



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

(11) BR 112018010260-1 B1



(22) Data do Depósito: 07/11/2016

(45) Data de Concessão: 22/03/2022

(54) Título: FITA, FIBRA OU MONOFILAMENTO DE POLIETILENO, ARTIGO DE MALHA, ARTIGO TECIDO

(51) Int.Cl.: D01F 6/30.

(30) Prioridade Unionista: 10/12/2015 US US 62/265,442.

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

(72) Inventor(es): COSME LLOP; MARIA ISABEL ARROYO VILLAN.

(86) Pedido PCT: PCT US2016060771 de 07/11/2016

(87) Publicação PCT: WO 2017/099915 de 15/06/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 21/05/2018

(57) Resumo: Fita, fibra ou monofilamento de polietileno compreendendo um polímero de etileno/alfa-olefina tendo uma densidade superior a 0,945 g/cc, um índice de fusão, I_{2,16}, de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma razão de fluxo de fusão, I_{10/12,16}, entre 7,0 e 9,0, e uma distribuição de peso molecular, Mw/Mn, de menos do que 5,5.

"FITA, FIBRA OU MONOFILAMENTO DE POLIETILENO, ARTIGO DE MALHA, ARTIGO TECIDO"

CAMPO TÉCNICO

[0001] As modalidades da presente divulgação se referem geralmente às composições de polietileno e, mais particularmente, composições de polietileno para a preparação de fitas, fibras ou monofilamentos.

FUNDAMENTOS

[0002] O polietileno utilizado para a fabricação de fitas, fibras e monofilamentos pode precisar ter elevada energia de tração residual para permitir o processamento da fita, fibra ou monofilamento em um artigo fabricado. As resinas de polietileno anteriores que foram utilizadas incluem polietileno de alta densidade. No entanto, o polietileno de alta densidade não possui tipicamente boa processabilidade. Isto pode resultar em um rendimento menor e/ou alto consumo de energia.

[0003] Por conseguinte, pode ser desejável produzir composições de polietileno tendo processabilidade melhorada e energia de tração residual após orientação da direção da máquina.

SUMÁRIO

[0004] As modalidades aqui apresentadas são fitas, fibras ou monofilamentos de polietileno. As fitas, fibras, ou monofilamentos compreendem um polímero de etileno/alfa-olefina tendo uma densidade maior do que 0,945 g/cc, um índice de fusão, $I_{2,16}$, de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma razão de fluxo de fusão, $I_{10}/I_{2,16}$, entre 7,0 e 9,0, e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de menos do que 5,5.

[0005] São também divulgados, em modalidades aqui, os artigos de malha. Os artigos de malha são formados por uma fita, fibra ou monofilamento de polietileno orientada na direção da máquina. As fitas, fibras, ou monofilamentos compreendem um polímero de etileno/alfa-olefina tendo uma densidade maior do que 0,945 g/cc, um índice de fusão, $I_{2,16}$, de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma razão de fluxo de fusão, $I_{10}/I_{2,16}$, entre 7,0 e 9,0, e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de menos do que 5,5.

[0006] São também divulgados, em modalidades aqui, os artigos tecidos. Os artigos tecidos são formados por uma fita, fibra ou monofilamento de polietileno orientada na direção da máquina. As fitas, fibras, ou monofilamentos compreendem um polímero de etileno/alfa-olefina tendo uma densidade maior do que 0,945 g/cc, um índice de fusão, $I_{2,16}$, de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min, uma razão de fluxo de fusão, $I_{10}/I_{2,16}$, entre 7,0 e 9,0, e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de menos do que 5,5.

[0007] Características e vantagens adicionais das modalidades serão apresentadas na descrição detalhada que se segue, e em parte serão prontamente evidentes para os especialistas na técnica a partir dessa descrição ou reconhecidas pela prática das modalidades aqui descritas, incluindo a descrição detalhada que se segue, as reivindicações. Deve ser entendido que tanto o que foi descrito como a descrição seguinte descrevem várias modalidades e têm a intenção de fornecer uma visão geral ou estrutura para compreender a natureza e as características do objeto reivindicado.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0008] A referência será agora feita em detalhes para as modalidades de fitas, fibras ou monofilamentos. As fitas, fibras ou monofilamentos podem ser utilizadas para formar estruturas tecidas ou de malha. Os exemplos podem ser lençóis, cortinas, roupa descartável, vestuário de proteção, tecidos para ambientes exteriores, tecidos industriais, redes, ensacamento, corda, cordéis e outros produtos fibrosos. Note-se, no entanto, que esta é apenas uma implementação ilustrativa das modalidades aqui descritas. As modalidades são aplicáveis a outras tecnologias que são suscetíveis a problemas semelhantes aos discutidos acima. Por exemplo, as composições de polietileno aqui descritas podem ser utilizadas em estruturas fibrosas não tecidas ou compósitas.

[0009] As fitas, fibras ou monofilamentos compreendem um polímero de etileno/alfa-olefina. O polímero de etileno/alfa-olefina compreende (a) menos ou igual a 100 por cento, por exemplo, pelo menos 80 por cento, ou pelo menos 90 por cento, das unidades derivadas de etileno; e (b) menos do que 20 por cento, por exemplo, menos do que 15 por cento, menos do que 10 por cento, menos do que 5 por cento, ou menos do que 3 por cento, em peso de unidades derivadas de um ou mais comonômeros de alfa-olefina. O termo "polímero de etileno/alfa-olefina" se refere a um polímero que contém mais de 50 por cento em mol de monômero de etileno polimerizado (com base na quantidade total de monômeros polimerizáveis) e pelo menos um comonômero.

