



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

(21) **PI0614948-0 A2**

(22) Data de Depósito: 01/11/2006
(43) Data da Publicação: 26/04/2011
(RPI 2103)



(51) *Int.Cl.:*
C08L 23/08

(54) Título: **COMPOSIÇÕES DE POLIETILENO MULTIMODAL E TUBULAÇÕES PRODUZIDAS DA MESMA COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO MULTIMODAL**

(30) Prioridade Unionista: 02/11/2005 US 11/264.900

(73) Titular(es): CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP

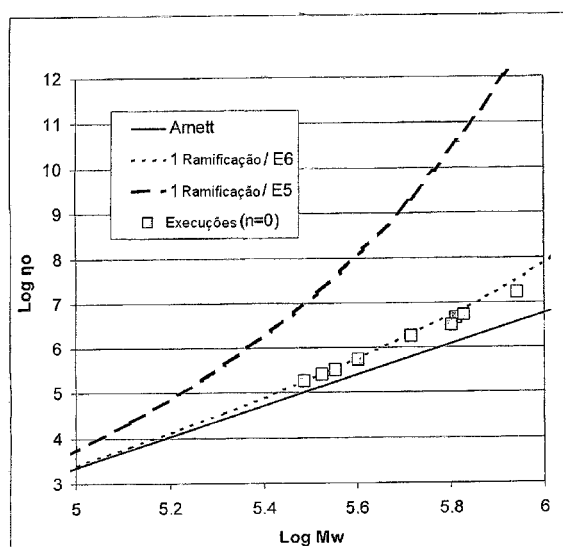
(72) Inventor(es): J. Todd Lanier, Joel L. Martin, Kumudini C. Jayaratne, Matthew G. Thorn, Max P. McDaniel, Michael Jensen, Paul J. Deslauriers, Qing Yang, Rajendra K. Krishnaswamy

(74) Procurador(es): ORLANDO DE SOUZA

(86) Pedido Internacional: PCT US2006042526 de 01/11/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/055978 de 18/05/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES DE POLIETILENO MULTIMODAL E TUBULAÇÕES PRODUZIDAS DA MESMA COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO MULTIMODAL. Uma composição de polietileno multimodal tendo pelo menos dois componentes de polietileno, segundo o qual cada componente tem uma distribuição de peso molecular de igual a ou menor que cerca de 5, um componente tem um peso molecular maior que o outro componente, e o componente de peso molecular maior tem um valor de parâmetro "a" de igual a ou maior que cerca de 0,35 quando ajustado à equação de Carreau-Yasuda com $n = 0$.



**COMPOSIÇÕES DE POLIETILENO MULTIMODAL E TUBULAÇÕES
PRODUZIDAS DA MESMA COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO MULTIMODAL
CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente revelação se refere a composições de polietileno multimodal e tubulações das mesmas, mais especificamente a composições de polietileno multimodal para fabricação de tubulação de alta pressão.

FUNDAMENTO DA INVENÇÃO

Tubulações poliméricas têm tubulações de metal substituídas em muitas aplicações tal como transporte de fluido de alta pressão. Tubulações poliméricas têm várias vantagens sobre tubulações de metal incluindo sendo de peso relativamente mais leve, mais resistente à corrosão, barato, mais termicamente e eletricamente isolante, mais rígido, mais durável e mais facilmente conformado durante fabricação. Tais tubulações são expostas a várias tensões durante seu tempo de vida que pode resultar em trincas ou trincas que são caras de reparar, especialmente em situações onde a tubulação é enterrada em uma estrutura ou no subsolo. Como tais tubulações poliméricas podem ser requeridas para satisfazer os padrões definidos da indústria dependendo de seu uso intencionado. Material polimérico usado na fabricação de tubulação tem freqüentemente sido otimizado para fornecer um artigo de uso final mais durável.

Compostos de polietileno são conhecidos para a produção de tubulações para o transporte de fluidos sob pressão. Tais tubulações podem requerer alta dureza, combinada com uma alta resistência contra lento crescimento da trinca assim como resistência à propagação do

craqueamento produzindo rigidez ao impacto. Tubulações de polietileno são amplamente usadas já que elas têm peso leve e podem ser facilmente montadas por soldagem em fusão. As tubulações de polietileno produzidas desses compostos de polietileno geralmente têm uma boa resistência ao craqueamento sob tensão. Entretanto, quando essas tubulações são embebidas em ou colocadas em um solo compreendendo rochas e pedras, arranhões das tubulações podem ocorrer dando origem a crescimento de trinca. Além disso, cargas de ponto sobre a tubulação podem ocorrer pela colisão da rocha e também dar origem ao crescimento de trinca.

Desse modo, existe uma necessidade de composições poliméricas melhoradas e métodos de fabricar tubulação polimérica.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Revelada aqui é uma composição de polietileno multimodal tendo pelo menos dois componentes de polietileno, segundo o qual cada componente tem uma distribuição de peso molecular de igual a ou menos que cerca de 5, um componente tem um peso molecular maior que o outro componente, e o componente de maior peso molecular tem um valor de parâmetro "a" de igual a ou maior que cerca de 0,35 quando ajustado à equação de Carreau-Yasuda com $n = 0$.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Figura 1 apresenta um gráfico de viscosidade de cisalhamento zero em função do peso molecular ponderal médio.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Reveladas aqui são composições de polietileno (PE) multimodal, tubulações PE, e métodos de produzir as mesmas. Tais métodos podem compreender preparar uma composição PE multimodal e formar a composição em uma tubulação. A
5 composição PE multimodal pode compreender uma resina de base PE e opcionalmente aditivos ou modificadores. Em um aspecto, a composição PE multimodal compreende uma resina PE multimodal e a tubulação preparada da mesma pode apresentar propriedades mecânicas suficientes para
10 assegurar a classificação PE-100.

A resina de base PE pode ser uma resina multimodal. Aqui. A "modalidade" de uma resina de polímero se refere à forma de sua curva de distribuição de peso molecular, isto é, a aparência do gráfico da fração em peso do polímero em
15 uma função de seu peso molecular. A fração em peso do polímero se refere à fração em peso de moléculas de um tamanho matriz. Um polímero tendo uma curva de distribuição de peso molecular mostrando um único pico pode ser referido como um polímero unimodal, um polímero tendo curva
20 mostrando dois picos distintos pode ser referida como polímero bimodal, um polímero tendo uma curva mostrando três picos distintos pode ser referido como polímero tremoçal, etc. Polímeros tendo curvas de distribuição de peso molecular mostrando mais que um pico pode ser
25 coletivamente referido como resinas ou polímeros multimodais.

