FIBRA".

[001] A presente invenção refere-se a um polímero de polietileno multimodal, que é adequado para utilização em aplicações de filmes e fibras, bem como um processo para a sua fabricação. Em particular, a invenção refere-se a um processo de múltiplas fases para a produção de um polietileno multimodal de alta densidade, de preferência polietileno trimodal de alta densidade, tendo uma quantidade de um componente de peso molecular ultra-elevado, para maximizar as propriedades reológicas sem aumentar sensivelmente o peso molecular do polímero.

[002] O uso de polietilenos para a fabricação de filmes e fibras é bem conhecido. Existem inúmeras divulgações de todos os tipos de polietilenos para a fabricação desses produtos valiosos.

[003] É desejável para aumentar o rendimento na produção de filmes e fibras, especialmente no processamento de filme extrudado de polietileno de alta densidade (PEAD) e no desenvolvimento de produtos de fibra. O aumento na produção é economicamente vantajoso quanto mais o produto puder ser produzido por unidade de tempo, mas qualquer aumento da produção deve ser conseguido sem detrimento das propriedades do polímero.

[004] Ao aumentar a taxa de fluxo de fusão (MRF) de uma resina de polímero, a temperatura de fusão e a pressão de fusão durante a extrusão do filme podem ser diminuídas. Isto é esperado aumentar a saída de um processo de extrusão do filme. Por outro lado, uma MRF aumentada tem tipicamente um efeito negativo sobre a estabilidade das bolhas, e, por conseguinte, a fim de ter uma boa estabilidade da bolha durante os processos de extrusão do filme, são preferidas as resinas de filme com baixa MRF. Há, portanto, um equilíbrio entre uma

maior MRF e um aumento da produção e baixa processabilidade através da estabilidade fraca da bolha.

[005] Os presentes inventores, por conseguinte, pesquisaram novas resinas poliméricas que permitem um maior rendimento, especialmente em processos de extrusão do filme, enquanto mantém a estabilidade e robustez da bolha. Sem falar que qualquer tipo de manipulação das propriedades dos polímeros para permitir uma melhor taxa de transferência não deve ser prejudicial para as propriedades do filme final, por exemplo, em termos de resistência mecânica, propriedades ópticas e similares.

[006] Os inventores descobriram que através da adição de uma quantidade de uma fração de peso molecular ultra elevado em uma composição de polietileno bimodal, o M_w/M_n (medido por GPC) não é aumentado significativamente. No entanto, os inventores descobriram surpreendentemente que o efeito dessa adição pode ser visto prontamente em comportamento reológico, especialmente em termos de índice de pseudoplasticidade, o primeiro momento de relaxamento do espectro λ_1 e o razão de F_{max}/λ_1 .

[007] Os inventores da presente invenção, portanto, procuraram maximizar a capacidade de processamento de uma resina bimodal de PEAD pela adição de uma quantidade de uma fração de peso molecular ultra elevado. A um valor de MRF semelhante como o correspondente polímero bimodal, por conseguinte, o polímero da invenção, incorporando o componente de peso molecular ultra elevado adicional, tem uma processabilidade melhorada. Isto pode ser visto, entre outros, em termos de maiores velocidades inicial. Mais significativamente, isto pode ser visto em termos de diminuição da razão F_{max}/λ_1 (força máxima de medição Rheotens/ primeiro momento do espectro de relaxamento), em comparação com um homólogo bimodal.

[008] Os inventores descobriram, surpreendentemente, que, em comparação com uma resina bimodal com um valor de MRF comparável, os três polímeros componentes da invenção demonstram uma melhor processabilidade. Isso permite, portanto, reduções na pressão e na temperatura de fusão durante a extrusão do filme e, conseqüentemente, um aumento na produção, mantendo as condições de processo estáveis (ou seja, uma bolha estável/robusta).

[009] A técnica anterior neste campo não aprecia as vantagens da invenção. Em particular, na técnica anterior, não é relatado que uma maior velocidade inicial máxima e menor razão F_{\max}/λ_l em processos de extrusão do filme pode ser conseguido com o desenho do polímero da invenção.

[0010] Polímeros trimodais são conhecidos. A EP-A-1655334 descreve um polímero trimodal com fração de M_w ultra elevado para utilização na fabricação de tubos e cabos. Nesta referência, o componente de peso molecular ultra-elevado é um homopolímero de etileno produzido na pré-polimerização. Uma divulgação similar pode ser encontrada em EP-A-1712574, onde um pequeno polímero de pré-polimerização pode estar presente ao longo de um polietileno bimodal. A presente invenção ensina a formação do componente de peso molecular ultra elevado, na última fase do processo de fabricação, e não como um pré-polímero. A finalidade da fase de pré-polimerização é de preparar o catalisador para o uso bem sucedido na fase de polimerização principal. Qualquer pré-polímero formado é muitas vezes de má qualidade. Além disso, o pré-polímero não tem necessariamente o peso molecular ultra elevado e a quantidade não é suficientemente elevada para permitir que os efeitos da presente invenção.

[0011] WO2006/092377, WO2006/092378 e WO2006/092379 são casos relatados que descrevem uma composição totalmente trimodal

para a fabricação de filmes. Todos os três componentes do polímero multimodal formam um mínimo de 10% em peso da composição de polímero o que significa, portanto, que cada componente afeta de forma inequívoca o Mw e MRF global da mistura.

[0012] Existem descrições de três misturas de componentes em que um polímero bimodal é misturado com um terceiro componente. Em muitos destes casos, não há componente menor e onde a mistura ocorre, há sempre o risco de falta de homogeneidade levando a géis ou manchas brancas. US2005/0137337 e US 2006/0178842 descrevem misturas de polímeros bimodal e unimodal, mas estes não são formados em um único processo.

[0013] WO2008/077530 sugere a formação de um polímero tricomponente utilizando um catalisador trifuncional. No entanto, é muito difícil conseguir um produto de polímero útil utilizando tal catalisador como é impossível executar todos os componentes do catalisador em condições ideais.

[0014] A EP-A-2011822 descreve uma composição de polímero muito complexa que compreende vários componentes formados nos vários estágios de polimerização. Estes polímeros não parecem ser de alta densidade.

[0015] Resta, portanto, a necessidade de uma composição de copolímero de etileno de alta densidade multimodal que pode proporcionar propriedades vantajosas de processamento sem a perda de propriedades mecânicas, permitindo, assim, uma maior produção em processamento de polímeros.

[0016] Surpreendentemente, os inventores descobriram que, no caso da criação do polímero trimodal, que tinha uma razão significativamente mais baixa F_{max}/λ_1 (força máxima de medição Rheotens/ primeiro momento do espectro de relaxamento), em comparação com um homólogo bimodal, um aumento significativo na

velocidade inicial é conseguido em um processo de extrusão do filme. Os inventores têm demonstrado, portanto, que uma razão baixa de F_{\max}/λ_{II} é necessária, quando a processabilidade melhorada na extrusão do filme é objetivada.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0017] Assim, visto de um primeiro aspecto, a invenção proporciona um processo para a preparação de um copolímero de etileno multimodal compreendendo:

[0018] (I) a polimerização de etileno e, opcionalmente, pelo menos um comonômero de alfa-olefina C3-20, em uma primeira fase, na presença de um catalisador de modo a formar um primeiro componente constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno;

[0019] (II) a polimerização de etileno e, opcionalmente, pelo menos um comonômero de alfa-olefina C3-20, em uma segunda fase, na presença do mesmo catalisador de modo a formar um segundo componente constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno; e

[0020] (III) a polimerização de etileno e, opcionalmente, pelo menos um comonômero de alfa-olefina C3-20, em uma terceira fase, na presença do mesmo catalisador de modo a formar um terceiro componente constituindo 3 a 20% em peso do referido copolímero de etileno;

[0021] em que pelo menos um dos componentes (II) ou (III) é um copolímero; e

[0022] em que o referido copolímero de etileno multimodal tem uma densidade de pelo menos 940 kg/m^3 , um MRF_{21} no intervalo de 1 a 30 g/10 min e uma razão F_{\max}/λ_I de menos de 60 cN/s.

[0023] Visto de outro aspecto, a invenção fornece um copolímero de etileno multimodal obtido por um processo tal como definido

anteriormente aqui.

[0024] Visto de outro aspecto, a invenção fornece um copolímero de etileno multimodal com uma densidade de pelo menos 940 kg/m^3 e possuindo um MRF_{21} no intervalo de 1 a 30 g/10 min e uma razão F_{max}/λ_1 de menos de 60 cN/s;

[0025] o referido copolímero de etileno compreendendo, pelo menos, três componentes:

[0026] (I) um etileno e, opcionalmente, pelo menos um componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno;

[0027] (II) um etileno e, opcionalmente, pelo menos um segundo componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno; e

[0028] (III) um etileno e, opcionalmente, pelo menos um terceiro componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 3 a 20% em peso do referido copolímero de etileno;

[0029] em que pelo menos um dos componentes (II) ou (III) é um copolímero.

[0030] Visto de outro aspecto, a invenção proporciona o uso de um copolímero de etileno multimodal conforme descrito aqui, ou formada por um processo tal como definido anteriormente aqui na fabricação de filmes ou fibras, especialmente de filme extrusado.

[0031] Visto de outro aspecto, a invenção fornece um copolímero de etileno multimodal com uma densidade de pelo menos 940 kg/m^3 com uma MRF_{21} no intervalo de 1 a 30 g/10 min e uma razão F_{max}/λ_1 de menos de 60 cN/s;

[0032] o referido copolímero de etileno compreendendo, pelo menos, três componentes

[0033] (I) um etileno e, opcionalmente, pelo menos um componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 30 a

60% em peso do referido copolímero de etileno;

[0034] (II) um etileno e, opcionalmente, pelo menos um segundo componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno; e

[0035] (III) um etileno e pelo menos um terceiro componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 3 a 20% em peso do referido copolímero de etileno;

[0036] em que o peso molecular do componente (I) é mais baixo do que o do componente (II) e o peso molecular do componente (II) é mais baixo do que o do componente (III).

