



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

(21) **PI0611331-1 A2**

(22) Data de Depósito: 08/05/2006
(43) Data da Publicação: 31/08/2010
(RPI 2069)



(51) *Int.Cl.:*
C08L 23/04
C08K 3/00

(54) Título: **TUBOS DE POLIETILENO**

(30) Prioridade Unionista: 02/06/2005 US 11/143,039

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

(72) Inventor(es): CLIFF R. MURE, HAN-TAI LIU

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006017537 de 08/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/132747 de 14/12/2006

(57) **Resumo:** TUBOS DE POLIETILENO. A presente invenção refere-se a uma composição de tubo compreendendo, em uma concretização, de 80 a 99% em peso de um polietileno de alta densidade por peso da composição e de 1 a 20% em peso de um material de enchimento por peso da composição; o polietileno tendo uma densidade de desde 0,940 a 0,980 g/cm³, e um I21 de desde 2 a 18 dg/min; caracterizada pelo fato de que a composição de tubo extruda a uma temperatura de fusão vantajosamente alta e a um "throughput" específico vantajosamente alto. Também provido é um método de formação de um tubo compreendendo uma concretização provendo uma composição de material de enchimento compreendendo de 5 a 50% em peso de um material de enchimento e de 95 a 50% em peso de um polietileno de baixa densidade e de 0 a 3% em peso de um ou mais estabilizadores; então combinando por fusão da composição de material de enchimento e um polietileno de alta densidade tendo uma densidade de desde 0,940 a 0,980 g/cm³, e um I21 de desde 2 a 18 dg/min a uma temperatura de queda alvo de desde 165°C a 185°C para formar uma composição de tubo, combinar por fusão de modo que composição de tubo compreende de 1 a 20% em peso do material de enchimento por peso da composição de tubo; e extrudar a composição de tubo para formar um tubo.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "TUBOS DE POLIETILENO".

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a tubos de polietileno, e mais particularmente, a composições de polietileno adequadas para produzir tubos de alta resistência com extrudabilidade aperfeiçoada, e a métodos de produção de tais tubos.

Antecedentes da Invenção

Tubos produzidos a partir de polietilenos de alta densidade são bem-conhecidos na técnica. Os tubos são formados por extrusão por fusão do polietileno combinado com um material de enchimento tal como negro-de-fumo, os tubos assim formados no estágio de fusão a um diâmetro interno e externo desejados e espessura de parede como determinada pela matriz que é usada para formar o tubo. Um problema com tal procedimento é que o tubo, antes do resfriamento, pode deformar e assim produzir tubos inferiores. Este problema pode ser parcialmente melhorado por diminuir a temperatura da extrusora, e assim diminuir a temperatura do extrudado. No entanto, isto pode causar um rendimento inferior, ou capacidade de produção específica, do extrudado e assim aumentar o custo da produção do tubo. Além disso, aumentando o rendimento enquanto diminuindo a temperatura da extrusora pode indesejavelmente aumentar a contrapressão na extrusora. Este problema tem ainda de ser levado em conta para resinas de polietileno usadas para produzir tubos.

Enquanto polietilenos de alta densidade foram recentemente descritos na patente U.S. n°. 6.878.454 que podem ser vantajosamente extrudados para produzir películas tendo contagens de baixo teor de gel, isto não resolve o problema de composições de extrusão adequadas para tubos, que incluem uma quantidade relativamente grande de material de enchimento que influenciam as propriedades de composição, bem como tendo outras propriedades distintas tal como a necessidade de alta resistência a propagação de craqueamento rápida.

O que é necessário é um polietileno de alta densidade que,

quando combinado com a quantidade desejada de material de enchimento, pode ser extrudado a uma temperatura de fusão desejavelmente baixa para prevenir deformação mas pode, ao mesmo tempo, ser extrudado a uma capacidade de produção suficientemente alta. Os inventores resolveram este problema com um polietileno de alta densidade aperfeiçoado tendo um equilíbrio aperfeiçoado de propriedades.

Sumário da Invenção

Um aspecto da presente invenção é para uma composição de tubo compreendendo, em uma concretização, de 80 a 99% em peso de um polietileno de alta densidade por peso da composição e de 1 a 20% em peso de um material de enchimento por peso da composição; o polietileno tendo uma densidade de desde 0,940 a 0,980 g/cm³, e um I₂₁ de desde 2 a 18 dg/min; caracterizado pelo fato de que a composição de tubo extruda a uma temperatura de fusão, T_m, que satisfaz a seguinte relação:

$$T_m \leq 230 - 3,3(I_{21})$$

em que a composição também extruda a uma capacidade de produção específica de desde mais do que 1,38 kg/hr/rpm para formar o tubo.

Em um outro aspecto, a presente invenção provê, em uma concretização, um método de formação de um tubo compreendendo:

(a) provisão de uma composição de material de enchimento compreendendo de 5 a 50% em peso de um material de enchimento e de 95 a 50% em peso de um polietileno de baixa densidade e de 0 a 3% em peso de um ou mais estabilizadores;

(b) combinação por fusão da composição de material de enchimento e um polietileno de alta densidade tendo uma densidade de desde 0,940 a 0,980 g/cm³, e um I₂₁ de desde 2 a 18 dg/min a uma temperatura de queda alvo de desde 165°C a 185°C para formar uma composição de tubo, combinação por fusão de modo que a composto de tubo compreenda de 1 a 20% em peso do material de enchimento por peso da composição de tubo; e

(c) extrusão da composição de tubo para formar o tubo.

Estes aspectos podem ser combinados com várias concretizações expostas aqui para descrever a(s) invenção(ões).

Descrição Detalhada da Invenção

Uma concretização preferida da invenção é descrita aqui, direcionada a uma composição de tubo tendo propriedades aperfeiçoadas quando extrudada em um tubo. Por "tubo", que quer se dizer um encanamento para tais substâncias mas, não limitadas a, líquidos, gases e sólidos escoáveis, tais como partículas, tal encanamento tendo quaisquer dimensões e forma adequadas para realizar tal finalidade, e outro, tal encanamento pode consistir essencialmente na composição de tubo da invenção, ou meramente compreendem tal composição de tubo como por uma ou mais camadas ou suas porções.