Uma resina de polímero pode ter dois ou mais componentes que podem ser distinguíveis um do outro, por exemplo, baseado em sua composição individual e/ou
30 distribuição do peso molecular. Uma curva de distribuição

de peso molecular pode ser preparada para cada componente individual da resina de polímero. Por exemplo, a curva de distribuição do peso molecular para os componentes individuais da resina de polímero pode apresentar um único pico e desse modo ser unimodal. As curvas de distribuição do peso molecular para os componentes individuais podem ser sobrepostas em um gráfico comum para formar uma curva de distribuição de peso molecular para a resina de polímero como um todo. Sob tal sobreposição, a curva resultante para a resina de polímero como um todo pode ser multimodal ou mostrar n picos distintos correspondente a n componentes de polímero de diferentes distribuições de peso molecular. Por exemplo, uma resina de polímero bimodal pode mostrar dois picos distintos correspondendo a dois componentes individuais. Por exemplo, uma resina de polímero bimodal pode ter um primeiro componente que pode ser geralmente caracterizado como um componente de polímero de peso molecular maior e um segundo componente que pode ser geralmente caracterizado como um componente de polímero de peso molecular menor. Uma composição de polímero trimodal pode mostrar três picos distintos correspondendo a três componentes de polímero individuais. Alternativamente, sobreposição das curvas de distribuição de peso molecular dos componentes individuais pode mostrar um único pico que é ampliado em comparação com as curvas para os componentes individuais correspondendo a frações de polímero tendo diferentes distribuições de peso molecular, porém sobrepostas. Em um aspecto, a composição PE multimodal compreende uma resina de base PE bimodal e é referida como uma composição de polietileno bimodal (BPEC). O restante da

discussão irá focar em um BPEC com um entendimento que outras composições poliméricas, por exemplo, tendo diferente modalidade, podem ser empregadas em vários aspectos e modalidades como seria observado por aquele
5 especializado na técnica.

Os componentes individuais do BPEC podem compreender um homopolímero, um copolímero, ou suas misturas. Em um aspecto, os componentes do BPEC podem ser um copolímero compreendido de um polímero de etileno com um ou mais
10 comonômeros tais como alfa-olefinas. Em um aspecto, o BPEC compreende um componente de copolímero de 1-olefina/etileno de alto peso molecular (HMW) e um componente de copolímero de 1-olefina/etileno de baixo peso molecular (LMW). O comonômero do componente HMW do BPEC pode ser o mesmo ou
15 diferente do co-monômero do componente LMW. Exemplos de comonômeros adequados incluem sem limitação, hidrocarbonetos insaturados tendo de 3 a 20 átomos de carbono tais como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno,
20 e suas misturas. Em um aspecto, o co-monômero para o componente LMW e componente HMW do BPEC é 1-hexeno. Em um aspecto, a quantidade de co-monômero no componente HMW do BPEC é igual a ou maior que 1,5 vezes aquela no componente LMW, cada sendo expressa como o número de ramificações de
25 cadeia curta (SCB) por 1.000 carbonos totais. Métodos para a determinação de SCB são descritos em mais detalhe aqui.

Tais BPECs podem ser preparados por qualquer meio conhecido por aquele versado na técnica, por exemplo, empregando um sistema de multi-catalisadores ou variando os
30 co-monômeros na reação de polimerização como será descrito

em mais detalhe aqui. Tais BPECs podem ter uma variedade de propriedades e parâmetros descritos abaixo ou singularmente ou em combinação. Os métodos específicos para determinação dessas propriedades e parâmetros são descritos em detalhe aqui na seção de exemplos.

O BPEC pode ser caracterizado pela relação em peso dos seus componentes. O BPEC tendo um componente HMW e um componente LMW pode ter uma relação de componente HMW para LMW de igual a ou maior que cerca de 0,5, alternativamente igual a ou maior que cerca de 1,0, alternativamente maior que ou igual cerca de 1,0, alternativamente igual a ou maior que cerca de 2. Em um aspecto, a relação do componente HMW para LMW é igual a ou maior que 0,5 e igual a ou menor que cerca de 2.

O BPEC pode ser ainda caracterizado pelo grau de ramificação presente nos componentes individuais e/ou na composição como um todo. Ramificação de cadeia curta (SCB) é conhecida por seus efeitos sobre propriedades do polímero tais como rigidez, propriedades de tensão, resistência térmica, dureza, resistência à permeação, encolhimento, resistência ao encrespamento, transparência, resistência ao craqueamento sob tensão, flexibilidade, resistência ao impacto, e propriedades em estado sólido de polímeros semicristalinos tal como polietileno, enquanto ramificação de cadeia longa (LCB) exerce seus efeitos sobre reologia do polímero. O componente HMW do BPEC pode conter igual a ou menos que cerca de uma ramificação de cadeia longa (LCB) por cerca de 10.000 átomos de carbono (cerca de 1/10.000), alternativamente igual a ou menos que cerca de um LCB por cerca de 100.000 átomos de carbono (cerca de 1/100.000), ou

alternativamente igual a ou menos que cerca de um LCB por cerca de 1.000.000 de átomos de carbono total (cerca de 1/1.000.000).

A composição de BPEC como um todo pode ter uma relação de SCB no componente HMW para SCB no componente LMW, referida como a relação de segregação de SCB, de igual a ou maior que cerca de 1, alternativamente igual a ou maior que cerca de 1,5, ou alternativamente igual a ou maior que cerca de 2.

A distribuição do peso molecular (MWD) do BPEC pode ser caracterizada pela relação do peso molecular ponderal médio para o peso molecular numérico médio, o qual é também referido como índice de polidispersibilidade (PDI) ou mais simplesmente como polidispersibilidade. O peso molecular ponderal médio é a média comum dos pesos moleculares dos polímeros individuais calculados medindo o peso molecular de n moléculas de polímero, somando os pesos, e dividindo por n . O peso molecular ponderal médio descreve a distribuição do peso molecular de uma composição de polímero e é calculado de acordo com a equação 1:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1)$$

Onde N_i é o número de moléculas de peso molecular M_i . Todas médias de peso molecular são expressas em grama por mol (g/mol).

Os componentes individuais do BPEC (por exemplo, o componente LMW e o componente HMW) podem ter distribuições de peso molecular estreitas (MWD). Mais especificamente, o

componente HMW pode ter um PDI de igual a ou menos que 5, alternativamente igual a ou menos que cerca de 4, alternativamente igual a ou menos que cerca de 3,5, ou alternativamente, igual a ou menos que cerca de 3. O
5 componente LMW pode ter um PDI de igual a ou menos que cerca de 6, alternativamente igual a ou menos que cerca de 5, alternativamente igual a ou menos que cerca de 4, ou alternativamente, igual a ou menos que cerca de 3. A composição BPEC resultante (isto é, incluindo ambos os
10 componente LMW e HMW) pode ter um MWD amplo de igual a ou maior que cerca de 6, alternativamente igual a ou maior que cerca de 10, ou alternativamente igual a ou maior que cerca de 15. O peso molecular ponderal médio, M_w , do componente HMW pode ser igual a ou maior que cerca de 9, 10, 15 ou 20
15 vezes o M_w do componente LMW. Em um aspecto, o M_w do componente HMW é cerca de 15 vezes o M_w do componente LMW.