[0010] Os comonômeros da alfa-olefina não têm mais do que 20

átomos de carbono. Por exemplo, em algumas modalidades, o comonômero alfa-olefina é uma alfa-olefina C_3-C_{10} , alfa-olefina C_4-C_{10} ou alfa-olefina C_4-C_8 . Exemplos de comonômeros de alfa-olefina incluem, mas não se limitam a propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e 4-metil-1-penteno. Os um ou mais comonômeros de alfa-olefina podem, por exemplo, ser selecionados do grupo que consiste em propileno, buteno, hexeno e octeno; ou, em alternativa, do grupo constituído por buteno, hexeno e octeno; ou, em alternativa, do grupo constituído por hexeno e octeno.

[0011] Quaisquer processos convencionais de polimerização podem ser utilizados para produzir o polímero de etileno/alfa-olefina. Esses processos de polimerização convencionais incluem, mas não estão limitados ao processo de polimerização em solução, utilizando um ou mais reatores convencionais, por exemplo reatores de circuito fechado, reatores isotérmicos, reatores de tanque agitados, reatores descontínuos em paralelo, em série e/ou quaisquer combinações destes. Em algumas modalidades, o polímero de etileno/alfa-olefina pode, por exemplo, ser produzido via processo de polimerização em fase de solução utilizando um ou mais reatores de circuito fechado, reatores isotérmicos e suas combinações.

[0012] Em geral, o processo de polimerização em fase de solução pode ocorrer em um ou mais reatores bem agitados, tais como, um ou mais reatores de circuito fechado ou um ou mais reatores isotérmicos esféricos a uma temperatura na faixa de 115 a 250°C; por exemplo, de 150 a 200°C e a

pressões na faixa de 300 a 1.000 psi; por exemplo, de 400 a 750 psi. Em uma modalidade em um reator duplo, a temperatura na temperatura do primeiro reator está na faixa de 115 a 190°C, por exemplo, de 115 a 150 °C, e a segunda temperatura do reator está na faixa de 150 a 200°C, por exemplo, de 170 a 195°C. Em outra modalidade em um único reator, a temperatura na temperatura do reator está na faixa de 150 a 250°C, por exemplo, de 160 a 200°C. O tempo de permanência em um processo de polimerização em fase de solução pode variar de 2 a 30 minutos; por exemplo, de 10 a 20 minutos. Etileno, solvente, um ou mais sistemas catalisadores, opcionalmente, um ou mais cocatalisadores e, opcionalmente, um ou mais comonômeros são alimentados continuamente a um ou mais reatores. Solventes exemplificativos incluem, mas não estão limitados a, isoparafinas. Por exemplo, tais solventes estão comercialmente disponíveis sob o nome ISOPAR E da ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. A mistura resultante do polímero e solvente etileno/alfa-olefina é então removida do reator e o polímero de etileno/alfa-olefina é isolado. O solvente é tipicamente recuperado através de uma unidade de recuperação de solvente, isto é, trocadores de calor e tambor separador de líquido de vapor e é, então, reciclado de volta para o sistema de polimerização.

[0013] Nas modalidades aqui apresentadas, o polímero de etileno/alfa-olefina é um polímero de etileno/alfa-olefina heterogeneamente ramificado. Os interpolímeros heterogeneamente ramificados podem ser produzidos por catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou catalisadores à base de cromo, e contêm uma distribuição não homogênea de

comonômero entre as moléculas do polímero. Em algumas modalidades, o polímero de etileno/alfa-olefina é feito na presença de um ou mais sistemas catalisadores de Ziegler-Natta. Em outras modalidades, o polímero de etileno/alfa-olefina pode ser polimerizado utilizando catalisadores à base de cromo. Métodos adequados para polimerizar monômeros de etileno utilizando catalisadores à base de cromo são geralmente conhecidos na técnica e podem incluir processos de polimerização em fase gasosa, em fase de solução e em fase de suspensão.

[0014] Em algumas modalidades, o polímero de etileno/alfa-olefina é feito em um reator de solução. O polímero de etileno/alfa-olefina pode ser polimerizado em um processo em fase de solução, utilizando um sistema catalisador de múltiplos constituintes. O sistema catalisador de múltiplos constituintes, tal como aqui utilizado, se refere a uma composição catalisadora de Ziegler-Natta incluindo um pró-catalisador contendo magnésio e titânio e um cocatalisador. O pró-catalisador pode, por exemplo, compreender o produto da reação de dicloreto de magnésio, um di-haleto de alquilalumínio e um alcóxido de titânio.

[0015] Os precursores do pró-catalisador de polimerização de olefinas compreendem o produto resultante da combinação: (A) um haleto de magnésio preparado por contato: (1) pelo menos um componente de magnésio solúvel em hidrocarboneto representado pela fórmula geral $R''R'Mg.xAlR'3$ em que cada R'' e R' são grupos alquil; e (2) pelo menos uma fonte de haleto não metálico ou metálico sob condições tais que a temperatura de reação não exceda cerca de 60°C, em algumas modalidades,

não exceda cerca de 40°C, e em outras modalidades, não exceda cerca de 35°C; (B) pelo menos um composto de metal de transição representado pela fórmula $Tm(OR)_y X_{y-x}$, em que Tm é um metal dos Grupos IVB, VB, VIB, VIIB ou VIII da Tabela Periódica; R é um grupo hidrocarbíl tendo de 1 a cerca de 20 e em algumas modalidades de 1 a cerca de 10 átomos de carbono; (C) uma fonte de haleto adicional se estiver presente uma quantidade insuficiente de componente (A-2) para proporcionar a desejada razão X:Mg em excesso.