[0037] Visto de outro aspecto, a invenção fornece um copolímero de etileno multimodal com uma densidade de pelo menos 940 kg/m³ com uma MRF₂₁ no intervalo de 1 a 30 g/10 min e uma razão Fmax/ λ_1 de menos de 60 cN/s;

[0038] o referido copolímero de etileno compreendendo, pelo menos, três componentes

[0039] (I) um componente de homopolímero de etileno constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno;

[0040] (II) um etileno e pelo menos um segundo componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno; e

[0041] (III) um etileno e pelo menos um terceiro componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 3 a 20% em peso do referido copolímero de etileno;

[0042] em que o peso molecular do componente (I) é mais baixo do que o do componente (II) e o peso molecular do componente (II) é mais baixo do que o do componente (III).

[0043] Visto de outro aspecto, a invenção fornece um copolímero de etileno multimodal com uma densidade de pelo menos 940 kg/m³ com uma MRF₂₁ no intervalo de 1 a 30 g/10 min e uma proporção

F_{max}/λ_I de menos de 60 cN/s;

[0044] o referido copolímero de etileno compreendendo, pelo menos, três componentes

[0045] (I) um etileno e, opcionalmente, pelo menos um componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno;

[0046] (II) um etileno e, opcionalmente, pelo menos um segundo componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno; e

[0047] (III) um etileno e pelo menos um terceiro componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 3 a 20% em peso do referido copolímero de etileno;

[0048] em que a MRF_2 do componente (I) é mais elevada do que a do componente (II) e a MRF_2 do componente (II) é mais elevada do que a do componente (III). Alternativamente visto, a MRF_5 do componente (I) é mais elevada do que a do componente (II) e a MRF_5 do componente (II) é mais elevada do que a do componente (III). Alternativamente visto, a MRF_{21} do componente (I) é mais elevada do que a do componente (II) e a MRF_{21} do componente (II) é mais elevada do que a do componente (III).

[0049] Visto de outro aspecto, a invenção fornece um copolímero de etileno multimodal com uma densidade de pelo menos 940 kg/m³ com uma MRF_{21} no intervalo de 1 a 30 g/10 min e uma proporção F_{max}/λ_I de menos de 60 cN/s;

[0050] o referido copolímero de etileno compreendendo, pelo menos, três componentes

[0051] (I) um menor M_w de etileno e, opcionalmente, pelo menos um componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno;

[0052] (II) um maior M_w de etileno e, opcionalmente, pelo menos

um segundo componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno; e

[0053] (III) um etileno de ultra elevado peso molecular e, opcionalmente, pelo menos um terceiro componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 3 a 20% em peso do referido copolímero de etileno;

[0054] em que pelo menos um dos componentes (II) ou (III) é um copolímero.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0055] A presente invenção refere-se a um processo para a fabricação de uma composição de copolímero de etileno multimodal que envolve, pelo menos, 3 fases, de preferência dispostas em série, bem como os polímeros feitos por este processo. À medida que os polímeros da invenção são preferencialmente feitos no processo de múltiplas fases, ao contrário de pela mistura mecânica, prevê-se que a homogeneidade do material produzido seja melhorada. Os polímeros da invenção são produzidos, por conseguinte, em um processo de várias fases. Eles não devem ser misturas mecânicas.

[0056] Será entendido que componentes (I) a (III) não podem ser os mesmos. Se todos os componentes forem os mesmos, então, o polímero não seria multimodal como exigido na invenção. Além disso, ele não iria possuir a razão F_{\max}/λ_l de menos de 60 cN/s, como requerido pela invenção.

[0057] Conforme observado abaixo, é preferível, que nos componentes da invenção, o M_w do componente (I) seja mais baixo do que o do componente (II) e o peso molecular do componente (II) seja mais baixa do que o do componente (III). Alternativamente, como a MRF e o M_w estão ligados, a MRF_2 , MRF_5 e/ou MRF_{21} do componente (I) é maior do que a do componente (II) e a MRF_2 , MRF_5 e/ou MRF_{21} do componente (II) é maior do que a do componente (III),

respectivamente. Isto pode ser observado uma vez que a MRF do polímero da invenção reduz, assim como cada componente adicional (II), então (III), é adicionado.

[0058] M_w refere-se ao peso molecular médio em peso. O M_w do componente de peso molecular ultra alto é mais elevado do que o do segundo componente.

COPOLÍMERO DE ETILENO MULTIMODAL

[0059] O processo da invenção permite a formação de um copolímero de etileno multimodal. Polímero de etileno significa um polímero em que o etileno é a principal unidade que se repete. Pelo menos 50% em peso, tal como pelo menos 70% em peso, mais preferencialmente pelo menos 90% em peso de unidades monoméricas no polímero derivam de etileno.

[0060] Como observado acima, o polímero da invenção é de preferência preparado por um processo de três fases e idealmente compreende pelo menos três componentes. Será entendido, contudo, que, como o terceiro componente constitui uma percentagem menor do polímero total, detectar diretamente a presença da fração, por exemplo, através de curvas de GPC, pode ser difícil. Os inventores da presente invenção sugerem que a sua presença pode, contudo, ser mostrada através do processamento dos copolímeros de etileno multimodais da invenção.

[0061] O terceiro componente, feito na terceira fase do processo da invenção, é de preferência um copolímero. Mais de preferência, este componente é um componente de peso molecular ultra elevado, possuindo um M_w (peso molecular médio) muito mais elevado do que os valores de M_w dos outros dois componentes. Por conseguinte, ele pode ter uma massa molecular de 1000 kg/mol ou mais.

[0062] De um modo preferido, dois componentes do copolímero de etileno multimodal da presente invenção são copolímeros. Em

algumas modalidades todos os três componentes podem ser copolímeros. Idealmente, um componente, de preferência o primeiro componente, é um homopolímero de polietileno. Homopolímero de etileno significa um polímero que é essencialmente formado apenas por unidades de monômero de etileno, ou seja, é 99,9% em peso de etileno, ou mais. Será entendido que os traços menores de outros monômeros podem estar presentes devido ao etileno industrial contendo quantidades vestigiais de outros monômeros.

[0063] O copolímero de etileno multimodal da presente invenção compreende, portanto, pelo menos um comonômero, por exemplo, alfa-olefina C3-20. Os comonômeros preferidos são alfa-olefinas com 3-8 átomos de carbono.

[0064] Preferencialmente, o comonômero é selecionado dentre o grupo consistindo de propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno. É possível para cada um dos componentes do polímero compreender os mesmos ou diferentes comonômeros. De preferência, o mesmo comonômero é usado em todos os componentes copoliméricos.

[0065] Os polímeros da invenção podem compreender um comonômero ou dois comonômeros ou mais de dois comonômeros. A utilização de um único comonômero é, no entanto, preferida. É possível que alguns dos componentes do polímero sejam copolímeros binários, enquanto outros sejam terpolímeros. Os comonômeros especialmente preferidos são o 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno ou suas misturas. O uso do 1-buteno é particularmente preferido.

[0066] Em uma modalidade mais preferida, o copolímero de etileno da invenção compreende um componente de homopolímero e dois componentes de copolímero. O comonômero utilizado é de preferência 1-buteno apenas.

[0067] Visto de outro aspecto, portanto, a invenção proporciona

um processo para a preparação de um copolímero de etileno multimodal compreendendo:

[0068] (I) a polimerização do etileno em uma primeira fase na presença de um catalisador de modo a formar um primeiro componente constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno;

[0069] (II) a polimerização do etileno e pelo menos um comonômero de alfa-olefina C3-8 em uma segunda fase, na presença do mesmo catalisador de modo a formar um segundo componente constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno; e

[0070] (III) a polimerização de etileno e pelo menos um comonômero de alfa-olefina C3-8 em uma terceira fase, na presença do mesmo catalisador de modo a formar um terceiro componente constituindo 3 a 20% em peso do referido copolímero de etileno;

[0071] em que o referido copolímero de etileno multimodal tem uma densidade de pelo menos 940 kg/m^3 , uma MRF_{21} no intervalo de 1 a 30 g/10 min e uma razão F_{max}/λ_1 de menos de 60 cN/s.

[0072] O componente (I) do polímero forma, de preferência, o maior componente presente. De preferência, há 40 a 60% em peso do componente (I), especialmente 45 a 55% em peso do componente (I).

[0073] O componente (II) do polímero forma, de preferência, o segundo maior componente presente. De preferência, há 30 a 55% em peso de componente (II), especialmente de 35 a 45% em peso de componente (II).

[0074] O componente (III) do polímero forma, de preferência, o componente menor presente. De preferência, há 5 a 18% em peso do componente (III), especialmente 5 a 16% em peso do componente (III). Em algumas modalidades há menos de 10% em peso do componente (III), por exemplo, 4 a 9% em peso.

[0075] A quantidade de comonômero no polímero da invenção é

preferencialmente de 0,05-1% em peso, mais preferivelmente de 0,1-0,6% em peso.

[0076] O copolímero de etileno da presente invenção tem uma densidade de pelo menos 940 kg/m^3 , preferencialmente pelo menos 945 kg/m^3 , mais preferencialmente pelo menos 950 kg/m^3 , ainda mais preferencialmente pelo menos 954 kg/m^3 . Idealmente, o polímero terá uma densidade não superior a 980 kg/m^3 , por exemplo, não mais do que 970 kg/m^3 , tal como não mais do que 965 kg/m^3 . Um intervalo muito preferido é 954 a 965 kg/m^3 .

[0077] O copolímero de etileno da presente invenção tem de preferência uma MRF_5 de 0,01 a 10 g/10 min, tal como de 0,05 a 5 g/10 min, particularmente 0,1 a 2 g/10 min. Em uma modalidade altamente preferida a MRF_5 é pelo menos 0,6 g/10 min, especialmente 0,6 a 2 g/10 min. A MRF_{21} do copolímero da invenção é de preferência de 1 a 30 g/10 min, mais preferivelmente 3-20 g/10 min, ainda mais preferivelmente 10 a 18 g/10 min.

[0078] Os valores da MRF_2 podem variar de 0,001 a 5 g/10 min. Idealmente, o valor de MRF_2 é inferior a 1 g/10 min.