O BPEC pode ser ainda caracterizado como tendo uma largura reológica limitada. O componente HMW da composição bimodal pode ter valores de parâmetro "a" de igual a ou
20 maior que cerca de 0,35, ou alternativamente igual a ou maior que cerca de 0,4 quando os matizes da reologia são ajustados à equação CI com $n = 0$, indicando o limite de suas larguras reológicas. Um valor crescente do parâmetro "a" em CI indica um estreitamento da largura reológica da
25 resina.

Largura reológica se refere à largura da região de transição entre a taxa de cisalhamento tipo Newtoniana e Power-law para um polímero ou a dependência da frequência da viscosidade do polímero. A largura reológica está em
30 função da distribuição do tempo de relaxamento de uma

resina de polímero, o qual por sua vez está em função da estrutura ou arquitetura molecular da resina. Presumindo a regra de Cox-Merz, a largura reológica pode ser calculada ajustando as curvas de fluxo geradas em experimentos de varredura de frequência oscilatória dinâmica visco-elástica linear com um modelo carreau-yasuda (CI), o qual é representado pela a equação a seguir:

$$E = E_0 \left[1 + (T_\xi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}}$$

10 Onde:

E = viscosidade (Pa.s)

$\dot{\gamma}$ = taxa da cisalhamento (1/s)

a = parâmetro reológico da largura

15 T_ξ = tempo de relaxamento (s) [descreve o local em tempo da região de transição]

E_0 = viscosidade de cisalhamento zero (Pa.s) [define o platô newtoniano]

n = constante de Power Law [define a inclinação final da região da alta taxa de cisalhamento]

20 Para facilitar o ajuste do modelo, a constante de Power Law é mantida em um valor constante. Os detalhes do significado e interpretação do modelo de CI e parâmetros derivados podem ser encontrados em: C.A. Hieber e H.H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A Hieber e H.H. Chiang, *Polim. Eng. Sci*, 32, 931 (1992); e R.B. Bird, R.C. Armstrong e O. Hassager, *Dinamics of Polimérica Liquids*, Volume 1, *Fluid Mechanics*, 2a edição, John Wiley & Sons; (1987), cada dos quais é incorporado por referência aqui em sua totalidade.

30 O BPEC pode exibir uma largura reológica larga mesmo

quando os polímeros têm baixos valores de índice de fusão de alta carga (HLMI). O HLMI representa a taxa de fluxo de uma resina em fusão através de um orifício de diâmetro de 0,20 cm quando submetida a uma força de 21.600 gramas a 190°C como determinado de acordo com ASTM D1238. O BPEC pode ter um HLMI de igual a ou menor que cerca de 30, alternativamente igual a ou menor que cerca de 20, ou alternativamente igual a ou menor que cerca de 15.

O BPECs dessa revelação pode ainda ser caracterizado tendo uma densidade de cerca de 0,0920 g/cm³ a cerca de 0,965 g/cm³, alternativamente de cerca de 0,940 g/cm³ a cerca de 0,96 g/cm³, alternativamente de cerca de 0,945 g/cm³ a cerca de 0,955 g/cm³. A densidade pode ser determinada de acordo com ASTM D1505.

Em um aspecto, um BPEC dessa revelação pode apresentar um HLMI de cerca de 0,5 a cerca de 25 g/10 minutos, uma densidade de polímero de cerca de 0,920 a cerca de 0,965 g/cm³, e um índice de polidispersibilidade de cerca de 3,0 a cerca de 30. O BPEC pode ser ainda caracterizado por um peso molecular ponderal médio maior que cerca de 50.000 g/mol.

Em um outro aspecto, um BPEC dessa revelação pode apresentar um HLMI de cerca de 3,0 a cerca de 15 g/10 minutos, uma densidade de polímero de cerca de 0,935 a cerca de 0,960 g/cm³, e um índice de polidispersibilidade de cerca de 5,0 a cerca de 30. O BPEC pode ser ainda caracterizado por um peso molecular ponderal médio de cerca de 150.000 g/mol.

Em um outro aspecto, um BPEC dessa revelação pode apresentar um HLMI de cerca de 4,0 a cerca de 10 g/10

minutos, uma densidade de polímero de cerca de 0,940 a cerca de 0,955 g/cm³, e um índice de polidispersibilidade de cerca de 6,0 a cerca de 25. O BPEC pode ser ainda caracterizado por um peso molecular ponderal médio de cerca de 200.000 g/mol.

O BPEC da presente invenção pode ser polimerizado por qualquer método de polimerização de olefina conhecido na técnica, usando vários tipos de reatores de polimerização. Como usado aqui, "reator de polimerização" inclui qualquer reator de polimerização capaz de polimerizar monômeros de olefina para produzir homopolímeros ou copolímeros. Tais homopolímeros e copolímeros são referidos como resinas ou polímeros. Os vários tipos de reatores incluem aqueles que podem ser referidos como reatores em batelada, suspensão, fase gasosa, solução, alta pressão, tubulares ou autoclavados. Os reatores em fase gasosa podem compreender reatores de leito fluidizado ou reatores horizontais em etapas. Os reatores em suspensão podem compreender circuitos verticais ou horizontais. Os reatores em alta pressão podem compreender reatores tubulares ou autoclavados. Os tipos de reator podem incluir processos contínuos ou em batelada. Os processos contínuos poderiam usar a liberação intermitente ou contínua de um produto. Os processos podem também incluir reciclagem direta parcial ou total de monômero não reagido, co-monômero não reagido, e/ou diluente.

Os sistemas do reator de polimerização da presente invenção podem compreender um tipo de reator em um sistema ou vários reatores do mesmo tipo ou diferente. Produção de polímeros em vários reatores pode incluir diversos estágios

em pelo menos dois reatores de polimerização separados interconectados por um dispositivo de transferência que torna possível transferir os polímeros resultantes do primeiro reator de polimerização para o segundo reator. As

5 condições desejadas de polimerização em um dos reatores podem ser diferentes das condições operacionais dos outros reatores. Alternativamente, a polimerização em vários reatores pode incluir transferência manual do polímero de um reator para os reatores subseqüentes para polimerização

10 contínua. Sistemas de vários reatores podem incluir qualquer combinação incluindo, mas não limitado a, vários reatores em circuito, vários reatores gasosos, uma combinação de reatores em circuito e gasosos, vários reatores em alta pressão ou uma combinação de alta pressão

15 com reatores em circuito e/ou gasosos. Os vários reatores podem ser operados em série ou em paralelo.

De acordo com um aspecto da invenção, o sistema do reator de polimerização pode compreender pelo menos um reator em suspensão em circuito. Tais reatores são

20 conhecidos na técnica e podem compreender circuitos verticais ou horizontais. O monômero, diluente, catalisador e opcionalmente qualquer co-monômero podem continuamente ser alimentados a um reator em circuito onde a polimerização ocorre. Geralmente, processos contínuos podem

25 compreender a introdução contínua de um monômero, um catalisador, e um diluente em um reator de polimerização e a remoção contínua desse reator de uma suspensão que compreende partículas de polímero e o diluente. O efluente do reator pode ser vaporizado para remover o polímero

30 sólido dos líquidos que compreendem o diluente, monômero

e/ou co-monômero. As várias tecnologias podem ser usadas para essa etapa da separação que inclui, mas não é limitada a, vaporização pode incluir qualquer combinação da adição de calor e da redução de pressão; separação pela ação
5 ciclônica em um ciclone ou hidrociclone; ou separação por centrifugação.