[0016] Compostos de metal de transição particularmente adequados incluem, por exemplo, tetracloreto de titânio, tricloreto de titânio, tetracloreto de vanádio, tetracloreto de zircônio, tetra(isopropoxi) -titânio, tetrabutoxititânio, dibrometo de dietoxititânio, dicloreto de dibutoxititânio, tetrafenoxititânio, tri-isopropoxi óxido de vanádio, zircônio tetra-n-propóxido, suas misturas e semelhantes.

[0017] Outros compostos de titânio adequados que podem ser utilizados como o componente de metal de transição da presente invenção incluem os complexos de titânio e/ou compostos resultantes da reação: (A) pelo menos um composto de titânio representado pela fórmula $Ti(OR)_x X_{4-x}$ em que cada R é independentemente um grupo hidrocarbíl tendo de 1 a cerca de 20, de cerca de 1 a cerca de 10, ou de cerca de 2 a cerca de 4 átomos de carbono; X é um halogênio e x tem um valor de zero a 4; com (B) pelo menos um composto contendo pelo menos um grupo hidroxil aromático. Os componentes pró-catalisadores anteriores são combinados em proporções suficientes para fornecer razões atômicas como mencionado anteriormente.

[0018] O produto de reação pró-catalítico pode ser preparado

na presença de um diluente inerte. As concentrações dos componentes catalisadores podem ser tais que quando os componentes essenciais do produto da reação catalítica são combinados, a suspensão resultante é de cerca de 0,005 a cerca de 1,0 molar (mols/litro) em relação ao magnésio. A título de exemplo, diluentes orgânicos inertes apropriados podem incluir etano liquidificado, propano, isobutano, n-butano, n-hexano, os vários hexanos isoméricos, isooctano, misturas parafínicas de alcanos tendo de 8 a 12 átomos de carbono, ciclo-hexano, metilciclopentano, dimetilciclo-hexano, dodecano, solventes industriais compostos de hidrocarbonetos saturados ou aromáticos como querosene, naftas, etc., especialmente quando liberados de qualquer composto olefínico e outras impurezas, e especialmente aqueles tendo pontos de ebulição na faixa de cerca de -50°C a cerca de 200°C . A mistura dos componentes pró-catalisadores para gerar o produto de reação catalítico é vantajosamente preparado sob uma atmosfera inerte como nitrogênio, argônio ou outro gás inerte em temperaturas na faixa de cerca de -100°C a cerca de 200°C , preferencialmente de cerca de -20°C a cerca de 100°C ., contanto que o suporte de haleto de magnésio seja preparado de tal modo que a temperatura de reação não exceda cerca de 60°C . Na preparação do produto de reação catalítica, não é necessário separar os componentes de hidrocarboneto solúveis a partir dos componentes de hidrocarbonetos insolúveis do produto de reação.

[0019] A composição de pró-catalisador serve como um componente de uma composição de catalisador de Ziegler-Natta, em combinação com um cocatalisador. O cocatalisador é

empregado em uma proporção molar baseada em titânio no pró-catalisador de 1:1 a 100: 1 e, em algumas modalidades, em uma proporção molar de 1: 1 a 5: 1. Em algumas modalidades, o cocatalisador pode ser trietilalumínio. Os catalisadores de Ziegler-Natta e os métodos de polimerização são ainda descritos em EP2218751, WO2004/094489, US 4.100.105 e US 6.022.933, que são aqui incorporados na sua totalidade por referência. As quantidades vestigiais de impurezas, por exemplo, resíduos de catalisadores, podem ser incorporadas em e/ou dentro de um polímero.

[0020] Nas modalidades aqui apresentadas, a densidade do polímero de etileno/alfa-olefina é maior do que 0,945 g/cc. Todos os valores individuais e subfaixas maiores do que 0,945 g/cc são incluídos e divulgados aqui. Por exemplo, em algumas modalidades, a densidade do polímero de etileno/alfa-olefina é de 0,946 a 0,965 g/cc. Em outras modalidades, a densidade do polímero de etileno/alfa-olefina é de 0,946 a 0,960 g/cc. Em outras modalidades, a densidade do polímero de etileno/alfa-olefina é de 0,946 a menos do que 0,955 g/cc. Densidades aqui divulgadas para polímeros à base de etileno são determinadas de acordo com ASTM D-792.

[0021] Em modalidades aqui apresentadas, o índice de fusão ou $I_{2,16}$, do polímero de etileno/alfa-olefina é de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min. Todos os valores e subfaixas individuais de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min são incluídos e divulgados aqui. Por exemplo, em modalidades, o índice de fusão do polímero de etileno/alfa-olefina é de 1,4 g/10 min a 2,0 g/10 min. Em outras modalidades, o índice de fusão do polímero de etileno/alfa-olefina é de 1,2 g/10 min a 1,8 g/10 min. Em

outras modalidades, o índice de fusão do polímero de etileno/alfa-olefina é de 1,4 g/10 min a 1,7 g/10 min. O índice de fusão, ou $I_{2,16}$, para polímeros à base de etileno é determinado de acordo com ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg.