Em uma concretização, a composição de tubo compreende de 80 a 99% em peso de um polietileno de alta densidade por peso da composição e de 1 a 20% em peso de um material de enchimento por peso da composição; o polietileno tendo uma densidade de desde 0,940 a 0,980 g/cm³, e um I₂₁ de desde 2 a 18 dg/min (I₂₁, ASTM-D-1238-F, 190 °C/21,6 kg). A composição de tubo é caracterizada em sua capacidade para alta capacidade de produção a baixas temperaturas de fusão durante a extrusão da composição para formar um tubo. O tubo é assim caracterizado pelo fato de que a composição de tubo extruda a uma temperatura de fusão, T_m, que satisfaz a seguinte relação (1):

$$T_m \leq 230 - 3,3(I_{21}) \quad (1)$$

em que a composição também extruda a uma capacidade de produção específica de desde mais do que 1,38 kg/hr/rpm para formar o tubo sob as seguintes condições de extrusão: usando-se um parafuso de 60 mm tendo 30:1 de razão de L/D em uma extrusora de alimentação estriada, em que a "temperatura de fusão" é a temperatura da fusão de composição na extremidade a jusante da zona de mistura da extrusora usada na extrusão da composição de tubo, aquela temperatura medida ou por sonda de imersão ("sonda") ou sonda de infravermelho ("IV"). A equação acima é satisfeita por uso de uma sonda de imersão, ou se por sonda de infravermelho, por uso da equação $T_m \leq 228 - 3,3(I_{21})$. Outras condições de conjunto para a satisfação da equação (1) são como se segue na tabela 1.

Tabela 1. Condições de extrusão de teste para equação (1) e relação da capacidade de produção específica

Temps de Zona, °C:	
Zona de alimentação estriada	-
Zona 1	204
Zona 2	204
Zona 3	204
Zona 4	204
Matriz 1	204
Matriz 2	204
Matriz 3	204
Matriz 4	204
Matriz 5	204
Matriz 6	204
Matriz 7	204
Matriz 8	221
Matriz 9	221
Parafuso RPM	230-240
Velocidade de puxador cm/s (pés/min ->	3,54 – 3,04 (5-6)
Espessura de tubo, média (mm)	10-11

5 As temperaturas de "zona" na tabela 1 são temperaturas nominais, isto é, elas podem variar por +/- 3 graus como seriam entendidas por aqueles versados na técnica. A matriz é de preferência anular e é dimensionada de modo que o tubo extrudado a partir da mesma tenha uma espessura como indicada.

10 Em uma concretização mais preferida, a capacidade de produção específica varia de mais do que 1,40 kg/hr/rmp, e mais de preferência maior do que 1,42 kg/hr/rpm; e em uma outra concretização a capacidade de produção específica varia de 1,38 a 20 kg/hr/rpm, e com mais preferência de 1,38 a 10 kg/hr/rpm, e ainda mais preferência de 1,40 a 10 kg/hr/rpm, e ainda com mais preferência de 1,42 a 8 kg/hr/rpm, em que uma faixa de capacidade de produção específica desejável pode compreender qualquer limite inferior descrito aqui, ou qualquer combinação de qualquer limite inferior com qualquer limite superior descrito aqui.

20 Em uma outra concretização, a equação (1) é representada por $T_m \leq 235 - 3,3(I_{21})$, e em ainda uma outra concretização, a equação (1) é representada por $T_m \leq 230 - 3,2(I_{21})$, e em ainda uma outra concretização, a

equação (1) é representada por $T_m \leq 230 - 3,4(l_{21})$, e em ainda uma outra concretização, a equação (1) é representada por $T_m \leq 235 - 3,2(l_{21})$, e em ainda uma outra concretização, a equação (1) é representada por $T_m \leq 235 - 3,4(l_{21})$.

As condições descritas na tabela 1 refletem uma característica de caracterização das composições de tubo aqui e não destinam-se a ser limitante da invenção como por uma etapa de método per se, uma vez que as composições de tubo descritas aqui são úteis para a formação de qualquer tipo de tubo sob quaisquer numerosas condições de extrusão e usando-se qualquer extrusora adequada para a formação de tubos como é conhecido na técnica. Qualquer extrusora de tamanho adequada para a formação de extrusão da composição de tubo para a formação de um tubo pode ser usada, e uma concretização é usada uma estrutura de alimentação estriada ou de perfuração lisa é usada, e ou extrusoras de parafuso duplo ou de parafuso único são adequadas, uma razão de comprimento/diâmetro (L/D) que varia de 1:20 a 1:100 em uma concretização, de preferência que varia de 1:25 a 1:40, e o diâmetro do parafuso da extrusora tendo qualquer tamanho desejado, variando, por exemplo, de 30 mm a 500 mm, de preferência de 50 mm a 100 mm. Extrusoras adequadas para extrusão das composições de tubo descritas aqui são descritas ulteriormente, por exemplo, SCREW EXTRUSION, SCIENCE AND TECHNOLOGY (James L. White and Helmut Potente, eds., Hanser, 2003).

Em uma concretização, a composição de tubo é extrudada através de uma matriz de tubo anular tendo um diâmetro de desde 5 a 500 mm para formar o tubo, e de 6 a 400 mm em uma outra concretização, e de 8 a 200 mm em ainda uma outra concretização, e de 9 a 100 mm em ainda uma outra concretização. Em uma outra concretização, a composição é extrudada de modo que o tubo tem uma espessura de parede que varia de 3 a 30 mm, mais de preferência que varia de 4 a 20 mm, e ainda mais de preferência que varia de 5 a 18 mm, e com mais preferência que varia de 7 a 15 mm.