Um processo típico de polimerização em suspensão (conhecido também como processo para formar partícula), o qual é bem conhecido na técnica é revelado, por exemplo,
10 nas patentes U.S n°s 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 e 6.833.415, cada uma das quais é incorporada por referência em sua totalidade aqui.

Os diluentes adequados usados na polimerização em suspensão são bem conhecidos na técnica e incluem, mas não
15 são limitados ao monômero que está sendo polimerizado e hidrocarbonetos que são líquidos sob condições de reação. Os exemplos de diluentes adequados incluem, mas não são limitados a, hidrocarbonetos tais como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano,
20 neopentano, e n-hexano. Algumas reações de polimerização em circuito podem ocorrer sob condições em massa onde nenhum diluente é usado. Um exemplo é polimerização de monômero de propileno como revelado na patente U.S n° 5.455.314, que é incorporada por referência aqui em sua totalidade.

25 Já de acordo com um outro aspecto dessa invenção, o reator de polimerização pode compreender pelo menos um reator em fase gasosa. Tais sistemas são conhecidos na técnica e podem empregar uma corrente de reciclagem contínua que contem um ou mais monômeros continuamente
30 reciclados através de um leito fluidizado na presença do

catalisador sob condições de polimerização. Uma corrente de reciclagem pode ser removida do leito fluidizado e reciclada de volta para o reator. Simultaneamente, o produto de polímero pode ser removido do reator e o novo e fresco monômero pode ser adicionado para substituir o monômero polimerizado. Tais reatores em fase gasosa podem compreender um processo para a polimerização em fase gasosa de várias etapas de olefinas, em que as olefinas são polimerizadas na fase gasosa pelo menos em duas zonas de polimerização em fase gasosa independentes enquanto alimenta um polímero contendo um catalisador formado em uma primeira zona de polimerização para uma segunda zona de polimerização. Um tipo de reator em fase gasosa é revelado nas patentes U.S n° 5.352.749, 4588.790 e 5.436.304, cada uma da qual é incorporada por referência em sua totalidade aqui.

De acordo ainda com um outro aspecto da invenção, um reator de polimerização em alta pressão pode compreender um reator tubular ou um reator autoclavado, ambos são conhecidos na técnica. Os reatores tubulares podem ter diversas zonas onde monômero fresco, iniciadores, ou catalisadores são adicionados. O monômero pode retido em uma corrente gasosa inerte e introduzido em uma zona do reator. Iniciadores, catalisadores, e/ou componentes do catalisador podem retidos em uma corrente gasosa e introduzidos em uma outra zona do reator. As correntes gasosas podem ser misturadas para polimerização. O calor e pressão podem ser empregados apropriadamente para obter condições ótimas de reação da polimerização.

De acordo já com um outro aspecto da invenção, o

reator de polimerização pode compreender um reator de polimerização em solução segundo o qual o monômero é contatado com a composição do catalisador por agitação ou outros adequados. Um veículo que compreende um diluente orgânico inerte ou excesso de monômero pode ser empregado. Se desejado, o monômero pode ser conduzido na fase de vapor em contato com o produto catalítico da reação, na presença ou ausência do material líquido. A zona de polimerização é mantida em temperaturas e pressões que irão resultar na formação de uma solução de polímero em um meio de reação. A agitação pode ser empregada para obter o melhor controle da temperatura e para manter misturas de polimerização uniformes por toda zona de polimerização. Meios adequados são utilizados para dissipar o calor exotérmico da polimerização. Esses reatores são conhecidos na técnica.

Reatores de polimerização adequados para a presente invenção podem ainda compreender qualquer combinação de pelo menos um sistema de alimentação de matéria-prima, pelo menos um sistema de alimentação para catalisador ou componentes do catalisador, e/ou pelo menos um sistema de recuperação de polímero. Os sistemas adequados do reator para a presente invenção podem ainda compreender sistemas para a purificação da carga de alimentação, armazenamento do catalisador e a preparação, extrusão, resfriamento do reator, recuperação do polímero, fracionamento, reciclagem, armazenamento, descarregamento, análise em laboratório, e controle do processo.

Condições que são controladas para eficiência da polimerização e para fornecer propriedades de resina incluem temperatura, pressão e as concentrações de vários

reagentes. Temperatura da polimerização pode afetar produtividade do catalisador, peso molecular do polímero e distribuição do peso molecular. Temperatura adequada de polimerização pode ser qualquer temperatura abaixo da
5 temperatura de despolimerização de acordo com a equação de energia livre de Gibbs. Tipicamente isso inclui de cerca de 60°C a cerca de 280°C, por exemplo, e de cerca de 70°C a cerca de 110°C, dependendo do tipo de reator de polimerização.

10 Pressões adequadas irão variar de acordo com o tipo de polimerização e reator. A pressão para polimerizações em fase líquida em um reator em circuito é tipicamente menor que 1000 psig. Pressões para polimerização em fase gasosa são geralmente cerca de 200 a 500 psig. Polimerização em
15 alta pressão em reatores tubulares ou autoclavados geralmente ocorre em cerca de 20.000 a 75.000 psig. Reatores de polimerização podem também ser operados em uma região supercrítica ocorrendo geralmente em temperaturas e pressões mais altas. Operação acima do ponto crítico de um
20 diagrama de temperatura/pressão (fase supercrítica) pode oferecer vantagens.

A concentração de vários reagentes pode ser controlada para produzir resinas com certas propriedades físicas e mecânicas. O produto de uso final proposto que irá ser
25 formado pela resina e o método de formação daquele produto determina as propriedades desejadas da resina. Propriedades mecânicas incluem testes de tensão, flexurais, impacto, deslizamento, relaxamento sob tensão e dureza. Propriedades físicas incluem densidade, peso molecular, distribuição do
30 peso molecular, temperatura de fusão, temperatura de

transição vítrea, fusão em temperatura de cristalização, densidade, esteroregularidade, crescimento de trincas, ramificação de cadeia longa e medições reológicas.

As concentrações de monômero, co-monômero, hidrogênio, 5 co-catalisador, modificadores e doadores de elétron são importantes na produção dessas propriedades da resina. Co-monômero é usado para controlar densidade do produto. Hidrogênio pode ser usado para controlar peso molecular do produto. Co-catalisadores podem ser usados para alquilar, 10 remover venenos e controlar peso molecular. Modificadores podem ser usados para controlar propriedades do produto e doadores de elétron afetam esteroregularidade. Além disso, a concentrações de venenos é minimizada porque venenos impactam as reações e propriedades do produto.