[0022] Nas modalidades aqui apresentadas, o polímero de etileno/alfa-olefina pode ter uma razão de fluxo de fusão, $I_{10}/I_{2,16}$, de 7,0 a 9,0. Todos os valores individuais e subfaixas de 7,0 a 9,0 são incluídos e divulgados aqui. Por exemplo, em algumas modalidades, o polímero de etileno/alfa-olefina pode ter uma razão de fluxo de fusão, $I_{10}/I_{2,16}$, de 7,2 a 9,0. Em outras modalidades, o polímero de etileno/alfa-olefina pode ter uma razão de fluxo de fusão, $I_{10}/I_{2,16}$, de 7,2 a 8,8. Em modalidades adicionais, o polímero de etileno/alfa-olefina pode ter uma razão de fluxo de fusão, $I_{10}/I_{2,16}$, de 7,2 a 8,6. Em ainda outras modalidades, o polímero de etileno/alfa-olefina pode ter uma razão de fluxo de fusão, $I_{10}/I_{2,16}$, de 7,2 a 8,4. O índice de fusão, ou I_{10} , para polímeros à base de etileno é determinado de acordo com ASTM D1238 a 190°C, 10,0 kg.

[0023] Nas modalidades aqui, o polímero de etileno/alfa-olefina pode ter uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n , em que M_w é o peso molecular ponderal médio e M_n é o peso molecular numérico médio, ambos medidos por cromatografia de permeação em gel), menor que 5,5. Todos os valores individuais e subfaixas menores do que 5,5 são incluídos e divulgados aqui. Por exemplo, em algumas modalidades, o polímero de etileno/alfa-olefina pode ter uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de menos do que ou igual a 5,2, menos do que ou igual a 5,0, menos do que ou igual a 4,7, menos do

que ou igual a 4,5, ou menos do que ou igual a 4,2. Em outras modalidades, o polímero de etileno/alfa-olefina pode ter uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 3,0 a 5,5, 3,0 a 5,2, ou 3,0 a 5,0. Em outras modalidades, o polímero de etileno/alfa-olefina pode ter uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 3,2 a 5,5, 3,2 a 5,2, 3,2 a 5,0, 3,2 a 4,7, 3,2 a 4,5, ou 3,2 a 4,2.

[0024] Nas modalidades aqui apresentadas, o polímero de etileno/alfa-olefina possui uma distribuição de pesos moleculares unimodal conforme determinado por cromatografia de permeação em gel. Por exemplo, o polímero de etileno/alfa-olefina pode ter uma distribuição de peso molecular unimodal menor do que 5,5. Todos os valores individuais e subfaixas menores do que 5,5 são incluídos e divulgados aqui. Por exemplo, em algumas modalidades, o polímero de etileno/alfa-olefina pode ter uma distribuição de peso molecular unimodal de menos do que 5,2, menos do que 5,0, menos do que 4,7, menos do que 4,5, menos do que 4,2, ou menos do que 4,0. Em outras modalidades, o polímero de etileno/alfa-olefina pode ter uma distribuição de peso molecular unimodal (M_w/M_n) de 3,0 a 5,5, 3,0 a 5,2, ou 3,0 a 5,0. Em outras modalidades, o polímero de etileno/alfa-olefina pode ter uma distribuição de peso molecular unimodal (M_w/M_n) de 3,2 a 5,5, 3,2 a 5,2, 3,2 a 5,0, 3,2 a 4,7, 3,2 a 4,5, ou 3,2 a 4,2.

[0025] Nas modalidades aqui, o polímero de etileno/alfa-olefina pode ainda incluir um ou mais aditivos. Exemplos não limitativos de aditivos adequados incluem antioxidantes, pigmentos, corantes, estabilizadores de UV, absorvedores de UV, agentes de cura, coagentes de reticulação, reforçadores e

retardadores, auxiliares de processamento, enchimentos, agentes de acoplamento, absorvedores ou estabilizadores de ultravioleta, agentes antiestáticos, agentes de nucleação, agentes deslizantes, plastificantes, lubrificantes, agentes de controle de viscosidade, agentes de adesividade, agentes antibloqueio, surfactantes, óleos extensores, sequestrantes de ácidos e desativadores de metais. Os aditivos podem ser usados em quantidades que variam de menos de 0,001% em peso a mais de 10% em peso com base no peso do polímero de etileno/alfa-olefina.

Artigos

[0026] Nas modalidades aqui, o polímero de etileno/alfa-olefina é utilizado para formar uma fita de polietileno, fibra ou monofilamento que pode ser formado de acordo com qualquer método conhecido na técnica. Como aqui utilizado, a fita, fibra ou monofilamento de polietileno se refere a uma fita, fibra ou monofilamento que é feito a partir de 100% de polietileno a partir do teor total de polímero. "Polietileno" se refere aos polímeros com mais de 50% em peso de unidades derivadas do monômero de etileno. Isto inclui homopolímeros ou copolímeros de polietileno (significando unidades derivadas de dois ou mais comonômeros). Formas comuns de polietileno conhecidos na técnica incluem polietileno de baixa densidade (LDPE); polietileno linear de baixa densidade (LLDPE); polietileno de densidade ultrabaixa (ULDPE); polietileno de densidade muito baixa (VLDPE); polietileno linear de baixa densidade catalisado por geometria restrita (incluindo catalisadores de metaloceno e pós-metaloceno), incluindo resinas de baixa densidade lineares e

substancialmente lineares (m-LLDPE); e polietileno de alta densidade (HDPE).