O "material de enchimento" pode ser qualquer material de enchimento adequado conhecido por aqueles na técnica incluindo mas não limitado a dióxido de titânio, carbetto de silício, sílica (e outros óxidos de sílica,

precipitados ou não), óxido de antimônio, carbonato de chumbo, branco de zinco, litopono, zircônio, corundum, espinélio, apatita, pó de Barytes, sulfato de bário, magnesita, negro-de-fumo, negro de acetileno, dolomita, carbonato de cálcio, talco e compostos de hidrotalcito dos íons Mg, Ca, ou Zn com Al, Cr ou Fe e CO_3 e/ou HPO_4 , hidratados ou não; pó de quartzo, carbonato de magnésio clorídrico, fibras de vidro, argilas, alumina, e outros carbonatos e óxidos de metal, hidróxidos de metal, cromo, retardantes de chama bromados e fosforosos, trióxido de antimônio, silicone, e suas combinações. Materiais de enchimento em geral, e negros-de-fumo em particular, são descritos na RUBBER TECHNOLOGY, 59-104 (Chapman & Hall 1995). A composição de tubo compreende de 1 a 10% em peso do material de enchimento por peso da composição de tubo em uma concretização mais preferível, e de 1,5 a 8% em peso do material de enchimento em uma concretização mais preferível, e de 1,5 a 6% em peso do material de enchimento em uma concretização ainda mais preferível, em que uma faixa desejável pode compreender qualquer combinação de qualquer limite superior com qualquer limite inferior descrito aqui. Em uma concretização preferida, o material de enchimento é um ou mais tipos de negro-de-fumo.

Um outro aspecto da invenção refere-se a um método de formação de um tubo compreendendo a provisão de uma composição de material de enchimento compreendendo de 5 a 50% em peso de um material de enchimento e de 95 a 50% em peso de um polietileno de baixa densidade e de 0 a 3% em peso de um ou mais estabilizadores; então a combinação por fusão da composição de material de enchimento e um polietileno de alta densidade tendo uma densidade de desde 0,940 a 0,980 g/cm^3 , e um I_{21} de desde 2 a 18 dg/min até uma temperatura de queda alvo de desde 165°C a 185°C para formar uma composição de tubo, combinação por fusão de modo que a composição de tubo compreenda de 1 a 20% em peso do material de enchimento por peso da composição de tubo; e então extrusão da composição de tubo para formar um tubo. Mais de preferência, a composição de material de enchimento compreende de 10 a 40% em peso de material de enchimento por peso da composição de material de enchimento, e mais de pre-

ferência de 20 a 40% em peso de material de enchimento por peso da composição de material de enchimento, em que o polietileno de baixa densidade linear é tornado proporcional com relação ao material de enchimento e estabilizador (se presente). O polietileno de baixa densidade pode ser qualquer polietileno adequado conhecido na técnica tendo uma densidade na faixa de
5 desde 0,87 a 0,93 g/cm³ em uma concretização preferida. Com a maior preferência, o polietileno de baixa densidade que é parte da composição de material de enchimento é um polietileno de baixa densidade linear.

A "temperatura de queda alvo" é alcançada por combinação por
10 fusão dos componentes para formar a composição de material de enchimento por tal meio que é comumente conhecido na técnica. Misturadores de tipo parafuso ou de batelada, tal como um Brabender ou Kobe podem ser usados. Mais de preferência, a temperatura de queda alvo é uma temperatura que varia de 167 a 182°C, e ainda mais de preferência é uma temperatura
15 que varia de 170 a 180°C.

"Estabilizadores" incluem tais substâncias conhecidas na técnica incluindo mas não limitadas à classe de compostos tais como fosfitos orgânicos, aminas impedidas, e antioxidantes fenólicos. Estes estabilizadores podem ser adicionados às composições de tubo por qualquer meio, mas de
20 preferência são adicionados como parte da composição de material de enchimento. Tais estabilizadores podem estar presentes nas composições de material de enchimento, se existentes, de 0,001 a 3% em peso em uma concretização, e mais de preferência de 0,01 a 2,5% em peso, e com maior preferência de 0,05 a 1,5% em peso. Exemplos não limitantes de fosfitos orgânicos que são adequados são tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito (IRGAFOS 168)
25 e di(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito (ULTRANOX 626). Exemplos não limitantes de aminas impedidas incluem poli[2-N,N'-di(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-hexanodiamina-4-(1-amino-1,1,3,3-tetrametilbutano)sintriazina] (CHIMASORB 944); sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) (TINUVIN 770). Exemplos não limitantes de antioxidantes fenólicos incluem pentaeritritil tetraquis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato (IRGANOX 1010);
30 1,3,5-Tri(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil-isocianurato) (IRGANOX 3114);

tris(nonilfenil)fosfito (TNPP); e Octadecil-3,5-Di-(terc)-butil-4-hidroxiidrocina-
mato (IRGANOX 1076); outros aditivos incluem aqueles tais como estearato
de zinco e oleato de zinco.

Os tubos assim formados e descritos aqui são adequados para
5 as aplicações como transporte de fluidos, sob pressão em uma concretiza-
ção, e podem ser enterrados sob o solo por qualquer meio adequado para o
transporte de tais fluidos. Para realizar tal finalidade, os tubos descritos aqui
podem possuir uma resistência a propagação de craqueamento rápido
(RCP) caracterizada por uma pressão crítica de mais do que 10 barras tes-
10 tadas pelo teste S-4 (ISO 13477) a 0°C. Além do mais, os tubos formados aqui
têm um grau de "PE-80" ou mais, de preferência um grau de "PE-100" ou mais,
como é conhecido na técnica para tubos de polietileno e descritos em, por e-
xemplo, PE100 Resins for Pipe Applications: Continuing the Development into
the 21st Century, in 4(12) TRENDS IN POLIMER SCIENCE 408-415 (1996).

15 O polietileno útil nas composições de tubo são de preferência
"polietilenos de alta densidade", significando que eles têm uma densidade
(Método de preparação de amostra ASTM D4703-03; método de teste de
densidade, gradiente de coluna per ASTM D1505-03) de desde 0,940 a
0,980 g/cm³, mais de preferência de 0,942 a 0,975 g/cm³, e ainda mais de
20 preferência de 0,943 a 0,970 g/cm³, e ainda com mais de preferência de
0,944 a 0,965 g/cm³, e com maior preferência de 0,945 a 0,960 g/cm³, em
que uma densidade desejável pode compreender qualquer combinação de
qualquer limite superior com qualquer limite inferior como descrito aqui.