[0079] A MRF é uma indicação da fluidez e, logo, da processabilidade do polímero. Quanto maior for a taxa de fluxo de fusão, menor será a viscosidade do polímero e, portanto, mais fácil a sua processabilidade. A MRF_2 , MRF_5 ou MRF_{21} do copolímero da invenção é de preferência menor do que a MRF_2 , MRF_5 ou MRF_{21} dos componentes (I) e (II) em combinação, respectivamente.

[0080] Os valores $\text{FRR}_{21/5}$ (ou seja, a razão de $\text{MRF}_{21}/\text{MRF}_5$) podem estar no intervalo de 20 a 50, de preferência 20 a 45, tal como 23 a 40.

[0081] Os copolímeros de etileno da presente invenção possuem de preferência um peso molecular médio, M_w , de pelo menos 80 kg/mol, de preferência pelo menos 100 kg/mol. Os valores do M_w são de

preferência inferiores a 300 kg/mol, tal como inferior a 250 kg/mol.

[0082] Os valores do número médio do peso molecular, M_n , de preferência, são baixos, por exemplo, entre 5 e 20 kg/mol, tal como 5 a 12 kg/mol.

[0083] Os valores de M_w/M_n também são, de preferência, estreitos para um material trimodal, por exemplo, 30 ou menos, tal como 26 ou menos. O valor mínimo pode ser 10. Estes valores são medidos por GPC.

[0084] O comportamento reológico dos polímeros da invenção é particularmente interessante. A presença do terceiro componente, de preferência, de peso molecular ultra-elevado, modifica a reologia do polímero em relação a um polímero bimodal. Os polímeros da invenção melhoraram a reologia conduzindo a uma melhor capacidade de processamento, sem quaisquer efeitos negativos sobre outras propriedades do polímero.

[0085] O Índice de pseudoplasticidade (SHI) dos polímeros também é importante. O SHI é a razão entre a viscosidade complexa (η^*) a duas tensões de corte diferentes e é uma medida da amplitude (ou estreiteza) da distribuição de peso molecular. De acordo com a presente invenção, o polímero de etileno tem um índice de pseudoplasticidade $SHI_{5/300}$, isto é, a razão entre a viscosidade complexa a 190 °C e uma tensão de corte de 5 kPa (η^*5) e a viscosidade complexa a 190 °C e um tensão de corte de 300 kPa (η^*300), de mais de 90, de preferência mais de 100, tal como no intervalo de 100 a 200, mais preferencialmente no intervalo de 100 a 150.

[0086] O ponto de fusão T_m dos polímeros podem estar no intervalo de 130 a 140 °C.

[0087] Uma das principais características da invenção é a presença de um terceiro componente formado após a formação de um

polietileno bimodal inicial na fase final de polimerização. Este componente é de preferência um que possua um peso molecular ultra elevado. O M_w deste componente pode, portanto, ser de pelo menos 1,000 kg/ mol. Será entendido, porém, que a medição do valor de M_w diretamente é difícil uma vez que o terceiro componente é intimamente misturado com os dois primeiros componentes do processo.

[0088] A presença deste componente dá, no entanto, origem a uma cauda de elevado peso molecular no polímero formado. Isto não pode, contudo, ser observado na curva de GPC. Ao incorporar esta cauda de elevado peso molecular através do terceiro componente, os polímeros da invenção são capazes de ser processados a altas velocidades. Como se nota acima, isto é conseguido sem alterar significativamente o peso molecular do polímero.

[0089] Os polímeros da invenção têm uma razão de F_{max}/λ_I baixa (força máxima de medição Rheotens/ primeiro momento do espectro de relaxamento). Razão F_{max}/λ_I de menos de 60 cN/s, de preferência menos de 50 cN/s, especialmente 45 cN/s ou menos, pode ser conseguida. De preferência, a razão F_{max}/λ_I está no intervalo de 20 a 45, tal como no intervalo de 30 a 45.

[0090] O valor λ_I dos polímeros da invenção pode ser $> 0,5$ s.

[0091] Assim, o primeiro momento do espectro de relaxamento dos polímeros multimodais da invenção é mais longo do que o primeiro momento do espectro de relaxamento do polímero bimodal correspondente. Um primeiro momento de relaxamento do espectro de mais de 0,5 s é possível.

[0092] F_{max} é essencialmente uma medida da resistência à fusão. A resistência à fusão observada no presente caso é, assim, a prova de boa processabilidade. Os valores F_{max} de pelo menos 20 cN são possíveis. Mais importante, contudo, é a relação de F_{max} para o primeiro momento do espectro de relaxamento que é importante. Os

presentes inventores conseguiram bom equilíbrio entre a resistência à fusão em termos de F_{\max} e o primeiro momento do espectro de relaxamento λ_I .

[0093] Uma F_{\max} alta representa a presença de uma cauda de elevado peso molecular, o que leva a uma melhor processabilidade. No entanto, F_{\max} é preferencialmente mantida abaixo de certo limite, para proporcionar viscosidade suficiente. Viscosidade de fusão é essencial durante o alongamento, mas muita viscosidade dificulta o alongamento.

[0094] Ao manter o valor de F_{\max}/λ_I no intervalo dado foi alcançado um equilíbrio entre a facilidade de processamento e a estabilidade. Um equilíbrio ideal de facilidade de processamento e estabilidade da bolha é alcançado se F_{\max}/λ_I for baixo, de preferência 20 a 45.

[0095] O copolímero de etileno da invenção pode ser formado em três fases separadas de polimerização e, por isso, compreende pelo menos três componentes. De preferência, estes são formados todos juntos em um processo de múltiplas fases.

[0096] O polímero da invenção é multimodal. O termo "multimodal" significa aqui, salvo indicação em contrário, a multimodalidade no que diz respeito à distribuição de peso molecular. Normalmente, uma composição de polietileno, que compreende pelo menos duas frações de polietileno, que foram produzidas sob diferentes condições de polimerização, resultando em diferentes pesos moleculares (peso médio) e distribuições de peso molecular para as frações, é referida como "multimodal". O prefixo "multi" refere-se ao número de frações poliméricas distintas presentes no polímero. O prefixo "multi" pode ser utilizado aqui para referir-se a dois ou três ou mais de três componentes distintos no polímero. A forma da curva de distribuição de peso molecular, ou seja, a aparência do gráfico da fração de peso de polímero como uma função do seu peso molecular, de um polímero

multimodal, muitas vezes mostra dois ou mais máximos ou é tipicamente distintamente ampla em comparação com as curvas para as frações individuais. Por exemplo, se um polímero for produzido em um processo de múltiplas fases sequenciais, utilizando reatores acoplados em série e utilizando diferentes condições em cada reator, as frações de polímero produzidas nos diferentes reatores terão cada uma a sua própria distribuição de peso molecular e peso molecular médio. Quando a curva de distribuição de peso molecular de tal polímero é registrada, as curvas individuais destas frações formam tipicamente em conjunto uma curva de distribuição de peso molecular ampla do produto de polímero resultante total.

[0097] Como o copolímero de etileno da invenção compreende pelo menos três componentes, idealmente o polímero da invenção é trimodal.

[0098] Será entendido que para determinar as propriedades individuais dos componentes da mistura poderá ser difícil, em particular, se a mistura for feita de um processo de múltiplas fases. Sempre que um componente, por exemplo, o componente de alto peso molecular, for feito como uma segunda fase em uma polimerização de múltiplas fases, por exemplo, não é possível medir as suas propriedades diretamente. No entanto, a densidade, a MRF_2 , etc, do componente, por exemplo, componente HMW, feito na fase posterior podem ser calculadas usando as equações de Kim McAuley. Assim, tanto a densidade como a MRF_2 podem ser encontradas usando K.K. McAuley e J.F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, AIChE Journal, June 1991, Vol. 37, No, 6, pgs 825–835. A densidade é calculada a partir da equação de McAuley 37, em que a densidade final e a densidade após o primeiro reator é conhecida. A MRF_2 é calculada a partir da equação de McAuley 25, onde a MRF_2 final e a MRF_2 após o primeiro reator é

conhecida. Estes princípios podem ser aplicados para o terceiro componente e assim por diante.

[0099] Se, no entanto, um componente for misturado individualmente ao polímero, as suas propriedades podem, evidentemente, ser determinadas.

[00100] O polímero multimodal utilizável na presente invenção compreende um primeiro componente, normalmente um componente de peso molecular médio de menor peso (LMW), e um segundo componente, normalmente componente de peso molecular médio de maior peso (HMW) (do que o primeiro componente). O polímero também compreende pelo menos um terceiro componente, que é de preferência um componente de peso molecular ultra elevado.

[00101] De preferência, pelo menos um dos referidos primeiro e segundo componentes é um copolímero de etileno com pelo menos um comonômero. É preferido que pelo menos o segundo componente seja um copolímero de etileno. Em alternativa, se um dos referidos componentes for um homopolímero, então o referido primeiro componente é de preferência o homopolímero. O componente de peso molecular ultra elevado é de preferência um copolímero de etileno.

[00102] O referido primeiro componente de copolímero de etileno multimodal, tem de preferência uma MRF₂ de pelo menos 100 g/10 min, de preferência inferior a 500 g/10 min. O peso molecular do primeiro componente deve variar preferencialmente de 20.000 a 70.000, por exemplo, de 25.000 a 50.000.

[00103] A densidade do primeiro componente do referido copolímero de etileno multimodal pode variar de 940 a 980 kg/m³, por exemplo, 950 a 970 kg/m³.

[00104] O primeiro componente do referido copolímero de etileno multimodal pode formar de 30 a 60% em peso, por exemplo, 45 a 55% em peso do polímero multimodal.

[00105] O segundo componente pode formar de 30 a 60% em peso, por exemplo, 30 a 55%, tal como 35 a 45% em peso do copolímero de etileno multimodal. Em uma modalidade, o referido segundo componente constitui 50% em peso ou mais do copolímero de etileno multimodal, tal como definido acima ou abaixo.

[00106] O segundo componente do referido copolímero de etileno multimodal possui uma MRF_2 de preferência menor do que o primeiro componente. O segundo componente do referido copolímero de etileno multimodal possui de preferência uma MRF_5 ou MRF_{21} menor do que o primeiro componente. A densidade do segundo componente do referido copolímero de etileno multimodal pode variar de 930 a 970 kg/m^3 , por exemplo, de 935 a 960 kg/m^3 . A diferença de peso molecular entre os primeiro e segundo componentes deverá ser, pelo menos, de 50 kg/mol . O peso molecular do segundo componente pode variar de 80.000 a 500.000, de preferência de 100.000 a 300.000.