[0027] A fita, fibra ou monofilamento pode ser formado, por exemplo, por extrusão ou fiação por fusão. A fita, fibra ou monofilamento pode opcionalmente passar por etapas de processamento adicionais, tais como, estiramento, recozimento, corte, etc. O termo fita, fibra ou monofilamento pode incluir um monofilamento, um multifilamento, um filme, uma fibra, um fio, tais como, por exemplo, fio de fita, fio de fita fibrilada, ou fio de fenda, uma fita contínua e/ou outros materiais fibrosos esticados.

[0028] Nas modalidades aqui, a fita pode ser orientada na direção de máquina com uma proporção de alongamento predeterminada. Por exemplo, a razão de estiramento pode ser pelo menos 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 ou 1:8. Em algumas modalidades, uma fita orientada na direção de máquina em uma razão de estiramento de pelo menos 1:5 pode exibir as seguintes propriedades: um módulo de Young, medido em conformidade com EN ISO 527-3, superior a 2.500 MPa; e uma energia de tração, medida de acordo com ASTM 527-3, superior a 1,0 Joule.

[0029] Nas modalidades aqui, um artigo de tecido, que pode se referir ao entrelaçamento de duas ou mais fitas, fibras ou monofilamentos que se cruzam entre si, pode ser formado a partir de uma fita, fibra ou filamento de polietileno orientado na direção da máquina. Nas modalidades aqui apresentadas, um artigo de malha, que pode se referir ao interbloqueio de alças de uma ou mais fitas, fibras ou monofilamentos, pode ser de uma fita, fibra ou filamento de

polietileno orientado na direção de máquina. Como aqui utilizado, o artigo tecido e os artigos de malha podem ser utilizados para formar cobertas, cortinas, vestuário descartável, vestuário de proteção, tecidos para ambiente exterior, tecidos industriais, redes, ensacamento, corda, cordel e outros produtos fibrosos. A fita, fibra, ou filamento compreende um polímero de etileno/alfa-olefina tendo uma densidade maior do que 0,945 g/cc; um índice de fusão, $I_{2,16}$, de mais do que 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min; uma razão de fluxo de fusão, $I_{10}/I_{2,16}$, entre 7,0 e 9,0; e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de menos do que 5,5.

MÉTODOS DE TESTE

[0030] Salvo disposição em contrário, os seguintes métodos de teste são usados. Todos os métodos de teste são atuais a partir da data de depósito desta divulgação.

Densidade

[0031] As medições são feitas de acordo com ASTM D792, Método B.

Índice de fusão

[0032] O índice de fusão, $I_{2,16}$, para polímeros à base de etileno é determinado de acordo com ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg. O índice de fusão, I_{10} , para polímeros à base de etileno é determinado de acordo com ASTM D1238 a 190°C, 10,0 kg.

Cromatografia de permeação em gel

[0033] O sistema cromatográfico consiste de um cromatógrafo GPC de temperatura elevada HT-GPC-IR (Valencia, Espanha) equipado com um detector de IR4 interno. O compartimento do forno do amostrador automático é ajustado a 160° Celsius e o compartimento da coluna é ajustado a 145° Celsius.

[0034] As colunas são 4 colunas de partículas de 20 micron Agilent PLgel "Mixed A", com um comprimento de 200 mm e um diâmetro interno de 7,5 mm. O solvente cromatográfico é 1,2,4 triclorobenzeno e contém 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). O solvente é agitado e desgaseificado usando um desgaseificador de solventes on-line da Agilent Technologies. O volume de injeção é de 200 microlitros e a taxa de fluxo é de 1,0 mililitros/minuto.

[0035] A calibração do conjunto de colunas GPC é realizada com 19 padrões estreitos de poliestireno de distribuição de peso molecular "EasiCal" PS-1 (A e B) e PS-2 (A e B) com pesos moleculares variando de 580 a 7.500.000 obtidos da Agilent Technologies usando duas espátulas padrão são dissolvidas em 7 mL de Solvente produzindo aproximadamente 10 mg/7 mL de concentração. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 160 graus Celsius com agitação suave durante 60 minutos. Os pesos moleculares de pico padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a Equação 1 (como descrito em Williams e Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)).:

$$M_{polietileno} = A \times (M_{polietireno})^B \quad (EQ1)$$

onde M é o peso molecular, A tem um valor de 0,4315 e B é igual a 1,0.

[0036] Um polinômio de quinta ordem é usado para ajustar os respectivos pontos de calibração equivalentes a polietileno. Um pequeno ajuste para A (de aproximadamente 0,415 a 0,44) foi feito para corrigir a resolução da coluna e os efeitos de ampliação da banda, de tal forma que o padrão NIST NBS 1475 é obtido a 52.000 Mw.

[0037] A contagem total de placas do conjunto de colunas GPC é realizada com Eicosano (preparado a 0,04 g em 50 mililitros de TCB e dissolvido durante 20 minutos com agitação suave). A contagem de placas (Equação 2) e a simetria (Equação 3) são medidas em uma injeção de 200 microlitros de acordo com as seguintes equações:

$$\text{Contagem de placa} = 5,54 * \left(\frac{RV_{\text{Pico Max}}}{\text{largura do pico em } \frac{1}{2} \text{ altura}} \right)^2$$

(EQ2)

onde RV é o volume de retenção em mililitros, a largura do pico é em mililitros, o pico máximo é a altura máxima do pico e ½ altura é ½ altura do pico máximo.

$$\text{Simetria} = \frac{(\text{pico traseiro } RV_{\text{um décimo da altura}} - RV_{\text{Pico max}})}{(RV_{\text{pico max}} - \text{Pico frontal } RV_{\text{um décimo da altura}})}$$

(EQ3)

onde RV é o volume de retenção em mililitros e a largura do pico é em mililitros, pico max. é a posição máxima do pico, um décimo de altura é 1/10 de altura do pico máximo, pico traseiro se refere ao pico da cauda em volumes de retenção posteriores do que o pico máximo e o pico frontal se refere à frente do pico em volumes de retenção anteriores ao pico máximo. A contagem de placas para o sistema cromatográfico deve ser maior que 24.000 e a simetria deve estar entre 0,98 e 1,22.