O polietileno de alta densidade pode ser unimodal, multimodal
25 ou bimodal, e é de preferência multimodal ou bimodal, e com mais preferên-
cia é bimodal. Em uma concretização preferida, o polietileno de alta densi-
dade bimodal compreende pelo menos um componente de alto peso mole-
cular (HMW) e pelo menos um componente de baixo peso molecular (LMW).
O termo "bimodal," quando usado para descrever a composição de polietile-
30 no, significa "distribuição de peso molecular bimodal," termo esse que é en-
tendido como tendo a definição mais ampla de pessoas na técnica pertinente
que foi dado o termo, como refletido, nas publicações impressas e patentes

expedidas. Por exemplo, um polietileno simples que inclui poliolefinas com pelo menos uma alta distribuição de peso molecular indetectável e poliolefinas com pelo menos uma baixa distribuição de peso molecular indetectável é considerada ser uma poliolefina "bimodal", como aquele termo é usado aqui. Aqueles polímeros de alta e baixo peso molecular podem ser identificados por técnicas de deconvolução conhecidas na técnica para perceber os dois polímeros a partir de uma curva de GPC de rebaixo ou ampla dos polietilenos de alta densidade da invenção, e em uma outra concretização, a curva de GPC dos polietilenos pode exibir picos distintos com uma depressão. As composições de polietileno da invenção podem ser descritas por uma combinação de outras características.

Os polietilenos de alta densidade úteis aqui são de preferência copolímeros, e mais de preferência, copolímeros de etileno e de unidades derivadas de C₃ a C₁₀ α -olefina, mais de preferência copolímeros de unidades derivadas de 1-hexeno ou 1-butenos. Os polietilenos de alta densidade de preferência compreendem de 1 a 10% em peso unidades derivadas de comonômero por peso do copolímero, e ainda mais de preferência compreendem de 1,5 a 6% em peso de unidades derivadas de comonômero. O componente de LMW de preferência compreende de 0,1 a 2% em peso de unidades derivadas de comonômero por peso do componente de LMW, e ainda mais de preferência, de 0,2 a 1,5% em peso. O componente de HMW de preferência compreende de 0,5 a 8% em peso de unidades derivadas de comonômero por peso do componente de HMW, e ainda mais de preferência de 0,6 a 4% em peso de unidades derivadas de comonômero derivado.

De preferência, a quantidade ou "split" do componente de HMW varia de mais do que 50% em peso em relação à composição inteira, e varia entre 55 e 75% em peso em uma outra concretização.

Em uma concretização, o polietileno de alta densidade compreende pelo menos um componente de HMW, o componente de HMW tendo um índice de ramificação de cadeia curta que varia de 1,8 a 10. O "índice de ramificação" é a quantidade de ramificação de álcali por 1000 átomos de carbono das cadeias de polímero principais, e pode ser determinado por

cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) do polietileno de alta densidade, as frações então coletadas nos pesos moleculares diferentes, e seus espectros de ^1H RMN respectivos obtidos. A partir destes espectros, a quantidade de ramificação pode ser determinada. Em uma concretização mais preferível, o índice de ramificação de cadeia curta varia de 2 a 5.

De preferência, o polietileno de alta densidade compreende um componente de HMW tendo um peso molecular médio ponderal que varia de mais do que 60.000 Dáltons, e mais de preferência maior do que 70.000 Dáltons, e ainda mais de preferência maior do que 80.000 Dáltons, e em menos do que 1.000.000 Dáltons em uma concretização preferida, e menos do que 800.000 Dáltons em uma concretização mais preferida. Também, o polietileno de alta densidade de preferência compreende um componente de LMW tendo um peso molecular médio ponderal que varia de menos do que 60.000 Dáltons, e mais de preferência de menos do que 50.000 Dáltons, e ainda mais de preferência entre 5.000 e 40.000 Dáltons. Esses valores podem ser determinados por técnicas conhecidas na técnica, tal como cromatografia de permeação de gel, em que os componentes individuais podem ser percebidos e desconvoluídos, tais como descritos em mais detalhes aqui.

Em uma concretização preferida, o polietileno de alta densidade tem uma distribuição de peso molecular (um peso molecular médio ponderal para peso molecular médio numérico, M_w/M_n) que varia de 20 a 200, e mais de preferência de 30 a 100, e ainda mais de preferência de 35 a 80, em que uma faixa desejável pode compreender qualquer limite superior com qualquer limite inferior descrito aqui. A distribuição de peso molecular pode ser determinada por técnicas conhecidas na técnica tal como por cromatografia de permeação de gel (GPC). Por exemplo, MWD pode ser determinada por cromatografia de permeação de gel usando-se colunas de poliestireno reticuladas; seqüência de tamanho de poro: 1 coluna menor do que 1000 Å, 3 colunas de 5×10^7 Å mistas; solvente de 1,2,4-triclorobenzeno a 145°C com detecção de índice refrativo. Os dados de GPC podem ser desconvoluídos em componentes de baixo peso e alto peso molecular por uso de um "modelo de Wesslau", em que o termo β pode ser retido para o pico de baixo peso

molecular até um certo valor, de preferência 1,4, como descrito por E. Broyer & R.F. Abbott, Analysis of molecular weight distribution using multicomponent models, ACS SYMP. SER. (1982), 197 (COMPUT. APPL. POLIM. SCI.), 45-64.

5 Em uma concretização preferida, o I_{21} do polietileno de alta densidade varia de 2 a 16 dg/min, e mais de preferência de 3 a 14 dg/min, e ainda mais de preferência de 4 a 12 dg/min, e com maior preferência de 5 a 10 dg/min, em que uma faixa desejável pode compreender qualquer limite superior com qualquer limite inferior descrito aqui. Também, em uma outra concretização, o polietileno de alta densidade possui um valor de I_{21}/I_2 (I_2 , 10 2,16 kg, 190°C) que varia de 60 a 200, e mais de preferência que varia de 80 a 180, e ainda mais de preferência de 100 a 180.