15 O polímero ou resina pode ser formado em vários artigos, incluindo, mas não limitados a, garrafas, tambores, brinquedos, recipientes domésticos, utensílios, produtos a base de película, tambores, tanques de combustível, tubulações, geomembranas, e revestimentos. 20 Vários processos podem ser usados para formar esses artigos, incluindo, mas não limitados a, moldagem por sopro, moldagem por extrusão, moldagem rotacional, termoformagem, moldagem por fusão e o semelhante. Após polimerização, aditivos e modificadores podem ser 25 adicionados ao polímero para fornecer melhor processamento durante fabricação e para propriedades desejadas no produto final. Aditivos incluem modificadores de superfície tais como agentes de deslizamento, antibloqueadores, agentes viscosificantes; antioxidantes tais como antioxidantes 30 primários e secundários; pigmentos; auxiliares de

processamento tais como ceras/óleos e fluoroelastômeros; e aditivos especiais tais como agentes retardantes de chama, antistáticos, removedores, absorvedores, melhoradores de odor, e degradação.

5 Qualquer composição de catalisador capaz de produzir um BPEC pode ser empregada na produção do BPEC. Por exemplo, uma composição de catalisador para a produção de um BPEC pode incluir pelo menos dois metalocenos. O primeiro metaloceno pode ser usado para produzir o
10 componente HMW, e pode ser um metaloceno hermeticamente ligado contendo um substituinte que inclui uma olefina terminal. O segundo metaloceno, que pode ser usado para produzir o componente LMW, é geralmente não ligado e é mais responsivo a reagentes de terminação de cadeia, tal como
15 hidrogênio, do que o primeiro metaloceno. Os metalocenos podem ser combinados com um ativador sólido, um composto de alquil alumínio, um monômero de olefina, e um co-monômero de olefina para produzir a poliolefina bimodal desejada. A atividade e a produtividade do catalisador podem ser
20 relativamente altas. Como usado aqui, a atividade se refere a gramas de polímero produzidos por grama de catalisador sólido carregado por hora, e a produtividade se refere aos gramas de polímero produzidos por grama de catalisador sólido carregado. Tais catalisadores são revelados no
25 pedido de patente U.S de nº de série 11/209.006, depositado em 22 de agosto de 2005 e intitulado "Polimerization Catalysts and Process for Producing Bimodal Polimers In A Single Reactor" e pedido de patente U.S de nº de série 11/208.077, depositados em 19 de agosto de 2005 e
30 intitulado "Polimerization Catalysts and Process for

Producing Bimodal Polimers In A Single Reactor", cada dos quais é incorporado aqui em sua totalidade.

O BPEC e/ou a resina de base PE podem incluir outros aditivos como conhecidos por aqueles versados na técnica.

5 Exemplos dos aditivos incluem, mas não são limitados a, agentes antistáticos, colorantes, estabilizantes, agentes de nucleação, modificadores de superfície, pigmentos, agentes do deslizamento, antibloqueadores, agentes viscosificantes, auxiliares de processamento de polímero e

10 combinações dos mesmos. Em um aspecto, a composição polimérica compreende negro de fumo. Tais aditivos podem ser usados singularmente ou na combinação e podem ser incluídos na composição de polímero antes, durante ou após a preparação do BPEC como descrito aqui. Tais aditivos

15 podem ser adicionados através de técnicas conhecidas, por exemplo, durante uma extrusão ou etapa de mistura tal como durante a pelletização ou processamento subsequente em um artigo de uso final. BPECs como descrito aqui podem ser formados em vários artigos, incluindo, mas ser limitados a,

20 recipientes domésticos, utensílios, em produtos de película, tambores, tanques de combustível, tubulações, geomembranas, e revestimentos.

Em um aspecto, o BPEC dessa revelação é fabricado em uma tubulação por um processo de conformação de plásticos

25 tal como extrusão. Um método de produzir uma tubulação polimérica compreende extrudar o polímero ou copolímero em um estado em fusão através de uma matriz para formar a tubulação polimérica e resfriar a tubulação.

A extrusão da tubulação nos termos mais simples é

30 realizada fundindo, transportando pelotas de polietileno em

uma conformação particular (geralmente uma forma anular), e solidificar aquela forma durante um processo de resfriamento. Existem várias etapas para extrusão da tubulação como fornecidas abaixo. A carga de alimentação do polímero pode ou ser uma resina pré-pigmentada do polietileno ou ela pode ser uma mistura de polietileno natural e concentrado colorido (referido como "misturas de sal e pimenta";). Na América do Norte, a carga de alimentação mais comum para extrusão de tubulação é "misturas de sal e pimenta". Na Europa e em outras áreas do mundo, a carga de alimentação mais comum para extrusão da tubulação é resina de polietileno pré-pigmentada. A carga de alimentação é rigidamente controlada para obter o produto acabado adequado (tubulação) e especificações do consumidor final.

A carga de alimentação é então alimentada em uma extrusora. O sistema de extrusão mais comum para a produção da tubulação é uma extrusora de uma rosca. O propósito da extrusora é fundir, transportar, e homogeneizar as pelotas de polietileno. As temperaturas de extrusão variam tipicamente do 178°C a 250°C dependendo do modelo da rosca da extrusora e propriedades de fluxo do polietileno.

O polímero em fusão é passado então através de uma matriz. A matriz distribui o fundido de polímero de polietileno homogêneo em volta de um mandril sólido, o qual o forma em uma conformação anular. Ajustes podem ser feitos na saída do matriz para tentar compensar a diminuição do polímero através do resto do processo. De modo que a tubulação satisfaça os parâmetros dimensionais apropriados, a tubulação é então feita sob medida. Existem dois métodos

para fazer sob medida: vácuo ou pressão. Ambos empregam técnicas diferentes e equipamento diferente.

Em seguida, a tubulação é resfriada e solidificada nas dimensões desejadas. Resfriamento é realizado pelo uso de
5 vários tanques de água onde a tubulação externa ou é submersa ou a água é pulverizada no exterior da tubulação. A tubulação é resfriada da superfície externa para superfície interna. A parede interna e as superfícies internas da tubulação podem permanecer muito quentes
10 durante um longo período de tempo, já que o polietileno é um pobre condutor de calor. Finalmente, a tubulação é impressa e/ou enrolada ou cortada em um comprimento.

Em um aspecto, a tubulação polimérica fabricada de BPECs dessa revelação da revelação apresenta propriedades
15 mecânicas melhoradas tais como resistência ao crescimento lento de trinca e rápida propagação de trinca (RCP), e resistência suficiente para assegurar a designação PE100. Tais tubulações podem apresentar as propriedades descritas abaixo ou singularmente ou em combinação. Os métodos
20 específicos para determinação dessas propriedades são descritos mais detalhadamente aqui.