[0038] As amostras são preparadas de maneira semi-automática com o software PolymerChar "Instrument Control", em que as amostras são direcionadas ao peso a 1,5 g/L, e o solvente (contido em 200ppm BHT) é adicionado a um frasco com tampa de rolha aspergido previamente com nitrogênio, através do amostrador automático de alta temperatura PolymerChar. As

amostras são dissolvidas por 2 horas a 160° Celsius sob agitação a “baixa velocidade”.

[0039] Os cálculos de M_n , M_w e M_z são baseados nos resultados de GPC usando o detector IR4 interno (canal de medição) do cromatógrafo PolymerChar HT-GPC-IR de acordo com as Equações 4-6, usando o software PolymerChar GPCOne™, o cromatograma IR subtraído da linha de base em cada ponto de coleta de dados igualmente espaçados (i), e o peso molecular equivalente em polietileno obtido a partir da curva de calibração padrão estreita para o ponto (i) da Equação 1.

$$M_n = \frac{\sum_i^i IR_i}{\sum_i^i \left(\frac{IR_{\text{polietileno}_i}}{IR_{\text{polyethylene}_i}} \right)} \quad (\text{EQ } 4)$$

$$M_w = \frac{\sum_i^i (IR_i \cdot \frac{IR_{\text{polietileno}_i}}{IR_{\text{polyethylene}_i}})}{\sum_i^i IR_i} \quad (\text{EQ } 5)$$

$$M_z = \frac{\sum_i^i (IR_i \cdot \left(\frac{IR_{\text{polietileno}_i}}{IR_{\text{polyethylene}_i}} \right)^2)}{\sum_i^i (IR_i \cdot \frac{IR_{\text{polietileno}_i}}{IR_{\text{polyethylene}_i}})} \quad (\text{EQ } 6)$$

[0040] Para monitorar os desvios ao longo do tempo, um marcador de taxa de fluxo (decano) é introduzido em cada amostra através de uma microbomba controlada com o sistema

PolymerChar HT-GPC-IR. Este marcador de taxa de fluxo é usado para corrigir linearmente a taxa de fluxo para cada amostra pelo alinhamento do respectivo pico de decano dentro da amostra do pico de decano dentro da calibração de padrões estreitos. Qualquer mudança no tempo do pico do marcador de decano é então assumida como relacionada a um deslocamento linear tanto na taxa de fluxo quanto na inclinação cromatográfica. Para facilitar a mais alta precisão de uma medição de VR do pico do marcador de fluxo, é utilizada uma rotina de ajuste de mínimos quadrados para ajustar o pico do cromatograma da concentração do marcador de fluxo a uma equação quadrática. A primeira derivada da equação quadrática é, então, usada para resolver a verdadeira posição do pico. Após a calibração do sistema com base em um pico do marcador de fluxo, a taxa de fluxo efetiva (como uma medida da inclinação de calibração) é calculada como Equação 7. O processamento do pico do marcador de fluxo é feito através do Software PolymerChar GPCOne™.

$$Vazão_{efetiva} = Taxa\ de\ fluxo_{nominal} \times \frac{Marcador\ de\ fluxo\ Calibração}{Marcador\ de\ fluxo_{observado}} \quad (EQ7)$$

Módulo de Young e Módulo secante de 2%

[0041] O módulo de Young e o módulo secante de 2% são medidos de acordo com a norma ISO 527-3.

Energia de tração

[0042] A energia de tração é medida em uma máquina Instron de acordo com ASTM 527-3.

EXEMPLOS

[0043] As modalidades aqui descritas podem ser ainda ilustradas pelos seguintes exemplos não limitativos.

Preparação De Resina Inventiva 1

[0044] Uma composição catalisadora de Ziegler-Natta incluindo um pró-catalisador contendo magnésio e titânio e um cocatalisador foi usada. O pró-catalisador é um catalisador Ziegler Natta MgCl_2 suportado em titânio. O cocatalisador é trietilalumínio. O pró-catalisador pode ter uma razão Ti:Mg entre 1,0: 40 a 5,0: 40. O pró-catalisador e os componentes do cocatalisador podem ser contatados antes de entrar no reator ou no reator. O pró-catalisador pode, por exemplo, ser qualquer outro catalisador Ziegler Natta à base de titânio. A proporção molar Al: Ti do componente cocatalisador para o componente pró-catalisador pode ser de cerca de 1: 1 a cerca de 5: 1.