O polietileno de alta densidade pode ser produzido por qualquer meio adequado, tal como uma pasta fluida, solução, processo de fase gasosa ou de alta pressão, e em uma concretização, é produzido por uma combinação de quaisquer dois ou mais (iguais ou diferentes) desses ou outros 15 processos conhecidos na técnica, tal como é conhecido como produzindo certos polietilenos em um processo de "estágio". Em uma concretização preferida, o polietileno de alta densidade é produzido em um reator simples, e mais de preferência, em um reator de leito fluidizado de fase gasosa contínuo simples. Tais reatores são bem-conhecidos na técnica e são descritos 20 em mais detalhes nas patentes U.S. nos US 5.352.749, 5.462.999 e WO 03/044061.

É bem-conhecido por usando catalisadores para produzir poliolefinas, e em particular, polietilenos. Os polietilenos de alta densidade descrito 25 aqui podem ser produzidos por combinação de um ou mais catalisadores e opcionalmente um ativador, de preferência uma composição de catalisador biometálico, com etileno e uma ou mais α -olefinas, C_3 a C_{10} α -olefinas em uma concretização, de preferência 1-buteno ou 1-hexeno, no reator e isolamento do polietileno de alta densidade.

30 Em uma concretização, a composição de catalisador biometálico compreende pelo menos um composto de metaloceno e pelo menos um composto de coordenação de Grupo 3 a Grupo 10 tais como descritos nas,

por exemplo, patentes U.S. nos. 6.274.684 e 6.656.868. Mais de preferência, complexos de coordenação adequados são ou coordenada dois, três ou quatro e incluem aqueles onde os átomos de coordenação incluem oxigênio, nitrogênio, fósforo, enxofre, ou uma sua combinação, e o átomo coordenado inclui um de titânio, zircônio, háfnium, ferro, níquel ou paládio. Mais de preferência, os compostos de coordenação e metalloceno são suportados com um ativador sobre um material de suporte e são injetados para dentro do(s) reator(es), de preferência como uma pasta fluida de hidrocarboneto, com um terceiro componente de catalisador opcional co-injetado para ajustar as propriedades do polietileno de alta densidade resultante a partir do mesmo. De preferência, o polietileno de alta densidade é produzida usando-se tal como composição de catalisador em um reator de fase gasosa simples.

Assim, as composições e os processos da presente invenção podem ser descritos alternativamente por qualquer uma das concretizações descritas aqui, ou uma combinação de qualquer uma das concretizações descritas aqui. Concretizações da invenção, enquanto não destinam-se a ser limitantes por, pode ser melhor entendido por referência aos seguintes exemplos.

EXEMPLOS

20 Polimerização e composição de catalisador para formar polietileno de alta densidade inventivo

Os exemplos de polietileno de alta densidade usados nos exemplos inventivos foram produzidos por combinação de comonômero de etileno e 1-hexeno e um reator de fase gasosa simples a desde 75 até 95°C com uma composição de catalisador compreendendo composição seca por atomização de difluoreto de (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil) zircônio, $\{[(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{C}_6\text{H}_2)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}\}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ e metalumoxano com um suporte de sílica (Ineos ES757). A razão molar de Zr oriundo do composto de coordenação de amida para Zr oriundo do metalloceno varia de 2,7 a 3,5. Difluoreto (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil) zircônio adicional foi adicionado ao reator separadamente para ajustar as quantidades relativas do componente de LMW, assim o "split" entre os componen-

tes de LMW e de HMW. Um "split" foi controlado tal que havia cerca de 55% em peso do HMW em relação à composição inteira, com base na análise de GPC.

O reator de leito fluidizado de fase gasosa simples usado tinha um diâmetro de 2,44 m (8 pés) e uma altura de leito (oriundo da placa de "fundo" do distribuidor para iniciar a seção expandida) de 11,58 m (38 pés). Durante cada experiência, o leito de reação de partículas de polietileno em desenvolvimento foi mantido em um estado fluidizado por um fluxo contínuo da alimentação de composição e gás de reciclo através da zona de reação. Como indicado nas tabelas, cada experiência de polimerização para os exemplos inventivos utilizaram uma temperatura de reator alvo ("Temperatura de Leito"), a saber, uma temperatura de reator de cerca de 75-95°C. Durante cada experiência, temperatura de reator foi mantida a um nível aproximadamente constante por ajuste para cima ou para baixo da temperatura do gás de reciclo para acomodar quaisquer mudanças na taxa de geração de aquecimento devido à polimerização. O leito fluidizado do reator foi formado de grânulos de polietileno. Durante cada experiência, as correntes de alimentação gasosa de etileno e hidrogênio foram introduzidas antes do leito de reator para dentro de uma linha gasosa de reciclagem. As injeções eram a jusante do compressor e trocador de calor de linha de reciclagem. Comonômero líquido foi introduzido antes do leito de reator. Os fluxos individuais de etileno, hidrogênio e comonômero foram controlados para manter condições de reator alvo, como identificados em cada exemplo. As concentrações de gases foram medidas por uma cromatografia on-line.

As propriedades dos polietilenos de alta densidade resultantes são descritos nas tabelas 2 e 3.

Condições de combinação de negro-de-fumo:

Experiência 1. Estas amostras foram combinadas e foram peletizadas em um misturador por batelada Banbury F270 equipado com uma extrusora de parafuso simples de 4,57 m (15 polegadas) e sistema de peletização subaquático. Rotores de misturador (tipo ST) foram realizados a 83,5 rpm. Tempo de mistura das amostras inventivas e comparativas com uma batelada master de negro-de-fumo foi ajustado para alcançar uma tem-

peratura de queda alvo de 170°C. As resinas foram estabilizadas com Irganox 1010 e Irgafos 168. Negro-de-fumo foi adicionado através de uma batelada master. A batelada master contendo 40% de negro-de-fumo e um LLDPE foi adicionado a 5,6% em peso que resulta em 2,25% em peso de negro-de-fumo na formulação.