[00107] A MRF_5 da combinação do primeiro e segundo componente pode ser de 0,1 a 10 g/10 min, tal como 0,2 a 8 g/10 min.

[00108] O terceiro componente, de preferência componente de peso molecular ultra-elevado é um componente menor e constitui menos de 20% em peso do copolímero de etileno, de preferência mais de 5% em peso.

[00109] Este componente não deve ser um componente de pré-polimerização. Os polímeros de pré-polimerização são formados quando um catalisador é pré-polimerizado antes que uma polimerização principal ocorra. Em algumas circunstâncias, o polímero formado pode contribuir em uma pequena percentagem para a composição total do polímero. É importante na presente invenção que o componente de pré-polimerização, se houver um, não seja o terceiro componente. O terceiro componente é de preferência formado em último lugar em uma polimerização de múltiplas fases.

[00110] O terceiro componente pode ter um peso molecular de mais de 1.000 kg/mol e/ou uma MRF₂₁ de menos de 0,5 g/10 min, de preferência menos de 0,1 g/10 min, mais preferencialmente menos de 0,03 g/10 min, tal como menos de 0,01 g/10 min.

[00111] O copolímero de etileno da presente invenção é preferencialmente produzido através de um processo de múltiplas fases, ou seja, cada um dos componentes é feito *in situ* (isto é, na presença do outro). Uma polimerização em duas fases pode ser utilizada para produzir os dois primeiros componentes de polímero com uma terceira fase opcionalmente sendo usada para proporcionar o componente de peso molecular ultra elevado. É uma opção alternativa, mas uma opção menos preferida, para o terceiro componente ser misturado com o polímero. É particularmente preferido, por conseguinte, que o primeiro e o segundo componentes da invenção sejam feitos *in situ*. Este pode ser, portanto, um polietileno bimodal. A técnica contém muitas divulgações na preparação de tais polímeros bimodais.

[00112] Idealmente, contudo, todos os componentes são feitos em um processo de múltiplas fases e a invenção proporciona uma terceira fase *in situ*.

[00113] O polímero da invenção pode ser preparado utilizando qualquer catalisador de polimerização convencional, tal como um catalisador de sítio único ou um catalisador Ziegler Natta. Catalisadores de sítio único de interesse incluem os catalisadores de metalloceno, especialmente os baseados nos chamados metallocenos de geometria restringida ou metallocenos que envolvem ligantes bis ciclopentadienilo normalmente com Zr ou Hf. Estes catalisadores são bem conhecidos e uma descrição mais detalhada dos mesmos não é necessária.

[00114] O uso de catalisadores Ziegler Natta é preferido. Estes

catalisadores são bem conhecidos e normalmente contêm cloreto de magnésio, um composto de alumínio e um composto de titânio, opcionalmente suportado em um suporte de partículas.

[00115] Os catalisadores preferidos compreendem um componente de metal de transição e um ativador. O componente de metal de transição compreende um metal de Grupo 4 ou 5 da Tabela Periódica (IUPAC), como um metal ativo. Além disso, pode conter outros metais ou elementos, tais como elementos dos grupos 2, 13 e 17. Preferivelmente, o componente de metal de transição é um sólido. Mais preferencialmente, ele tem sido suportado sobre um material de suporte, tal como o carreador de óxido inorgânico ou halogeneto de magnésio. Exemplos de tais catalisadores são apresentados, entre outros, em WO 95/35323, WO 01/55230, EP 810235 e WO 99/51646. Os catalisadores revelados em WO 95/35323 são particularmente úteis, pois são bem adequados na produção de um polietileno que tem tanto um peso molecular elevado e um polietileno com um peso molecular baixo. Assim, especialmente de preferência, o componente de metal de transição compreende um halogeneto de titânio, um composto alquil alcóxi de magnésio e um di-halogeneto de alquil-alumínio suportado em um carreador de óxido inorgânico.

[00116] Em uma modalidade, um catalisador do tipo Ziegler Natta, em que os componentes ativos são dispersos e solidificados no interior de suporte à base de Mg pelo método de emulsão/solidificação adaptado para o catalisador PE, por exemplo, tal como descrito em WO03106510 de Borealis, por exemplo, de acordo com os princípios indicados nas reivindicações respectivas.

[00117] Em outra modalidade preferível, o catalisador é um catalisador não suportado em sílica, ou seja, os componentes ativos não são suportados a um suporte de sílica externo. De preferência, o material de suporte do catalisador é um material de suporte à base de

Mg. Exemplos de tais catalisadores de Ziegler-Natta preferidos são descritos em EP 0 810 235.

[00118] Prefere-se que o mesmo catalisador seja usado em cada fase de fabricação do copolímero de etileno da invenção. É, portanto, preferido que o catalisador adicionado na primeira fase do processo seja transferido para a segunda fase de polimerização e assim por diante.

PREPARAÇÃO DO POLÍMERO

[00119] Para a preparação do polímero de etileno da presente invenção, os métodos de polimerização bem conhecidos pelo especialista na técnica podem ser utilizados. O processo da invenção refere-se principalmente à formação de um polímero multimodal através da mistura de cada um dos componentes *in situ* durante o processo de polimerização do mesmo (o denominado processo *in situ*). Prevê-se que a mistura mecanicamente de dois ou mais componentes produzidos separadamente de um modo conhecido na técnica pode ser utilizada.

[00120] O polietileno multimodal útil na presente invenção é de preferência obtido por mistura *in situ*, em um processo de polimerização de múltiplas fases. Consequentemente, os polímeros são obtidos por mistura *in situ*, em múltiplas fases, ou seja, processo de polimerização de três ou mais fases, incluindo solução, suspensão e um processo de fase gasosa, em qualquer ordem. Embora seja possível utilizar diversos catalisadores em cada fase do processo, é preferido que o catalisador utilizado seja o mesmo em todas as fases.

[00121] Idealmente, portanto, o polímero de polietileno da presente invenção é produzido em polimerização de pelo menos três fases usando o mesmo catalisador. Assim, por exemplo, três reatores de suspensão ou três reatores em fase gasosa, ou quaisquer combinações dos mesmos, em qualquer ordem, podem ser

empregados. De preferência, no entanto, o polietileno é feito usando uma polimerização em suspensão, em um reator de circuito fechado, seguido por duas polimerizações em fase gasosa em um reator de fase gasosa. Assim, o primeiro componente é de preferência formado em um reator de circuito fechado e o segundo e terceiro componente formado em um reator de fase gasosa.

[00122] Um reator de circuito fechado - sistema de reator em fase gasosa é conhecido como tecnologia de Borealis, ou seja, como um sistema de reator BORSTAR™. Tal processo de múltiplas etapas é descrito, por exemplo, em EP-A-0517868.

[00123] As condições utilizadas neste processo são bem conhecidas. Para reatores de suspensão, a temperatura da reação estará geralmente no intervalo de 60 a 110 °C, por exemplo, 85-110 °C, a pressão do reator estará geralmente no intervalo de 5 a 80 bar, por exemplo, 50-65 bar, e o tempo de residência estará, geralmente, no intervalo de 0,3 a 5 horas, por exemplo, 0,5 a 2 horas. O diluente utilizado será geralmente um hidrocarboneto alifático tendo um ponto de ebulição no intervalo de -70 a + 100 °C, por exemplo, propano. Nesses reatores, a polimerização pode, caso desejado, ser efetuada sob condições supercríticas. A polimerização de suspensão pode também ser realizada em massa, onde o meio de reação é formado a partir do monômero a ser polimerizado.

[00124] Para reatores em fase gasosa, a temperatura de reação utilizada estará geralmente no intervalo de 60 a 115 °C, por exemplo, 70 a 110 °C, a pressão do reator estará, geralmente, no intervalo de 10 a 25 bar, e o tempo de residência é geralmente de 1 a 8 horas. O gás utilizado será normalmente um gás não reativo, tal como nitrogênio ou hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição como o propano, junto com o monômero, por exemplo, etileno.

[00125] Um agente de transferência de cadeia, de preferência

hidrogênio, pode ser adicionado como requerido aos reatores. É preferido que a quantidade de hidrogênio usada na produção do primeiro componente seja muito baixa. De preferência, por conseguinte, a quantidade é inferior a 1, de preferência inferior a 0,5, por exemplo, 0,05 a 0,5 mol de H_2 /kmoles de etileno são adicionados ao primeiro, por exemplo, reator de circuito fechado.

[00126] A quantidade de hidrogênio adicionada ao segundo reator, tipicamente reator em fase gasosa, também é baixa. Os valores podem variar de 0,01 a 1, por exemplo, 0,05 a 0,5 mol de H_2 /kmoles de etileno.

[00127] De preferência, a primeira fração do polímero é produzida em um reator de circuito fechado de funcionamento contínuo, onde o etileno é polimerizado na presença de um catalisador de polimerização como indicado acima e um agente de transferência de cadeia tal como o hidrogênio. O diluente é tipicamente um hidrocarboneto alifático inerte, de preferência o isobutano ou o propano. O produto da reação é então transferido, de preferência, a um reator em fase gasosa operando continuamente. O segundo componente pode ser então formado em um reator de fase gasosa, utilizando de preferência o mesmo catalisador.

[00128] O terceiro componente também pode ser formado na fase gasosa, de preferência, na ausência de qualquer átomo de hidrogênio. Tipicamente, as mesmas condições de temperatura e pressão podem ser utilizadas em reatores dois e três do processo. A quantidade de comonômero adicionada varia, no entanto. De preferência há muito menos comonômero adicionado durante a terceira fase do processo, por exemplo, menos do que metade da empregada na segunda fase. Em particular, a proporção de comonômero para etileno pode ser de 5 a 20 mol/kmol na etapa três do processo. Na etapa dois, os valores mais elevados de comonômero podem ser empregados, tal como de

20 a 40 mol/kmol de etileno.

[00129] A fase de pré-polimerização pode preceder o próprio processo de polimerização.

[00130] A pressão parcial de etileno no reator de circuito fechado é preferencialmente entre 10 e 15 mol%. Na fase gasosa, é de preferência acima de 50% em mol.