[0045] A resina inventiva 1 foi preparada da seguinte forma: a resina é produzida usando um sistema catalisador que compreende um catalisador Ziegler Natta caracterizado por uma proporção molar Mg: Ti de 40: 3,0, e um cocatalisador, 2,5% trietilalumínio (TEAL), em um processo de polimerização em solução. A proporção molar Al:Ti do componente cocatalisador para o componente pró-catalisador é de 3,65:1. Etileno (C2) e 1-octeno (C8) foram polimerizados em um reator de alça única a uma temperatura de 190 graus Celsius e pressão de 51,7 bar. A polimerização foi iniciada no reator alimentando continuamente a suspensão do catalisador e a solução de cocatalisador (trialquil alumínio, especificamente trietilalumínio ou TEAL) em um reator de alça em solução, juntamente com etileno, hidrogênio, 1-octeno e solvente de reciclo (contendo todos os componentes não reagidos). A solução do polímero produzido em solvente e monômeros que não

reagiram foi continuamente removida do reator e o catalisador foi desativado e neutralizado antes do polímero ser separado de todos os outros compostos em 2 tanques de flash consecutivos. O solvente separado e os compostos que não reagiram foram reciclados de volta para o reator.

Tabela 1 - Propriedades da resina inventiva e comparativa

	Densidade (g/cc)	Índice de fusão, $I_{2,16}$ (g/10 min)	I_{10} (g/10 min)	$I_{10}/I_{2,16}$
Resina inventiva 1	0,950	1,5	11,5	7,8
DOWLEX™ 2740G, disponível de The Dow Chemical Company (Midland, MI)	0,940	1,0	7,7	7,7
ELITE™ 5940 ST, disponível The Dow Chemical Company (Midland, MI)	0,941	0,8	9,6	12

Tabela 2 - Propriedades do GPC de Resina Inventiva & Comparativa

	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	MWD (M_w/M_n)
Resina inventiva 1	103,600	28,000	3,7
DOWLEX™ 2740G, disponível de The Dow Chemical Company (Midland, MI)	110,980	28,652	3,87
ELITE™ 5940 ST, disponível de The Dow Chemical Company (Midland, MI)	97,691	14,650	6,67

[0046] Estas resinas foram extrudidas em um filme de 50 microns utilizando uma extrusora Covex monocamada com uma extrusora de 45 mm de diâmetro com uma proporção de comprimento para diâmetro de 38. A lacuna do molde era de 1,5 mm e o filme foi soprado para uma proporção de sopro (BUR) de 2,0. A saída do filme foi de 30 Kg/h. Os filmes foram posteriormente esticados na direção da máquina em uma linha Collin Stretch com razão de estiramento de 1:4 a 1:7. A temperatura do forno era de 110°C. Os filmes foram medidos para o módulo de Young, módulo secante de 2% e energia de tração. As tabelas 3 e 4 abaixo mostram os resultados.

Tabela 3 - Dados do Módulo

		Razão de estiramento					
		Unida- des	0	1:4	1:5	1:6	1:7
Filme de resina Inv. 1	Módulo de Young	MPa	827,74	2126,1	2584,5	3105,2	3378,7
	módulo secante de 2%	MPa	491,09	1303,7	1632	1990,9	2161,6
	Espes-sura	µm	50,8	22,5	22,2	17,5	16,1
Filme DOWLEX™ 2740G	Módulo de Young	MPa	667,14	1318,2	1800,2	2392,1	2850,2
	módulo secante de 2%	MPa	364,65	796,96	1150,1	1574,8	1901,3
	Espes-sura	µm	49,9	25,9	21,6	17,1	16,6
Filme ELITE™ 5940 ST	Módulo de Young	MPa	669,14	974,22	1585,6	2474,7	3673,8
	módulo secante de 2%	MPa	378,79	555,89	1078,7	1718,3	2541,7
	Espessura	µm	50,1	31,8	25,1	20,6	17,4

Tabela 4 - Dados de Energia de tração

Razão de estiramento	Filme de Resina inventiva 1	Filme DOWLEX™ 2740G	Filme ELITE™ 5940 ST
1:4	2,51 Joules	2,95 Joules	2,91 Joules
1:5	2,09 Joules	2,07 Joules	1,43 Joules
1:6	1,85 Joules	1,45 Joules	0,82 Joule
1:7	1,34 Joules	0,75 Joule	0,57 Joule

[0047] Como mostrado nas Tabelas 3 e 4, o filme de resina inventivo 1 tem um módulo de Young acima de 2.500 MPa em uma razão de estiramento de 1:5 e tem uma energia de tração acima de 1 Joule na mesma razão de estiramento. A resina da invenção também apresenta, numa razão de estiramento de 1:7, um módulo de Young acima de 3.000 MPa, enquanto ainda é capaz de manter uma energia de tração acima de 1 Joule na mesma razão de estiramento.

[0048] As dimensões e os valores aqui divulgados não devem ser entendidos como estando estritamente limitados aos valores numéricos exatos citados. Em vez disso, salvo indicação em contrário, cada dimensão deve significar o valor mencionado e uma faixa funcionalmente equivalente em torno desse valor. Por exemplo, uma dimensão divulgada como "40 mm" deve significar "cerca de 40 mm".

[0049] Todos os documentos aqui citados, se algum, incluindo qualquer patente ou pedido referenciado ou relacionado, e qualquer pedido de patente ou patente ao qual este pedido reivindique prioridade ou benefício, são aqui incorporados por referência na sua totalidade a menos que sejam expressamente excluídos ou de outro modo limitados. A menção de qualquer documento não é uma admissão de que é técnica

anterior em relação a qualquer invenção aqui divulgada ou reivindicada ou que apenas, ou em qualquer combinação com qualquer outra referência ou referências, ensina, sugere ou divulga qualquer tal invenção. Além disso, na medida em que qualquer significado ou definição de um termo neste documento conflite com qualquer significado ou definição do mesmo termo em um documento incorporado por referência, o significado ou definição atribuído a esse termo neste documento deverá prevalecer.