5
10
15
Experiência 2. Estas amostras foram combinadas e foram peletizadas em um parafuso duplo de contra-rotação Kobe LCM-100 equipado com uma bomba de fusão e sistema de peletização subaquático. Taxa de produção na linha de combinação é de 249,25 kg/h (550 lb/h). A resina foi estabilizada com Irganox 1010 e Irgafos 168. Negro-de-fumo foi adicionado através de uma batelada master de um modo similar àquele na Experiência 1. A composição de batelada master era negro-de-fumo, 35% em peso, Irganox 1010, 0,2% em peso, and LLDPE, 64,8% em peso, cada por cento em peso é por peso da composição de batelada master inteira. A batelada master contendo 35% de negro-de-fumo foi adicionado a 6,5% em peso que resulta em 2,25% em peso de negro-de-fumo na formulação.

Condições de extrusão de tubo:

20
Experiência 1. A experiência de extrusão de tubo foi realizada em uma extrusora de barril estriada Cincinnati Milacron, modelo CMS-90-28-GP. O parafuso era um parafuso de tipo barreira de 90 mm. O topo da extrusora era um topo de tipo cesta Battenfeld. Tubo foi produzido para especificações de ISO para 315 mm SDR 11. Outros detalhes na tabela 3.

25
Experiência 2. A experiência de extrusão de tubo foi realizada em uma extrusora de barril estriada American Maplan, modelo SS-60-30. O parafuso era um parafuso de tipo barreira de 60 mm com 30:1 razão de L/D. O topo da extrusora era um topo de tipo cesta. Tubo foi produzido para especificações de ASTM para 0,10 m (4 polegadas) SDR 11. Outros detalhes são na tabela 2.

Descrição das resinas testadas:

30
Experiência 1. A formulação inventiva tem uma densidade natural de 0,948 g/cm³ (densidade negra 0,958 g/cm³) e alto índice de fusão de carga I₂₁ de 6,3. As amostras comparativas eram resinas de tubo bimodal

tendo uma densidade de cerca de 0,945-0,950 g/cm³ e um I₂₁ de desde cerca de 6 a 10 g/dm. Colunas 2 e 4, que correspondem a nominalmente as mesmas condições de rpm para o Exemplo inventivo e comparativo comercial, seriam comparadas. O rendimento específico para o Exemplo Inventivo na coluna 4 é 8,3% mais alta do que aquela para o Comparativo. A temperatura de fusão é mais baixa para a amostra de Exemplo Inventivo.

Experiência 2. A formulação negra inventiva tem uma densidade natural de 0,948 g/cm³ (densidade negra 0,958 g/cm³) e alto índice de fusão de carga I₂₁ de 6,3. DGDB-2480 é uma resina de tipo PE-80 ou ASTM 3408 unimodal com densidade de 0,944 e I₂₁ de 8. DGDA-2490 é uma resina bimodal com densidade de 0,949 e I₂₁ de 9. Os dados nas colunas 1-3 são mostrados para cada experiência de amostra no mesmo parafuso nominal rpm. A amostra inventiva é mostrada para exibir rendimento específico kg/h/rpm (lb/h/rpm) aumento de 4,2% e 6,2% em relação a DGDB-2480 e DGDA-2490, respectivamente. Temperaturas de fusão para todas as três resinas nesta condição de operação são comparáveis.

Tabela 2. Amostras da Experiência 1

Amostra N°.	1	2	3	4	
Resina	Comparativa, bimodal	Comparativa, bimodal	Inventiva	Inventiva	
Densidade (natural), g/cm ³			0,948	0,948	
I ₂₁ (natural), dg/min			6,3	6,3	
Temps. de zona (°C)					
Zona de alimentação	20	42	42	43	43
Zona 1	185	209	213	190	203
Zona 2	185	199	199	187	199
Zona 3	185	189	189	189	189
Zona 4	185	208	211	193	212
Adaptador	185	188	192	185	192
Matriz 1	185	187	185	187	184
Matriz 2	185	187	188	188	188
Matriz 3	185	197	200	190	191
Matriz 4	185	185	185	184	185
Matriz 5	-	-	-	-	-
Matriz 6	-	191	192	184	187
Matriz 7	-	30	39	46	45
Matriz 8	-	192	196	195	195

fusão (sonda) (°C)	226	211	188	193
Parafuso RPM	121,2	120,4	95,8	120,2
Motor Amps	253	292	284	289
Velocidade de puxador (m/min)	0,362	0,380	0,343	0,425
Torque,%	77,4	77,4	77,3	77,4
Taxa, kg/hr	566,0	594,6	518,9	642,9
rendimento específico kg/hr/rpm	4,67	4,94	5,42	5,35
ajuste de peso de tubo, kg/m	26,050	25,940	25,132	25,387

Tabela 3. Amostras da Experiência 2

Amostra N°.	1	2	3
Resina	1	2	3
	DGDB-2480	DGDA-2490	Inventiva
	Comparativa,	Comparativa,	Exemplo
	Unimodal	bimodal	
Densidade (natural), g/cm ³	0,944	0,949	0,948
l ₂₁ (natural), dg/min	8	9	6,3
Temps. de zona °C			
zona de alimentação estria- da	231	231	229
Zona 1	204	204	204
Zona 2	204	204	204
Zona 3	204	204	204
Zona 4	204	204	204
Matriz 1	204	204	204
Matriz 2	204	204	204
Matriz 3	204	204	204
Matriz 4	204	204	204
Matriz 5	204	204	204
Matriz 6	204	204	204
Matriz 7	204	204	204
Matriz 8	221	221	221
Matriz 9	221	220	218
fusão (sonda), °C	208	207	208
fusão (IV), °C	206	205	206
Press. de topo	1960	1900	2400
Parafuso RPM	234	235	234
Motor Amps (%)	64	60	63
Velocidade de puxador cm/s (pés/min)	2,69 (5,3)	2,54 (5,0)	2,69 (5,3)
Taxa (kg/h(lb/h))	319,71 (705)	315,18 (695)	333,32 (735)
rendimento específico (kg/hr/rpm)	1,37	1,34	1,42
Espessura, min, (mm)	10,5	10,4	10,6
Espessura, máx, (mm)	10,9	10,7	11,0