O teste em estado estacionário em pequena escala (S4) é o padrão atual para medir a resistência RCP das tubulações de polietileno. No teste S4, as espécies de
25 tubulação tem sete diâmetros de comprimento e são seladas em ambas as extremidades e pressurizadas com ar. Tipicamente, as espécies de tubulação são condicionadas externamente na temperatura de teste, e então movidas para o equipamento S4 para teste. Um percussor de cinzel afiado
30 impacta a tubulação em uma extremidade e conduz a uma

rápida formação de trinca através da seção principal da tubulação. Quando a trinca se propaga, os defletores de disco interno espaçados ao longo do comprimento da tubulação suprimem a descompressão axial adiante, de modo que a pressão na trinca seja aproximadamente igual à pressão de teste durante todo o curso do crescimento da trinca. Isso promove o crescimento de trinca em estado estacionário. Ainda, no teste S4, uma gaiola de retenção em volta da espécie impede o alargamento da tubulação. Isso também limita o modo de falha para propagação de trinca em estado estacionário enquanto minimiza a rachadura transiente dútil. Os detalhes e procedimentos do teste S4 são descritos no padrão ISO 13477. O teste pode ser executado em uma temperatura fixa para determinar a pressão crítica (P_c) exigida para sustentar RCP. Alternativamente, uma série de testes em uma pressão de operação fixa/fornecida (geralmente 5 bars) e em várias temperaturas podem ser usados para medir a temperatura crítica (T_c) para RCP ser sustentado. Em linhas gerais, a temperatura de uma tubulação deve estar abaixo de um limite crítico mesmo para RCP ser iniciado. Uma vez o RCP seja iniciado, a pressão dentro da tubulação deve exceder um valor crítico para sustentar a propagação de trinca em estado estacionário. Conseqüentemente, para uma tubulação, baixo T_c de S4 e alto P_c de S4 irão ajudar a minimizar falhas de RCP.

Quanto menor a temperatura crítica de S4 melhor, já que ela resulta em uma faixa de temperatura de uso final mais ampla para a tubulação. Uma tubulação fabricada do BPECs revelados aqui, tendo um diâmetro externo nominal de 20,32 cm com uma relação padrão de diâmetro ($SDR = OD/t$,

onde t = espessura de parede) de cerca de 11, pode ter um valor da temperatura crítica determinado de acordo com ISO DIS 13477 (teste S4) do igual a ou menor do que cerca de -15°C , alternativamente igual ou menor que cerca de -20°C ,
5 alternativamente igual a ou menor que cerca de -25°C .

Um teste de impacto Charpy modificado, referido como o teste de impacto Charpy com entalhe Razor, emergiu como um indicador útil da resistência às fraturas de RCP. Esse teste Charpy modificado é descrito em detalhe em ASTM F
10 2231. Esse teste envolve medir a energia de impacto quando uma placa retangular moldada fina (com um entalhe Razor) é impactada por um pêndulo balançando. Esse teste pode ser realizado em temperaturas variadas; permitindo determinar temperatura em que as mudanças de modo de falha de dútil
15 para frágil. Os resultados desse teste são como segue: (i) energia do impacto (em joules) na temperatura ambiente e (ii) a temperatura mais baixa em que a falha era claramente dútil (ruptura da dobradiça com uma energia de impacto $> 0,15 \text{ J}$); por conveniência, essa temperatura será referida
20 como a temperatura crítica Charpy de dútil para frágil, Charpy T_{db} . Em linhas gerais, uma energia de impacto em temperatura ambiente maior e T_{db} Charpy menor significam que a tubulação subsequente terá melhor resistência de RCP.

Os BPECs revelados aqui podem ter um T_{db} Charpy menor
25 que cerca de -25°C e a energia de impacto em temperatura ambiente maior que cerca de $0,7\text{J}$; alternativamente, o T_{db} Charpy pode ser menor que cerca de -25°C e uma energia de impacto em temperatura ambiente maior que cerca de $0,8\text{J}$; alternativamente, o T_{db} Charpy pode ser menor do que cerca
30 de -30°C e a energia de impacto em temperatura ambiente

maior que cerca de 1,0 J; ou alternativamente, o T_{db} Charpy pode ser menor que cerca de -35°C e a energia de impacto em temperatura ambiente maior que cerca de 1,5 J.

Uma maioria das falhas em campo em aplicações de
5 tubulação sob pressão (transporte de gás) é atribuível a um modo da fratura frágil referida como o crescimento lento de trinca (SCG). Isso tem levado ao desenvolvimento de muitos testes em escala laboratorial, tais como o teste de tensão com entalhe de Pensilvânia (PENT; ASTM F 1473) e o teste de
10 tensofissuramento com entalhe total (FNCT; ISO 16770.3), para prever a resistência ao SCG de vários polietilenos. No teste PENT, barras retangulares entalhadas (para assegurar a fratura frágil) são submetidas a uma carga constante a 80°C até que elas quebrem finalmente. O tempo para falhar é
15 registrado e acredita-se geralmente ser reflexivo da resistência ao SCG do polímero. Os BPECs revelados aqui podem apresentar altos valores PENT de mais que cerca de 1500 horas, alternativamente mais que cerca de 1900 horas. Em um aspecto, os BPECs revelados aqui podem apresentar
20 altos valores PENT de mais que cerca de 500 horas para uma faixa de densidade de 0,948-0,952 g/cc.

As tubulações de HDPE usadas para o transporte de gás estão sob pressão para a duração de seu serviço útil. Frequentemente, as flutuações na pressão tornam a carga
25 dinâmica. Conseqüentemente, é importante estabelecer a carga máxima que tal tubulação pode suportar sem deformação e dano durante o tempo de vida esperado (tipicamente, muitas décadas). A tensão do modelo e o tempo de vida útil das tubulações de HDPE são tipicamente estimados realizando
30 testes de ruptura sob tensofissuramento em temperaturas

variadas. Nesse teste (ASTM D 1598), a tubulação de interesse é submetida a certa pressão hidrostática (expresso como tensão de encurvamento) e o tempo de falha é registrado. A falha é definida como uma perda contínua de
5 pressão (escoamento) de dentro da tubulação. Tipicamente, um gráfico de log-log de tensão de encurvamento da tubulação versus o tempo de falha é construído e extrapolado para um tempo de vida desejado. A tensão de encurvamento correspondente no tempo de vida e temperatura
10 desejados desejadas do gráfico acima mencionado é usada como a tensão do modelo (após a aplicação de um fator de segurança apropriado) para a aplicação do interesse.

De modo a prever a tensão do modelo e a durabilidade de tais tubulações sob pressão, teste acelerado é conduzido
15 em temperaturas elevadas. Em outras palavras, para uma tubulação dada e o nível de tensão de encurvamento, falha ocorre em tempos mais curtos com temperatura crescente. O procedimento geral para avaliar a tensão do modelo e a durabilidade das tubulações de HDPE requer dados da falha
20 de ruptura sob tensofissuramento espalhados uniformemente sobre um marco temporal de dois anos em temperatura de uso final (geralmente temperatura ambiente) em duas ou três temperaturas mais altas (tipicamente na faixa de 40 a 80°C). Subseqüentemente, princípios de sobreposição de
25 temperatura-tempo são aplicados aos dados, o que permite razoavelmente extrapolar os dados da falha em temperatura ambiente para umas poucas décadas.