[00131] O copolímero de etileno da invenção pode ser misturado com qualquer outro polímero de interesse ou usado por si só como o único material olefínico em um artigo, tal como um filme ou fibra. Assim, o copolímero de etileno da invenção pode ser misturado com os polímeros conhecidos HDPE, MDPE, LDPE, e LLDPE ou uma mistura de polímeros de etileno da invenção pode ser utilizada. De preferência, o polímero de etileno compreende pelo menos 50%, em peso, de qualquer composição de polímero contendo o polímero de etileno, de preferência de 80 a 100%, em peso, e mais preferivelmente de 85 a 100% em peso, com base no peso total da composição. Idealmente, contudo, qualquer artigo feito a partir do polímero de etileno na invenção consiste essencialmente de polímero, isto é, contém o polímero de etileno, junto com aditivos de polímero padrão apenas.

[00132] Qualquer mistura pode ser convenientemente efetuada em uma extrusora. As misturas podem ser compostas e extrudidas em pelotas por qualquer extrusora conhecida na técnica. É preferível, contudo, usar uma extrusora de parafuso duplo. Pode ser de um tipo de co-rotação, tal como as produzidas por Werner & Pfleiderer tendo uma designação ZSK. Alternativamente, pode ser de um tipo de contra-rotação, tais como as produzidas pela Japan Steel Works, tendo uma designação JSW CIM-P, por exemplo, misturador contínuo CIM90P ou LCM por Kobe Steel, como LCM500H, ou misturador contínuo Farrel (FCM) por Farrel. É especialmente preferida a

utilização de uma extrusora de duplo parafuso de rotação contrária.

[00133] A extrusora pode conter uma ou mais bombas de engrenagem e válvulas borboleta. Este equipamento pode ser utilizado para melhorar a homogeneidade da composição do polímero ou para aumentar a capacidade da extrusora. Essa solução é divulgada, entre outros, por T. Fukui e R. Minato: "LCM Continuous Mixer/Gear Pump System for Polyolefin Resins", Society of Plastics Engineers Polyolefins VII International Conference, Fevereiro 24-27, 1991, Wyndham Greenspoint Hotel, Houston, Texas.

[00134] Antes da extrusão, o polímero pode ser misturado com os aditivos, agentes de enchimento e adjuvantes desejados conhecidos na técnica. Antioxidantes e estabilizantes adequados são, por exemplo, fenóis estericamente impedidos, fosfatos ou fosfonitos, enxofre contendo antioxidantes, removedores de radicais de alquila, aminas aromáticas, estabilizadores de amina impedida e as misturas que contenham compostos de dois ou mais dos grupos mencionados acima.

[00135] Os exemplos de fenóis estericamente impedidos são, entre outros, 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol (vendido, por exemplo, pela Degussa sob o nome comercial de Ionol CP), pentaeritritil-tetraquis(3-(3', 5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato (vendido, por exemplo, pela Ciba Specialty Chemicals sob a marca comercial de Irganox 1010), octadecil-3-3-(3'5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionato (vendido, por exemplo, pela Ciba Specialty Chemicals sob a marca comercial de Irganox 1076) e 2,5,7,8-tetrametil-2(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol (vendido, por exemplo, por BASF sob o nome comercial de alfa-tocoferol).

[00136] Os exemplos de fosfatos e fosfonitos são tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito (vendido, por exemplo, pela Ciba Specialty Chemicals sob o nome comercial de Irgafos 168), tetraquis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-

bifenilen-di-fosfonito (vendido, por exemplo, pela Ciba Specialty Chemicals sob o nome comercial de Irgafos P-EPQ) e tris-(nonilfenilo)fosfato (vendido, por exemplo, por Dover Chemical sob o nome comercial de Doverphos HiPure 4).

[00137] Exemplos de antioxidantes contendo enxofre são dilaurltiodipropionato (vendido, por exemplo, pela Ciba Specialty Chemicals sob o nome comercial de Irganox PS 800), e disteariltiodipropionato (vendido, por exemplo, por Chemtura sob o nome comercial de Lowinox DSTDB).

[00138] Exemplos de antioxidantes contendo nitrogênio são 4,4'-bis(1,1-dimetilbenzil) difenilamina (vendido, por exemplo, por Chemtura sob o nome comercial de Naugard 445), polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina (vendido, por exemplo, por Chemtura sob o nome comercial de Naugard EL-17), p-(p-tolueno-sulfonilamido)-difenilamina (vendido, por exemplo, por Chemtura sob o nome comercial de Naugard SA) e N,N'-difetil-p-fenileno-diamina (vendido, por exemplo, por Chemtura sob o nome comercial de Naugard J).

[00139] Misturas comercialmente disponíveis de antioxidantes e estabilizantes de processo também estão disponíveis, tais como Irganox B225, Irganox B215 e Irganox B561 comercializado por produtos Ciba-Specialty chemicals.

[00140] Removedores de ácidos adequados são, por exemplo, estearatos de metal, tais como estearato de cálcio e estearato de zinco. Eles são utilizados em quantidades geralmente conhecidas na técnica, tipicamente de 500 ppm a 10.000 ppm e de preferência entre 500 e 5000 ppm.

APLICAÇÕES

[00141] O polímero da invenção é preferencialmente utilizado na produção de filmes, especialmente filmes extrudados ou fibras. Tais filmes podem ser da ordem de 20 a 200 µm de espessura, de

preferência 25 a 100 μm .

[00142] O polímero da invenção é de preferência um componente significativo dos filmes da presente invenção, tal como pelo menos 50% em peso dos mesmos. Os filmes da invenção podem ser de monocamada ou multicamadas. O polímero da invenção pode formar parte de uma ou mais camadas de um filme com múltiplas camadas.

[00143] Os filmes da invenção têm propriedades vantajosas, em especial em termos de alto módulo de elasticidade e resistência à ruptura. Os valores do módulo de elasticidade na direção da máquina (MD) são, de preferência, de 700 MPa ou mais. No sentido transversal (TD), os valores são de 1200 MPa ou mais.

[00144] Os valores de resistência à ruptura pode ser 300 N/mm ou mais na TD. Estas propriedades do polímero podem ser medidas em filmes de 40 micrômetros de espessura, que consistem de polímeros da invenção.

[00145] As propriedades reológicas melhoradas dos filmes reivindicados podem ser observadas na fabricação de filmes. Os filmes da invenção podem ter uma velocidade inicial de mais de 25 m/min, de preferência pelo menos 40 m/min, mais preferencialmente, pelo menos, 45 m/min, ainda mais preferivelmente pelo menos 50 m/min.

[00146] A invenção será agora descrita com referência aos seguintes exemplos não limitativos e figuras. A Figura 1 representa a relação F_{max}/λ_1 dos diferentes exemplos da invenção.

[00147] A Figura 2 é um gráfico da viscosidade complexa vs. módulo complexo dos exemplos da invenção e referência comercial FS1560.

[00148] A Figura 3 é um gráfico de extrusão de filmes - fusão de pressão versus temperatura de fusão.

[00149] A Figura 4 mostra a velocidade inicial máxima para as classes da invenção versos exemplos comparativos.

TESTES ANALÍTICOS

Taxa de fluxo de fusão

[00150] A taxa de fluxo de fusão (MRF) é determinada de acordo com ISO 1133 e é indicada em g/10 min. A MRF é uma indicação da viscosidade de fusão do polímero. A MRF é determinada a 190 °C para PE. A carga em que a taxa de fluxo de fusão é determinada é geralmente indicada como um subscrito, por exemplo, MRF₂ é medida sob 2,16 kg de carga (condição D), MRF₅ é medida sob carga de 5 kg (condição T) ou MRF₂₁ é medida sob a carga de 21,6 kg (condição L).

[00151] A quantidade de FRR (razão da taxa de fluxo) é uma indicação da distribuição de peso molecular e indica a razão de taxas de fluxo a diferentes cargas. Assim, FRR_{21/2} indica o valor de MRF₂₁/MRF₂.

Densidade

[00152] A densidade do polímero foi medida de acordo com ISO 1183/1872-2B.

[00153] Para os fins da presente invenção, a densidade da mistura pode ser calculada a partir das densidades dos componentes de acordo com:

$$\rho_b = \sum_i w_i \cdot \rho_i$$

[00154] onde ρ_b é a densidade da mistura,

[00155] w_i é a fração em peso do componente "i" na mistura e

[00156] ρ_i é a densidade do componente "i".

Peso molecular

[00157] M_w , M_n e MWD são medidos por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), de acordo com o método seguinte:

[00158] O peso molecular médio em peso M_w e a distribuição de peso molecular (MWD = M_w/M_n em que M_n é o peso molecular médio em número e M_w é o peso molecular médio em peso) são medidos de acordo com ISO 16014-4:2003 e ASTM D 6474-99. Um instrumento

Waters GPCV2000, equipado com um detector de índice de refração e viscosímetro em linha foi utilizado com colunas de gel 2 x GMHXL-HT e 1x G7000HXL-HT TSK a partir de Tosoh Bioscience e 1,2,4-triclorobenzeno (TCB, estabilizado com 250 mg/L 2,6-Di-terc-butil-4-metil-fenol) como solvente a 140 °C e a uma taxa de fluxo constante de 1 mL/min. 209,5 µL de solução da amostra foram injetados por análise. O conjunto de coluna foi calibrado usando calibração universal (de acordo com a norma ISO 16014-2:2003) com, pelo menos, 15 poliestireno (PS) de MWD estreitos padrões no intervalo de 1 kg/mol a 12.000 kg/mol. Constantes de Mark Houwink foram utilizadas como fornecido na norma ASTM D 6474-99. Todas as amostras foram preparadas por dissolução de 0,5-4,0 mg de polímero em 4 mL (a 140 °C) de TCB estabilizado (mesmo que a fase móvel) e mantendo por no máx. 3 horas a uma temperatura máxima de 160 °C com agitação suave contínua antes da amostragem no aparelho de GPC.