[0050] Embora modalidades particulares da presente invenção tenham sido ilustradas e descritas, seria óbvio para os especialistas na técnica que várias outras alterações e modificações podem ser feitas sem se afastar do espírito e escopo da invenção. Por conseguinte, pretende-se cobrir nas reivindicações anexas todas as alterações e modificações que estejam dentro do escopo desta invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Fita, fibra ou monofilamento de polietileno, caracterizada pelo fato de compreender um polímero de etileno/alfa-olefina tendo:

- uma densidade maior do que $0,945 \text{ g/cm}^3$, como determinado de acordo com ASTM D-792;
- um índice de fusão, $I_{2,16}$, de $1,2 \text{ g/10 min}$ a $2,0 \text{ g/10 min}$, como determinado de acordo com ASTM D1238 a 190°C , $2,16 \text{ kg}$;
- uma razão de fluxo de fusão, $I_{10}/I_{2,16}$, entre $7,0$ e $9,0$, sendo que I_{10} é determinado de acordo com ASTM D1238 a 190°C , $10,0 \text{ kg}$; e
- uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de menos que $5,5$, ambos de M_2 e M_n sendo medidos por cromatografia de permeação em gel;

Sendo que quando a fita, fibra, ou monofilamento é orientada na direção da máquina, em uma razão de estiramento de pelo menos $1,5$, a fita, fibra ou monofilamento apresenta as seguintes propriedades:

- um módulo de Young, como medido em conformidade com EN ISO 527-3, superior a 2.500 MPa ; e
- energia de tração, como medida de acordo com EN ISO 527-3, superior a $1,0 \text{ Joule}$;

sendo que a fita, fibra ou monofilamento de polietileno refere-se a uma fita, fibra, ou monofilamento que é feito de 100% de polietileno fora do conteúdo total do polímero.

2. Fita, fibra ou monofilamento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o comonômero alfa-olefina ser uma alfa-olefina $\text{C}_4\text{-C}_{10}$.

3. Fita, fibra ou monofilamento, de acordo com a

reivindicação 2, caracterizada pelo fato de o comonômero alfa-olefina ser selecionado do grupo que consiste em buteno, hexeno e octeno.

4. Fita, fibra ou monofilamento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o polímero de etileno/alfa-olefina possuir uma distribuição de peso molecular unimodal, conforme determinado por cromatografia de permeação em gel.

5. Fita, fibra ou monofilamento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o polímero de etileno/alfa-olefina ser feito na presença de um ou mais sistemas catalisadores de Ziegler-Natta.

6. Fita, fibra ou monofilamento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada o pelo fato de o polímero de etileno/alfa-olefina ser produzido em um reator em solução.

7. Artigo de malha, caracterizada pelo fato de ser formado por uma fita, fibra ou monofilamento de polietileno orientada na direção da máquina, compreendendo um polímero de etileno/alfa-olefina tendo:

- uma densidade maior que $0,945 \text{ g/cm}^3$, como determinado de acordo com ASTM D-792;
- um índice de fusão, $I_{2,16}$, de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min, como determinado de acordo com ASTM D1238 em 190°C , 2,16 kg;
- uma razão de fluxo de fusão, $I_{10}/I_{2,16}$, entre 7,0 e 9,0, sendo que I_{10} é determinada de acordo com ASTM D1238 a 190°C , 10,0 kg; e
- uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de menos que 5,5, ambos de M_w e M_n sendo medido por cromatografia de permeação em gel;

sendo que quando a fita, fibra, ou monofilamento é orientada na direção de máquina em uma razão de estiramento de pelo menos 1:5, a fita, fibra, ou monofilamento apresentar as propriedades a seguir:

- um módulo de Young, como medido em conformidade com EN ISO 527-3, superior a 2.500 MPa; e
- energia de tração, como medida de acordo com EN ISO 527-3, superior a 1,0 Joule;

sendo que a fita, fibra ou monofilamento de polietileno refere-se a uma fita, fibra, ou monofilamento que é feito de 100% de polietileno fora do conteúdo total do polímero.

8. Artigo tecido, caracterizado pelo fato de ser formado a partir de uma fita, fibra ou monofilamento de polietileno orientada na direção da máquina compreendendo um polímero de etileno/alfa-olefina tendo:

- uma densidade maior que $0,945 \text{ g/cm}^3$ como determinado de acordo com ASTM D-792;
- um índice de fusão, $I_{2,16}$, de 1,2 g/10 min a 2,0 g/10 min, como determinado de acordo com ASTM D1238 a 190°C, 2,16 kg;
- uma razão de fluxo de fusão, $I_{10}/I_{2,16}$, entre 7,0 e 9,0, sendo que I_{10} é determinado de acordo com ASTM D1238 a 190°C, 10,0 kg; e
- uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de menos que 5,5, ambos de M_w e M_n sendo medido por cromatografia de permeação em gel;

sendo que quando a fita, fibra, ou monofilamento é orientada na direção de máquina em uma razão de estiramento de pelo menos 1:5, a fita, fibra, ou monofilamento apresenta as propriedades:

- um módulo de Young, como medido em conformidade com EN ISO 527-3, superior a 2.500 MPa; e
 - energia de tração, como medida de acordo com EN ISO 527-3, superior a 1,0 Joule;
- sendo que a fita, fibra ou monofilamento de polietileno refere-se a uma fita, fibra, ou monofilamento que é feito de 100% de polietileno fora do conteúdo total do polímero.