A tensão do modelo de uma tubulação plástica é freqüentemente referida como sua resistência hidrostática
30 de longo duração (LTHS) ou a resistência requerida mínima

(MRS). LTHS, avaliada usando ASTM 2837 (padrão americano), é a tensão de tração avaliada na parede de uma tubulação na orientação circunferencial a qual, quando aplicada continuamente, irá provocar falha da tubulação em 100.000 horas. O MRS de uma tubulação, avaliado usando o padrão ISO 9080, é equivalente funcional do LTHS (com um tempo de vida desejado de 50 anos) usado internacionalmente. O LTHS e/ou MRS de uma tubulação são usados para certificar tubulações de gás de acordo com ou ASTM D 2513 e/ou ISO 4437. Em outras palavras, esses valores determinam a carga máxima que tais tubulações podem sustentar durante suas utilizações para o transporte de gás natural. Em um aspecto, os BPECs revelados aqui podem ser fabricados em uma tubulação tendo um LTHS de igual a ou maior que 1000 horas por ASTM D 2513.

Um valor de MRS (valor extrapolado de 50 anos a 20°C; 97,5 de limite de previsão inferior) igual a ou maior que 10,0 MPa corresponde à avaliação de pressão de PE100. Uma avaliação de pressão de PE80 significa que MRS era igual a ou maior que 8,0 MPa e menor que 10,0 MPa. O MRS de uma tubulação (OD nominal de 5,08 cm com um SDR de cerca de 1,,0) pode ser determinado realizando o teste de ruptura sob tensofissuramento extensivo a 23°C, 60°C e a 80°C e aplicando princípios do método de extrapolação ISO 9080. Em um aspecto, os BPECs revelados aqui podem ser fabricados em uma tubulação de PE80, tubulação de PE100, ou ambos.

Em um aspecto, um BPEC dessa revelação pode apresentar uma densidade de pelota de cerca de 0,9509 g/cm³, um MWD de cerca de 13,1, e um HLMI de cerca de 4,0 g/10min. Tal uma composição pode ser fabricada em uma tubulação de PE tendo

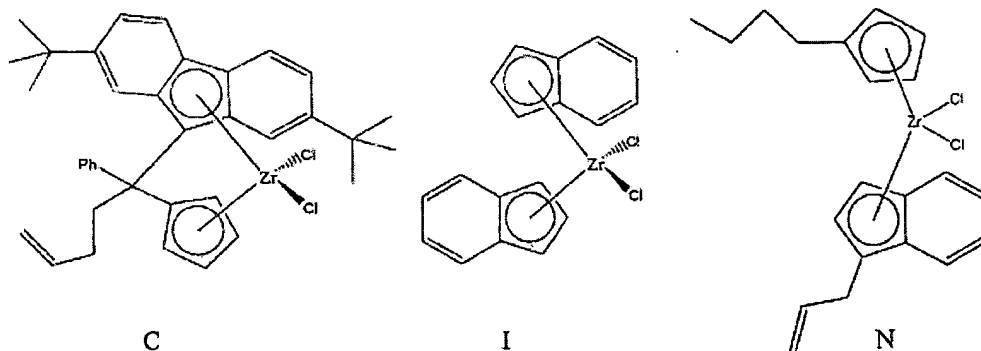
uma temperatura crítica de S4 de cerca de -30°C e um T_{db} Charpy de cerca de -40°C .

Alternativamente, um BPEC dessa revelação pode apresentar uma densidade de cerca de $0,9504\text{ g/cm}^3$, um MWD de cerca de 14, e um HLMI de cerca de $10,32\text{ g/10min}$. Tal uma composição pode ser fabricada em uma tubulação de PE tendo um ISO a 80°C e $5,5\text{ MPa}$ de mais que cerca de 2014 horas e um PENT a $2,4\text{ MPa}$ de cerca de 448 horas.

Alternativamente, um BPEC dessa revelação pode apresentar uma densidade da pelota de cerca de $0,9516\text{ g/cm}^3$, um MWD de cerca de 15,2 e um HLMI de cerca de $9,12\text{ g/10min}$. Tal uma composição pode ser fabricada em uma tubulação de PE tendo um ISO a 80°C e $5,5\text{ MPa}$ de mais que cerca de 2014 horas e um PENT a $2,4\text{ MPa}$ de cerca de 1660 horas.

EXEMPLOS

Para cada dos exemplos a seguir, os metallocenos a seguir foram avaliados ou em combinação ou sozinhos para determinar seus efeitos sobre os atributos do polímero, particularmente rápida propagação de trinca e resistência da tubulação. Por conveniência, os vários metallocenos são apresentados abaixo com abreviação da letra:



Os procedimentos de teste a seguir foram usados para

avaliar os vários polímeros e composições.

Índice de fusão (MI, g/10min) foi determinado de acordo com ASTM D 1238 condição F a 190°C com um peso de 2.160 gramas.

5 Índice de fusão de alta carga (HLMI, g/10min) foi determinado de acordo com ASTM D 1238 condição F a 190°C com um peso de 21.600 gramas.

Densidade do polímero foi determinada em gramas por centímetro cúbico (g/cm³) em uma amostra moldada por
10 compressão, resfriada a cerca de 15°C por hora, e condicionada por cerca de 40 horas em temperatura ambiente de acordo com ASTM D 1505 e ASTM D 1928, procedimento C.

Caracterizações reológicas da fusão foram realizadas como se segue. Medições de cisalhamento oscilatório em
15 pequena cepa (10%) foram realizadas em um reômetro Rheometric Scientific, Inc. ARES usando uma geometria de placa em paralelo. Todos testes reológicos foram realizados a 190°C. Os dados da viscosidade complexa $|\eta^*|$ versus frequência (ω) foram então ajustados em curva usando o
20 modelo empírico carreau-yasuda (CI) de três parâmetros modificado para obter a viscosidade de cisalhamento a zero - η_0 , tempo de relaxamento viscoso característico - τ_η e o parâmetro de largura - a . O modelo empírico de carreau-yasuda (CI) é como se segue:

25

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_\eta \omega)^a]^{(1-n)/a}},$$

Segundo os quais:

$|\eta^*(\omega)|$ = magnitude da viscosidade de cisalhamento
30 complexa;

η_0 = viscosidade de cisalhamento zero;

τ_η = tempo de relaxamento viscoso;

a = parâmetro da "largura";

n = determina a inclinação final do Power Law, fixado
5 em 2/11 ou em zero como especificado nos exemplos; e

ω = frequência angular da deformação de cisalhamento
oscilatória.

Os detalhes do significado e interpretação do modelo
de CI e parâmetros derivados podem ser revelados em: C.A.
10 Hieber e H.H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A.
Hieber e H.H. Chiang, *Polim. Eng. Sci*, 32, 931 (1992); e R.
B. Bird, R.C. Armstrong e O. Hassager, *Dinamics of
Polimeric Liquids*, volume 1, *Fluid Mechanics*, 2a edição,
John Wiley & Sons (1987); cada um dos quais é incorporado
15 aqui por referência em sua totalidade. O parâmetro "a" de
CI é relatado nas tabelas para as resinas reveladas aqui.