[00159] Como é conhecido na técnica, o peso molecular médio em peso de uma mistura pode ser calculado, se os pesos moleculares dos seus componentes forem conhecidos de acordo com:

$$Mw_b = \sum_i w_i \cdot Mw_i$$

[00160] onde Mw_b é o peso molecular médio em peso da mistura,

[00161] w_i é a fração em peso do componente "i" na mistura e

[00162] Mw_i é o peso molecular médio em peso do componente "i".

[00163] O peso molecular médio em número pode ser calculado utilizando a regra de mistura bem conhecida:

$$\frac{1}{Mn_b} = \sum_i \frac{w_i}{Mn_i}$$

[00164] onde Mn_b é o peso molecular médio em peso da mistura,

[00165] w_i é a fração em peso do componente "i" na mistura e

[00166] Mn_i é o peso molecular médio em peso do componente "i".

Reologia

[00167] Os parâmetros reológicos tais como o Índice de pseudoplasticidade SHI e a viscosidade são determinados utilizando um reômetro, preferivelmente um Anton Paar Physica MCR 501 reômetro em amostras moldadas por compressão sob uma atmosfera de nitrogênio a 190 °C, utilizando placas de 25 mm de diâmetro e placas e geometria da placa com 1,3 mm de abertura de acordo com a norma ASTM 1440-95. As experiências de corte oscilatório foram realizadas dentro do intervalo de viscosidade linear de tensão a frequências de 0,05 a 300 rad/s (ISO 6721-1). Cinco pontos de medição por década foram feitas. O método é descrito em detalhe em WO 00/22040.

[00168] Os valores de módulo de armazenamento (G'), do módulo de perda (G''), módulo complexo (G^*) e a viscosidade complexa (η^*) foram obtidos como uma função da frequência (ω). η_{100} é utilizada como abreviatura para a viscosidade complexa à frequência de 100 rad/s.

[00169] Primeiro momento do espectro de relaxamento - λ_1

[00170] A determinação do espectro do tempo de relaxamento discreto a partir dos dados do módulo de armazenamento e de perda (G' , $G''(\omega)$) foi feita através da utilização de IRIS Hub Rheo 2008. Os dados viscoelásticos lineares (G' , $G''(\omega)$) foram obtidos por medições de varredura de frequência realizadas a 190 °C, em uma Anton Paar MCR 501 acoplada com placas paralelas de 25 mm, aplicando uma abertura de 1,3 mm e uma tensão dentro do regime viscoelástico linear. Os princípios de cálculo de base utilizados para a determinação do espectro de relaxamento discreto são descritos em outro local [1].

[00171] IRIS RheoHub 2008 expressa o espectro de tempo de relaxamento como uma soma de modos N Maxwell

$$\overset{\circ}{G}(t) = G_e \cdot \sum_1^N g_i \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_i}}$$

[00172] em que g_i e λ_i são parâmetros do material e G_e é o módulo de equilíbrio.

[00173] A escolha para o número máximo de modos, N, utilizado para a determinação do espectro de relaxamento discreto, foi feita usando a opção "ótima" de IRIS RheoHub 2008. O módulo de equilíbrio G_e foi fixado em zero.

[00174] O chamado primeiro momento do espectro de relaxamento λ_1 pode ser descrito de acordo com a referência [2] como:

$$\lambda_1 = \frac{\eta_0}{G_N^0} [\text{s}]$$

[00175] em que, η_0 são valores de G_N^0 retirados da tabela "Constantes reológicas" recuperados por IRIS RheoHub 2008, após o cálculo do espectro de relaxamento, usando o procedimento descrito acima.

REFERÊNCIAS:

1. Baumgärtel M, Winter HH, "Determination of the discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data", Rheol Acta 28:511519 (1989).

2. Structure and Rheology of Molten Polymers, John Dealy & Ronald G. Larson, Hanser 2006, pp 119.

[00176] O Índice de pseudoplasticidade (SHI), que se correlaciona com MWD e é independente do Mw, foi calculado de acordo com Heino ("Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11th (1992), 1, 360-362, e "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995).

[00177] O valor de SHI é obtido através do cálculo das viscosidades complexas em valores dados de módulo complexo e o cálculo da

razão entre as duas viscosidades. Por exemplo, utilizando os valores do módulo complexo de 2,7 kPa e 210 kPa, então $\eta_{2,7\text{kPa}}^*$ e $\eta_{210\text{kPa}}^*$ são obtidos com um valor constante de módulo complexo de 2,7 kPa e 210 kPa, respectivamente. O índice de pseudoplasticidade $SHI_{2,7/210}$ é, então, definido como a razão das duas viscosidades $\eta_{2,7}^*$ e η_{210}^* , isto é, $\eta_{2,7}/\eta_{210}$.

[00178] Nem sempre é prático medir a viscosidade complexa em um valor baixo da frequência diretamente. O valor pode ser extrapolado, realizando as medições até a frequência de 0,126 rad/s, desenhando o gráfico de viscosidade complexa versus frequência em escala logarítmica, desenhando uma linha de melhor ajuste através dos cinco pontos correspondentes aos menores valores de frequência e lendo o valor de viscosidade a partir desta linha.

Teste de Rheotens para Fmax (força máxima)

[00179] O comportamento de endurecimento de tensão é determinado pelo método descrito no artigo "Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts", M. H. Wagner, Polymer Engineering and Science, Vol. 36, pgs 925 a 935. O conteúdo do documento é incluído por referência. O comportamento de endurecimento de tensão dos polímeros é analisado por meio de aparelhos Rheotens (produto de Göttfert, Siemensstr.2, 74711 Buchen, Alemanha), no qual um fio de fusão é alongado pelo estiramento, com uma aceleração definida. A medida de tensão de fusão (haul-off) da força F na dependência da velocidade de estiramento é registrada. O procedimento de teste é realizado em uma sala climatizada padrão com temperatura ambiente controlada de 23 °C e 30 bar. O aparelho Rheotens (1) é combinado com uma extrusora/bomba de fusão (3) para uma alimentação contínua do fio de fusão (2). A temperatura de extrusão é de 200 °C; uma matriz capilar com um diâmetro de 2 mm e um comprimento de 6 mm é utilizada. O comprimento de força entre a matriz capilar e as rodas de Rheotens é de

80 mm. No início da experiência, a velocidade inicial das rodas de Rheotens foi ajustada para a velocidade do fio de polímero extrudado (força de tensão zero): Em seguida, a experiência foi iniciada com o aumento lento da velocidade inicial das rodas de Rheotens até a ruptura do filamento de polímero. A aceleração das rodas foi suficientemente pequena de modo que a força de tensão fosse medida em condições quase estacionárias. A aceleração do estiramento do fio de fusão (2) é de 120 mm/s². O Rheotens foi operado em combinação com o programa de PC EXTENS. Este é um programa de aquisição de dados em tempo real, que exibe e armazena os dados medidos de força de tensão e a velocidade de estiramento.

Conteúdo do comonômero (RMN):

[00180] O conteúdo do comonômero foi determinado usando ¹³C - RMN. Os espectros de ¹³C-RMN foram registrados em um espectrômetro Bruker de 400 MHz a 130 °C a partir de amostras dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno/benzeno-d₆ (90/10 w/w).

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

[00181] A temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de cristalização (T_{cr}) foram medidas com calorímetro diferencial de varredura (DSC) Mettler TA820 em amostras de $3 \pm 0,5$ mg. Ambas as curvas de cristalização e fusão foram obtidas durante varreduras de arrefecimento / aquecimento 10 °C/min entre -10 e - 200 °C. Temperaturas de fusão e de cristalização foram tomadas como os picos endotérmicos e exotérmicos, respectivamente.

TAXA DE TRANSMISSÃO DE VAPOR DE ÁGUA DO FILME (WVTR):

Método 1 (para grandes valores de WVTR):

[00182] A taxa de transmissão de vapor de água foi medida usando o sistema de análise de permeabilidade ao vapor de água Permatran - W 100K, comercialmente disponível a partir da Modern Controls, Inc. (MOCON).

Opacidade ASTM D1003

[00183] A opacidade como medida para a aparência óptica foi determinada de acordo com a norma ASTM D 1003-92 (opacidade), em amostra de filme extrudado com uma espessura de 40 µm.

Brilho ASTM D2457

[00184] O brilho foi determinado em amostras de filme extrudado com uma espessura de 40 µm de acordo com a norma ISO 2813 (ASTM D2457) a um ângulo de 20°

Clareza / transparência

[00185] A transparência e a clareza foram determinadas de acordo com a norma ASTM D1003-00 em filmes extrudados com uma espessura de 40 µm produzido em uma linha de filme extrudado de monocamada com uma temperatura de fusão de 225 °C.

RESISTÊNCIA À RUPTURA (DETERMINADO COMO RUPTURA ELMENDORF (N)).

[00186] A resistência à ruptura é medida usando o método ISO 6383/2. A força necessária para propagar a ruptura através da amostra de filme é medida usando um dispositivo de pêndulo. O pêndulo oscila sob gravidade através de um arco, rompendo a amostra a partir da fenda de pré-corte. A amostra é fixada de um lado pelo pêndulo e do outro lado por um grampo estacionário. A resistência à ruptura é a força necessária para romper a amostra.

MÓDULO DE TENSÃO

[00187] O módulo de tensão (0,05-0,25%) é medido de acordo com a norma ISO 527-3 em amostras de filmes preparadas tal como descrito sob a preparação da amostra de filme e nas tabelas com espessura do filme como determinado para cada teste nas Tabelas 1 e 2 abaixo, a uma velocidade do cabeçote transversal de 1 mm / min.

[00188] A velocidade do teste foi modificada depois de uma deformação de 0,25%.

[00189] Amostra tipo 2 acc. ISO 527-3: listras com uma largura de 15 mm e comprimento: 200 mm.

EXEMPLO 1: PREPARAÇÃO DO COMPLEXO:

[00190] 87 kg de tolueno foram adicionados ao reator. Em seguida, 45,5 kg de Bomag A em heptano foram também adicionados no reator. 161 kg 99,8% de 2-etil-1-hexanol foram então introduzidos ao reator a uma taxa de fluxo de 24-40 kg/h. A proporção molar entre BOMAG-A e 2-etil-1-hexanol era de 1:1,83.