Experiência 2 foi realizada sob as condições de caracterização

inventivas como nas reivindicações da invenção. As extrusões na Experiência 1 mostram a utilidade da invenção e sua aplicabilidade a outras condições de extrusão: a capacidade de produção específica e temperatura de fusão na mesma velocidade de parafuso nominal foram aperfeiçoados para

5. o Exemplos Inventivo na Experiência 1 em comparação com a composição de tubo compreendendo o polietileno bimodal comercial.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de tubo compreendendo de 80 a 99% em peso de um polietileno de alta densidade por peso da composição e de 1 a 20% em peso de um material de enchimento por peso da composição; o polietileno tendo uma densidade de desde 0,940 a 0,980 g/cm³, e um I₂₁ de desde 2 a 18 dg/min; caracterizada pelo fato de que a composição de tubo extruda a uma temperatura de fusão, T_m, que satisfaz a seguinte relação:

$$T_m \leq 230 - 3,3(I_{21})$$

em que a composição também extruda a uma capacidade de produção específica de desde mais do que 1,38 kg/hr/rpm para formar o tubo.

2. Tubo de acordo com a reivindicação 1, tendo uma resistência a propagação de craqueamento rápida (RCP) caracterizada por uma pressão crítica de mais do que 10 barras testada pelo teste S-4 (ISO 13477) a 0°C.

3. Tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o polietileno compreende pelo menos um componente de alto peso molecular, o componente de alto peso molecular tendo um índice de ramificação de cadeia curta que varia de 1,8 a 10.

4. Tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que há um componente de alto peso molecular tendo um peso molecular médio ponderal que varia de mais do que 60.000 Dáltons.

5. Tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a densidade do polietileno varia de 0,943 a 0,970 g/cm³.

6. Tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o I₂₁ do polietileno varia de 4 a 16 dg/min.

7. Tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o polietileno tem uma distribuição de peso molecular que varia de 20 a 200.

8. Tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a composição é extrudada através de uma matriz de tubo tendo um diâmetro de desde 10 a 500 mm para formar o tubo.

9. Tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o "throughput" específico varia de 1,38 a 5 kg/hr/rpm.

10. Tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o tubo tem uma espessura de parede que varia de 5 a 30 mm.

11. Tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o material de enchimento é negro-de-fumo.

5 12. Tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o polietileno é produzido em um reator simples.

13. Tubo de acordo com a reivindicação 12, em que o reator é um reator de fase gasosa.

10 14. Tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, compreendendo a combinação de uma composição de catalisador bimetálico com etileno e uma ou mais α -olefinas no reator e isolamento do polietileno.

15 15. Tubo de acordo com a reivindicação 14, em que a composição de catalisador bimetálico compreende pelo menos um composto de metalloceno e pelo menos um composto de coordenação de Grupo 3 a Grupo 10.

16. Método de formação de um tubo compreendendo:

20 (a) provisão de uma composição de material de enchimento compreendendo de 5 a 50% em peso de um material de enchimento e de 95 a 50% em peso de um polietileno de baixa densidade e de 0 a 3% em peso de um ou mais estabilizadores;

25 (b) combinação por fusão da composição de material de enchimento e um polietileno de alta densidade tendo uma densidade de desde 0,940 a 0,980 g/cm³, e um I_{21} de desde 2 a 18 dg/min a uma temperatura de queda alvo de desde 165°C a 185°C para formar uma composição de tubo, combinação por fusão de modo que a composição de tubo compreenda de 1 a 20% em peso do material de enchimento por peso da composição de tubo; e

(c) extrusão da composição de tubo para formar o tubo.

30 17. Método de acordo com a reivindicação 16, em que a composição de tubo extruda a uma temperatura de fusão, T_m , que satisfaz a seguinte relação:

$$T_m \leq 230 - 3,3(I_{21})$$

em que a composição também extruda a um "throughput" específico de des-
de mais do que 1,38 kg/hr/rpm para formar o tubo.

18. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de
16 a 17, em que a composição de material de enchimento compreende de
5 10 a 40% em peso de material de enchimento por peso da composição de
material de enchimento.

19. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de
16 a 18, em que a composição de tubo compreende de 1,5 a 10% em peso
do material de enchimento por peso da composição de tubo.

10 20. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de
16 a 19, o polietileno compreende pelo menos um componente de alto peso
molecular, o componente de alto peso molecular tendo um índice de ramifi-
cação de cadeia curta que varia de 1,8 a 10.

15 21. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de
16 a 20, em que há um componente de alto peso molecular tendo um peso
molecular médio ponderal que varia de mais do que 60.000 Dáltons.

22. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de
16 a 21, em que a densidade do polietileno varia de 0,943 a 0,970 g/cm³.

20 23. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de
16 a 22, em que o I₂₁ do polietileno varia de 4 a 10 dg/min.

24. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de
16 a 23, em que o polietileno tem uma distribuição de peso molecular que
varia de 30 a 100.

25 25. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de
16 a 24, em que o material de enchimento é negro-de-fumo.

RESUMO

Patente de Invenção: **"TUBOS DE POLIETILENO"**.