Preparação do componente catalisador sólido:

[00191] 275 kg de sílica (ES747JR de Crossfield, tendo um tamanho médio de partícula de 20 microns) ativada a 600 °C em nitrogênio foi carregada em um reator de preparação do catalisador. Em seguida, 411 kg de EADC a 20% (2,0 mmol/g de sílica) diluído em 555 litros de pentano foram adicionados ao reator, à temperatura ambiente durante uma hora. A temperatura foi então aumentada para 35 °C enquanto se agitava a sílica tratada durante uma hora. A sílica foi secada a 50 °C durante 8,5 horas. Em seguida, 655 kg do complexo preparado como descrito acima (2 mmol Mg/g de sílica) foram adicionados a 23 °C durante 10 minutos. 86 kg de pentano foram adicionados ao reator a 22 °C durante 10 minutos. A suspensão foi agitada durante 8 horas a 50 °C. Finalmente, 52 kg de TiCl_4 foram adicionados durante 0,5 horas a 45 °C. A suspensão foi agitada a 40 °C por cinco horas. O catalisador foi, em seguida, secado por purga com nitrogênio.

Polimerização Exemplo 1

[00192] Polímeros de filme de HDPE foram preparados com o catalisador descrito acima. Lotes de filme de HDPE trimodal foram produzidos em um transportador do reator composto por pré-polimerizador, circuito fechado, GPR1 e GPR2, e o alvo de referência bimodal foi produzido sem GPR2. As condições operacionais estão resumidas abaixo.

[00193] A pré-polimerização foi de operação convencional do sistema de alimentação de suspensão com o catalisador seco e fornece cerca de 2% em peso do polímero total.

[00194] O reator de circuito fechado proporciona um homopolímero de etileno com um alvo MRF_2 de 350 a 400 g/10 min. O ajuste da MRF foi feito através da adição de hidrogênio, como é conhecido. Este componente é tipicamente 43 a 53% em peso do polímero.

[00195] O GPR1 proporciona um componente de copolímero HMW alto com C_4 como um comonômero. Ele fornece em torno de 35 a 45% do polímero total.

[00196] O GPR2 é o copolímero de UHMW (C_4 como um comonômero), e é produzido na ausência de hidrogênio. Ele fornece cerca de 5 a 15% em peso do polímero.

[00197] As condições de processo e as propriedades finais do polímero estão resumidas na Tabela 1.

TABELA 1

Lote		CE1	E1	E2	E3
alvo		Bimodal	Trimodal	Trimodal	Trimodal
A1 - PREPOLI					
divisão	peso-%	2,7	2,3	2,3	2,5
A2 – circuito fechado					
divisão	peso-%	53,0	46,5	42,6	47,4
A2 MRF2	g/10min	350	402	359	367
A3 - GPR1					
divisão	peso-%	44,3	37,5	39,2	44,5
A3 MRF ₅	g/10min	0,8	0,7	4,8	4,3
A3 densidade	kg/m ³	955,6	956,1	956,3	955,9
B3 - GPR2					
divisão	peso-%		13,7	15,9	5,5
PROPRIEDADES FINAIS					
	pelotas				
MRF5 Final	g/10min	0,7	0,1	0,8	0,7
MRF21 Final	g/10min	21,0	3,7	18,0	17,0
FRR21/5		30,4	30,8	23,7	24,3
Densidade final	kg/m ³	957,4	954,4	955,7	954,7

PROPRIEDADES DO POLÍMERO:

[00198] Os resultados da caracterização dos lotes avaliados e um grau de referência comercial FS1560 (= CE2) encontram-se resumidos na Tabela 2.

TABELA 2

		CE1	E1	E2	E3	CE2
		Bimodal	Trimodal	Trimodal	Trimodal	Bimodal
Densidade	kg/m ³	957	954	956	955	956
MRF2	g/10 min	0,16	0,02	0,16	0,12	0,06
MRF5	g/10 min	0,69	0,12	0,76	0,7	0,3
MRF21	g/10 min	21	3,7	18	17	6
FRR 21/5		30,4	30,8	23,7	24,3	20
FRR 5/2		4,3	6,0	4,8	5,8	5,0
FRR 21/2		131	185	113	142	100
M_n	kg/mol	8	8	9	8	6
M_w	kg/mol	141	196	175	174	238
MWD		17,4	25,1	18,8	21	40,4
T_m	°C	132	134	131,8	131,4	132,5
Eta (0,05 rad/s)		63000	235000	80000	88000	
Eta (300 rad/s)		860	1380	870	900	
SHI (5/300)		88	112	112	119	
tan-delta (0,05 rad/s)		2,36	1,37	1,38	1,36	
tan-delta (300 rad/s)		0,46	0,34	0,53	0,52	
F_{max} (rheotens)	cN	24,6	46,2	23,3	26,6	
λ_I	S	0,28	1,39	0,591	0,634	
F_{max}/λ_I	cN/s	87,9	33,2	39,4	42,0	

[00199] A razão F_{max}/λ_I é ilustrada na Figura 1. A relação entre a viscosidade complexa versus o módulo complexo é mostrada na Figura 2. A Figura 1 mostra uma grande diferença entre os lotes bimodais e trimodais em termos de proporção F_{max}/λ_I .

PROCESSAMENTO DE FILMES

[00200] Todas as resinas foram extrudidas em filme de espessura de 40 µm em uma BUR de 1:4 em uma linha W&H 70. O processamento dos lotes avaliados está resumido na Tabela 3. A Figura 3 ilustra a temperatura de fusão e a pressão do cabeçote durante a extrusão do filme e a Figura 4 mostra a velocidade inicial máxima. Se CE1 (bimodal) for comparado com lotes trimodais semelhantes (E2 e E3), a temperatura de fusão diminuiu ligeiramente e a pressão de fusão foi medida para os lotes trimodais indicando melhor processabilidade. A Figura 4 mostra uma melhora significativa na velocidade inicial máxima de lotes trimodais em comparação com referências bimodais (CE1 e CE2, FS1560). Estes resultados confirmam uma melhor processabilidade de lotes trimodais em comparação com os seus homólogos bimodais.

TABELA 3

		CE1	E1	E2	E3	CE2
		Bimodal	Trimodal	Trimodal	Trimodal	Bimodal
Velocidade inicial máxima	m/min	40	55	55	50	25
Espessura do filme na velocidade inicial máxima sp.	µm	18-20	20	20	-	30
Pressão a 80 kg/h	bar	250	390	235	245	326
Temperatura a 80 kg/h	°C	227	234	225	226	231
Max output	kg/h	120	-*	120	120	120
Pressão em saída máxima	bar	294	-	278	231	370
Temperatura	°C	225	-	226	226	233

		CE1	E1	E2	E3	CE2
a em saída máxima						

*Pressão muito alta para teste de saída máxima

PROPRIEDADES DO FILME

[00201] As propriedades do filme medidas estão resumidas na Tabela 4. Como pode observar, as propriedades do filme semelhantes para os lotes bimodais e trimodais foram medidas.

TABELA 4. PROPRIEDADES DO FILME

		CE1	E2	E3	CE2
		Bimodal	Trimodal	Trimodal	Bimodal
Resistência à ruptura Elmendorf MD	N/mm	4,65	4,02	4,91	5,24
Resistência à ruptura Elmendorf TD	N/mm	355	429	397	367
Brilho dentro 20°	%	1,4	1,7	2	1,5
Brilho fora 20°	%	1,3	1,6	1,8	1,5
Transparência	%	94,8	94,5	94,2	94,4
Opacidade	%	87,5	82,2	80	87,9
Clareza	%	8,3	10,7	11,7	7,5
WVTR	g/m ² /24h	1,14	1,14	1,24	1,34

[00202] Este trabalho demonstra que o design do polímero trimodal resulta na razão baixa F_{max}/λ_1 , que é consequentemente refletida como comportamento de extrusão melhorada do filme em comparação com o design similar do polímero bimodal. Especialmente, a velocidade inicial durante a extrusão do filme foi positivamente afetada. A processabilidade melhorada foi alcançada sem efeito negativo nas propriedades finais do filme.

REIVINDICAÇÕES

1. Copolímero de etileno multimodal, caracterizado pelo fato de que apresenta uma densidade de pelo menos 940 kg/m^3 com uma MRF_{21} no intervalo de 1 a 30 g/10 min, um MFR_5 no intervalo de 0,6 a 2 g/10 min e uma razão F_{max}/λ_I de menos de 60 cN/s;

em que o referido copolímero de etileno compreende, pelo menos, três componentes

(I) um etileno e, opcionalmente, pelo menos um componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno;

(II) um etileno e, opcionalmente, pelo menos um segundo componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno; e

(III) um etileno e, pelo menos um terceiro componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 3 a 20% em peso do referido copolímero de etileno;

em que o peso molecular (M_w) do componente (I) é mais baixo do que o do componente (II) e o peso molecular (M_w) do componente (II) é mais baixo do que o do componente (III).

2. Copolímero de etileno multimodal de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que apresenta uma densidade de pelo menos 940 kg/m^3 com uma MRF_{21} no intervalo de 1 a 30 g/10 min, MFR_5 na faixa de 0,6 a 2 g/10min e uma razão F_{max}/λ_I de menos de 60 cN/s ;

em que o referido copolímero de etileno compreende, pelo menos, três componentes

(I) um etileno e, opcionalmente, pelo menos um componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno;

(II) um etileno e, opcionalmente, pelo menos um segundo

componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno; e

(III) um etileno e, pelo menos um terceiro componente de comonômero de alfa-olefina C3-20 constituindo 3 a 20% em peso do referido copolímero de etileno;

em que a MRF_2 do componente (I) é maior do que a do componente (II) e em que a MRF_2 do componente (II) é maior do que a do componente (III).

3. Copolímero de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de ter (I) um componente de homopolímero, (II) um componente de copolímero e (III) um componente de copolímero.

4. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de ter um M_w/M_n de 10-30.

5. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que os componentes (I) a (III) são misturados *in situ*.

6. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de ter uma densidade de 954 a 965 kg/m³.

7. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de ser preparado utilizando um catalisador Ziegler Natta.

8. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado por ter um $SHI_{5/300}$ de 100 a 150.

9. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de ter uma razão F_{max}/λ_I de menos de 50.

10. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de o componente (III)

formar menos de 10% em peso do polímero.

11. Copolímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a MRF_5 do componente (I) ser maior do que a do componente (II) e em que a MRF_5 do componente (II) ser mais elevada do que a do componente (III); e/ou em que a MRF_{21} do componente (I) ser mais elevada do que a do componente (II) e em que a MRF_{21} do componente (II) ser mais elevada do que a do componente (III).

12. Copolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que é trimodal.

13. Processo para a preparação de um copolímero de etileno multimodal, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de compreender:

(I) a polimerização de etileno e, opcionalmente, pelo menos um comonômero de alfa-olefina C3-20, em uma primeira fase, na presença de um catalisador de modo a formar um primeiro componente constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno;

(II) a polimerização de etileno e, opcionalmente, pelo menos um comonômero de alfa-olefina C3-20, em uma segunda fase, na presença do mesmo catalisador de modo a formar um segundo componente constituindo 30 a 60% em peso do referido copolímero de etileno; e

(III) a polimerização de etileno e pelo menos um comonômero de alfa-olefina C3-20, em uma terceira fase, na presença do mesmo catalisador de modo a formar um terceiro componente constituindo 3 a 20% em peso do referido copolímero de etileno; e

em que o referido copolímero de etileno multimodal tem uma densidade de pelo menos 940 kg/m^3 , uma MRF_{21} no intervalo de 1 a 30 g/10 min, um MFR_5 na faixa de 0,6 a 2 g/10min e uma razão

F_{\max}/λ_I de menos de 60 cN/s.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o peso molecular (Mw) do componente (I) é mais baixo do que o do componente (II); e o peso molecular (Mw) do componente (II) é mais baixo do que o do componente (III); ou

em que o MFR_2 do componente (I) é maior do que o do componente (II) e em que o MFR_2 do componente (II) é maior do que o do componente (III).

15. Filme ou fibra, caracterizado pelo fato de que compreende um copolímero de etileno multimodal, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

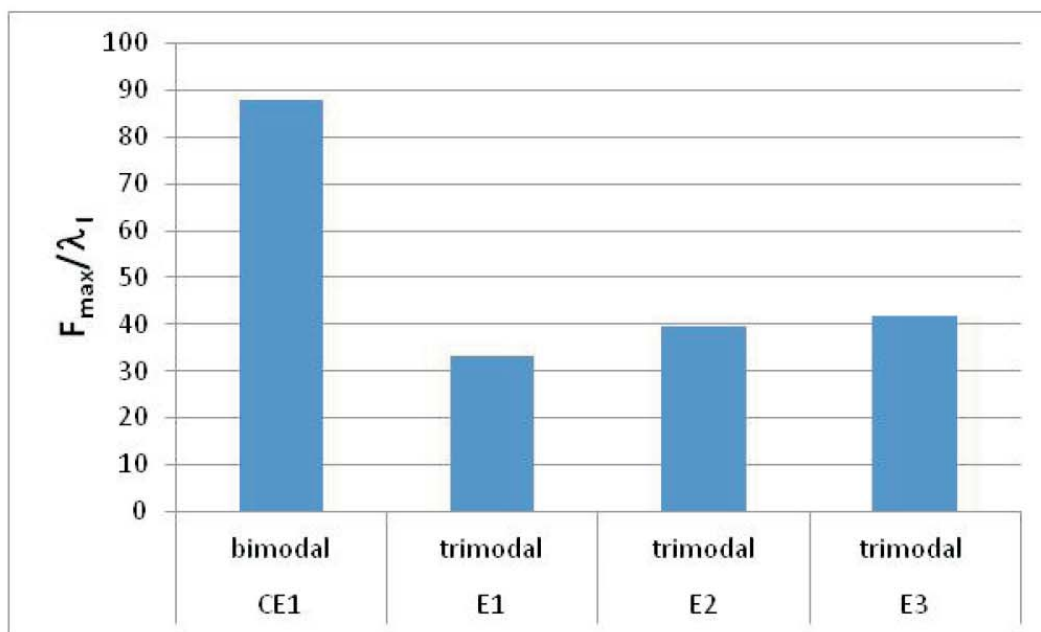


Figura 1. Razão F_{\max}/λ_l de diferentes exemplos

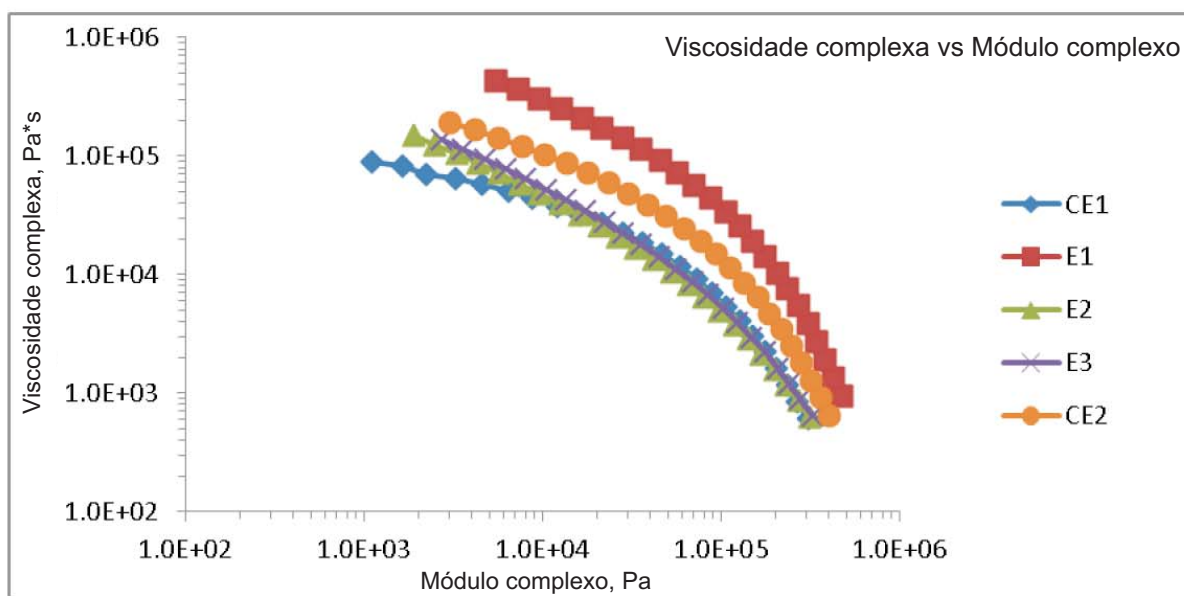


Figura 2. Viscosidade complexa vs. Módulo complexo dos exemplos e referência comercial FS1560

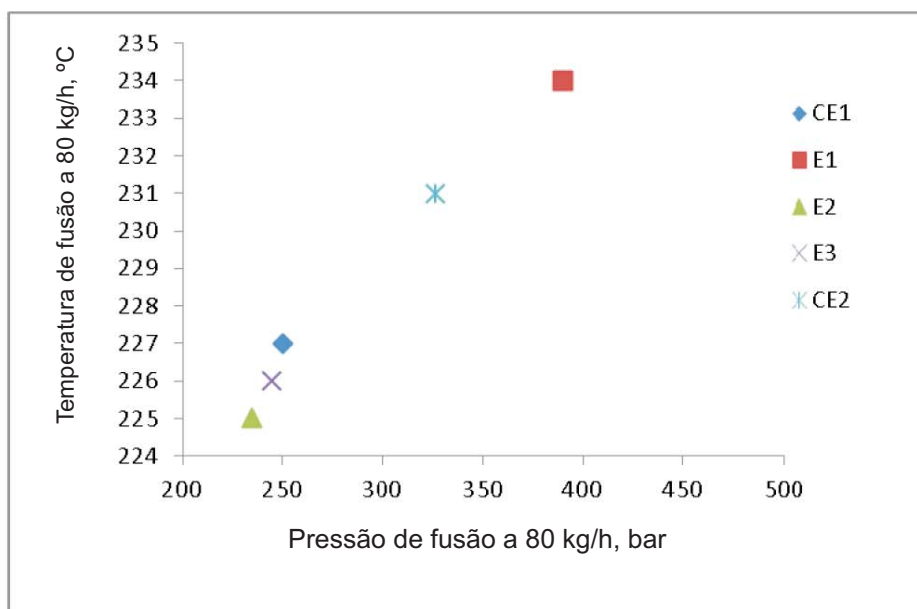


Figura 3. Extrusão do filme – pressão de fusão vs. Temperatura de fusão

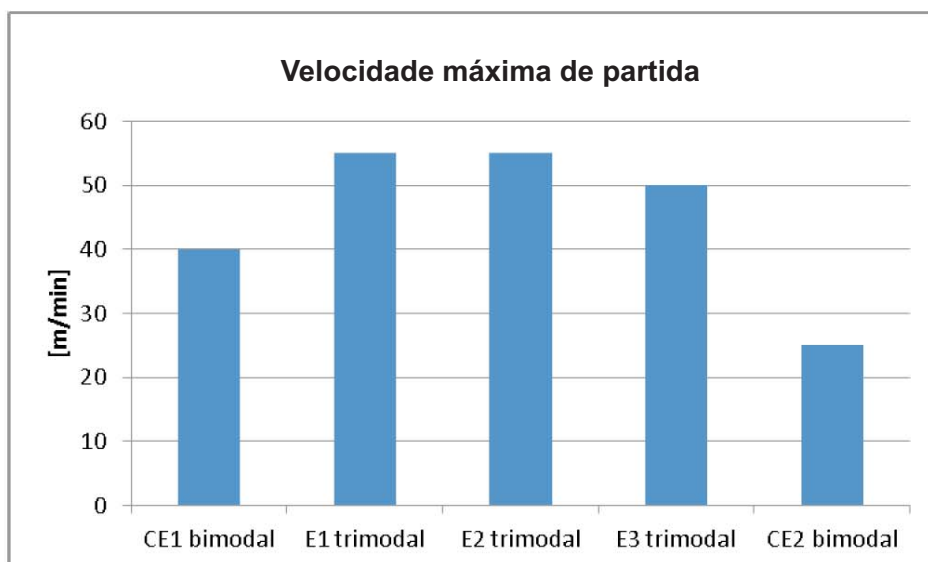


Figura 4. Velocidade máxima de partida