A presente invenção refere-se a uma composição de tubo compreendendo, em uma concretização, de 80 a 99% em peso de um polietileno de alta densidade por peso da composição e de 1 a 20% em peso de um material de enchimento por peso da composição; o polietileno tendo uma densidade de desde 0,940 a 0,980 g/cm³, e um I₂₁ de desde 2 a 18 dg/min; caracterizada pelo fato de que a composição de tubo extruda a uma temperatura de fusão vantajosamente alta e a um "throughput" específico vantajosamente alto. Também provido é um método de formação de um tubo compreendendo uma concretização provendo uma composição de material de enchimento compreendendo de 5 a 50% em peso de um material de enchimento e de 95 a 50% em peso de um polietileno de baixa densidade e de 0 a 3% em peso de um ou mais estabilizadores; então combinando por fusão da composição de material de enchimento e um polietileno de alta densidade tendo uma densidade de desde 0,940 a 0,980 g/cm³, e um I₂₁ de desde 2 a 18 dg/min a uma temperatura de queda alvo de desde 165°C a 185°C para formar uma composição de tubo, combinar por fusão de modo que a composição de tubo compreende de 1 a 20% em peso do material de enchimento por peso da composição de tubo; e extrudar a composição de tubo para formar um tubo.

Novo quadro reivindicatório (total de 25 reivindicações), incorporando as emendas às reivindicações conforme Relatório de Exame Preliminar.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de tubo compreendendo um polietileno de alta densidade e um material de enchimento, a composição de material de enchimento compreendendo de 5 a 50 por cento em peso de um material de enchimento, de 95 a 50 por cento em peso de polietileno de baixa densidade, e de 0 a 3 por cento em peso de um ou mais estabilizadores, a composição de tubo compreendendo de 80 a 99% em peso de [[a]] polietileno de alta densidade em peso da composição e de 1 a 20% em peso de [[a]] de material de enchimento por peso da composição; o polietileno de alta densidade tendo uma densidade de 0,940 a 0,980 g/cm³, e um I₂₁ de desde 2 a 18 dg/min; caracterizada pelo fato de que a composição de tubo extruda a uma temperatura de fusão, T_m, que satisfaz a seguinte relação:

$$T_m \leq 230 - 3,3(I_{21})$$

em que a composição também extruda a uma capacidade de produção específica de desde mais do que 1,38 kg/hr/rpm para formar um tubo.

2. Composição de tubo de acordo com a reivindicação 1, em que o tubo tem uma resistência a propagação de craqueamento rápida (RCP) caracterizada por uma pressão crítica de mais do que 10 barras testada pelo teste S-4 (ISO 13477) a 0°C.

3. Composição de tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, o polietileno de alta densidade compreende pelo menos um componente de alto peso molecular, o componente de alto peso molecular tendo um índice de ramificação de cadeia curta que varia de 1,8 a 10.

4. Composição de tubo de acordo com a reivindicação 3, em que há um componente de alto peso molecular tendo um peso molecular médio ponderal que varia de mais do que 60.000 Dáltons.

5. Composição de tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a densidade do polietileno de alta densidade varia de 0,943 a 0,970 g/cm³.

6. Composição de tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o I₂₁ do polietileno de alta densidade varia de 4 a 16 dg/min.

7. Composição de tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o polietileno de alta densidade tem uma distribuição de peso molecular que varia de 20 a 200.

5 8. Composição de tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a composição é extrudada através de uma matriz de tubo tendo um diâmetro de desde 10 a 500 mm para formar o tubo.

9. Composição de tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a capacidade de produção específica varia 1,38 a 5 kg/hr/rpm.

10 10. Composição de tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o tubo tem uma espessura de parede que varia de 5 a 30 mm.

15 11. Composição de tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o material de enchimento é negro-de-fumo.

12. Composição de tubo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o polietileno de alta densidade é produzido em um reator simples.

20 13. Composição de tubo de acordo com a reivindicação 12, em que o reator é reator de leito fluidizado de fase gasosa.

14. Composição de tubo de acordo com a reivindicação 12 ou 13, em que compreendendo a combinação de uma composição de catalisador bimetálico com etileno e uma ou mais α -olefinas no reator e isolamento do polietileno de alta densidade.

25 15. Composição de tubo de acordo com a reivindicação 14, em que a composição de catalisador biometálico compreende pelo menos um composto de metaloceno e pelo menos um composto de coordenação de Grupo 3 a Grupo 10.

16. Método de formação de um tubo compreendendo:

30 (a) provisão de uma composição de material de enchimento compreendendo de 5 a 50% em peso de um material de enchimento e de 95 a 50% em peso de um polietileno de baixa densidade e de 0 a 3% em peso

de um ou mais estabilizadores;

(b) combinação por fusão da composição de material de enchimento e um polietileno de alta densidade tendo uma densidade de de desde 0,940 a 0,980 g/cm³, e um I₂₁ de desde 2 a 18 dg/min até uma temperatura de queda alvo de desde 165°C a 185°C para formar uma composição de tubo, combinação por fusão de modo que a composição de tubo compreenda de 1 a 20% em peso do material de enchimento por peso da composição de tubo; e

(c) extrusão da composição de tubo para formar o tubo.

10 17. Método de acordo com a reivindicação 16, em que a composição de tubo extruda a uma temperatura de fusão, T_m, que satisfaz a seguinte relação.

$$T_m \leq 230 - 3,3(I_{21})$$

em que a composição também extruda a uma capacidade de produção específica de desde mais do que 1,38 kg/hr/rpm para formar o tubo.

15 18. Método de acordo com a reivindicação 16 de 17, em que a composição de material de enchimento compreende de 10 a 40% em peso de material de enchimento por peso da composição de material de enchimento.

20 19. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 18, em que a composição de tubo compreende de 1,5 a 10% em peso do material de enchimento por peso da composição de tubo.

25 20. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 19, em que o polietileno de alta densidade compreende pelo menos um componente de alto peso molecular, o componente de alto peso molecular tendo um índice de ramificação de cadeia curta que varia de 1,8 a 10.

30 21. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 20, em que o polietileno de alta densidade compreende pelo menos um componente de alto peso molecular tendo um peso molecular médio ponderal que varia de mais do que 60.000 Dáltons.

22. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 21, em que a densidade do polietileno de alta densidade varia de 0,943

a 0,970 g/cm³.

23. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 22, em que o I₂₁ do polietileno de alta densidade varia de 4 a 10 dg/min.

24. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 23, em que o polietileno de alta densidade tem uma distribuição de peso molecular que varia de 30 a 100.

25. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 24, em que o material de enchimento é negro-de-fumo.