Um "instrumento de distribuição de tamanho do poro de
nitrogênio Quantachrome Autosorb-6" foi usado para
determinar a área de superfície específica ("área de
20 superfície") e volume específico do poro ("volume do
poro"). Esse instrumento foi adquirido de Quantachrome
Corporation, Siosset, N.I.

Os pesos moleculares e as distribuições do peso
molecular foram obtidos usando uma unidade de cromatografia
25 de alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) com
triclorobenzeno (TCB) como o solvente, com uma vazão de 1
ml/minute em uma temperatura de 145°C. BHT (2,6-di-terc-
butil-4-metilfenol) em uma concentração de 0,5 g/l foi
usado como um estabilizante no TCB. Um volume de injeção de
30 200 µl foi usado com uma concentração nominal de polímero

de 1,5 mg/ml. A dissolução da amostra em TCB estabilizado foi realizada aquecendo a 150°C por 5 horas com agitação ocasional, delicada. As colunas usadas eram três colunas PLgel Mixed A LS (7,8 x 300mm) e foram calibradas com um padrão de polietileno linear amplo (polietileno de Phillips Chemical Company Marlex® BHB 5003) para que o peso molecular fosse determinado.

As distribuições do peso molecular e perfis de ramificações de SCB foram obtidas através da cromatografia por exclusão de tamanho usando um detector de FTIR. As condições cromatográficas são aquelas descritas acima. Entretanto, o volume de injeção da amostra era 500 microlitros. As amostras foram introduzidas no detector de FTIR através de uma linha de transferência aquecida e célula de fluxo (janelas de KBr, caminho ótico de 1 milímetro, e volume de célula de 70 µl ca.). As temperaturas da linha de transferência e célula de fluxo foram mantidas a $143 \pm 1^\circ\text{C}$ e a $140 \pm 1^\circ\text{C}$, respectivamente. O espectrofotômetro de FTIR Perkin Elmer (PE 2000) equipado com um detector de telureto de cádmio-mercúrio de banda estreita (MCT) foi usado nesses estudos.

Todos os espectros foram adquiridos usando o software Perkin Elmer Timebase. Os espectros de base do solvente de TCB foram obtidos antes de cada execução. Todos os espectros de IR foram medidos em 8 cm^{-1} de resolução (16 varreduras). Cromatogramas foram gerados usando absorbância do quadrado médio da raiz sobre a região espectral de 3000-2700 cm^{-1} (isto é, FTIR serve como um detector da concentração). Os cálculos do peso molecular foram feitos conforme descritos previamente usando um padrão de

polietileno (PE) de peso molecular amplo [ver Jordens K, Wilkes GL, Janzen J, Rohlfing DC, Welch MB. Polymer 2000; 41:7175]. Espectros de porções de tempo individual do cromatograma são analisados subseqüentemente para níveis de ramificação do co-monômero usando técnicas quimiométricas. Todos os espectros da calibração foram feitos em concentrações de amostra as quais excederam muito àquela necessária para que um bom sinal fosse ouvido (isto é, > 0,08 mg/ml no detector).

A determinação de SCB foi feita como segue. O peso molecular estreito ($M_w/M_n \sim 1,1$ a $1,3$), frações de solvente gradiente de etileno, 1-butenos, homopolímeros de polietileno, e alcanos de baixo peso molecular foram usados em estudos da calibração e verificação. O teor de metila total dessas amostras variou de 1,4 a 82,7 metilas por 1000 carbonos totais. O teor de metila das amostras foi calculado de M_n ou medido usando a espectroscopia de NMR C-13. Os espectros de NMR C-13 foram obtidos em amostras de 15% em peso em TCB usando um espectômetro de unidade variante 500 megahertz funcionando a 125°C como previamente descrito [ver Randall JC, Hsieh ET, NMR e Macromolecules; Sequence, Dynamic and Domain Structure, ACS Symposium Series 247, J.C. Randall, Ed., American Chemical Society, Washington D.C., 1984]. O teor de metila por 1000 carbonos por NMR foi obtido multiplicando ($\times 1000$) a relação de sinais totais de metila para a intensidade total do sinal.

Uma curva de calibração de mínimo quadrado parcial (PLS) foi gerada usando o software quimiométrico Pirouette (Infometrix) para correlacionar mudanças no espectro de absorção de FTIR com os valores medidos calculados em NMR

para metilas/1000 totais para as 25 amostras. Os espectros de absorção de FTIR usados no modelo da calibração foram produzidos de espectros co-adicionados coletados através da amostra inteira. Somente uma parcela da região espectral (2996 e 2836 cm^{-1}) foi usada na etapa de calibração a fim de minimizar os efeitos da absorção do solvente residual. Pré-processamento de dados espectrais incluídos na normalização da área, tomando o primeiro derivativo de todos os dados dos espectros e centrados na média.

Um quarto modelo da calibração de componente foi calculado e otimizado usando o processo de validação cruzada ($\text{RSQ} = 0,999$, $\text{SEV} = 0,7$). O modelo de calibração foi verificado usando 23 amostras adicionais. Os valores reais versus os previstos para os dados de validação mostraram a correlação excelente ($\text{RSQ} = 0,987$) e exibiram um erro de quadrado médio de raiz da previsão igual a $\pm 0,4$ grupo de metila por 1000 moléculas totais de carbono.

Os níveis de SCB foram calculados subtraindo contribuições de cadeia de metila terminal. A quantidade de extremidades da cadeia de metila foi calculada usando a equação $\text{Me}_{\text{ce}} = \text{C}(2 - \text{V}_{\text{ce}}) / \text{M}$, onde Me_{ce} é o número de extremidades da cadeia de metila por 1000 moléculas totais do carbono, C é uma constante igual a 14000, V_{ce} é o número de extremidades da cadeia terminada de vinila (1 para resinas catalisadas de cromo), e M é o peso molecular calculado para uma porção particular da distribuição do peso molecular.

EXEMPLO 1

Alumina A, de W.R. Grace Company, foi impregnada ao incipiente úmido com uma solução aquosa de sulfato de

amônio. Tipicamente, a alumina teve uma área de superfície de cerca de 330 m²/grama e um volume do poro de cerca de 1,3 cc/gram. A quantidade de sulfato de amônio usada era igual a 20% da alumina de partida. O volume de água usado para dissolver o sulfato de amônio foi calculado do volume total do poro da amostra de partida (isto é, 2,6 ml de água para cada grama de alumina a ser tratada). Assim, uma solução de cerca de 0,08 grama de sulfato de amônio por ml de água foi empregada. A areia úmida resultante foi secada em um forno a vácuo durante a noite a 120°C, e então peneirada através de uma tela de malha 35. Finalmente, o material foi ativado em uma corrente fluidizante de ar seco a 550°C por 3 horas, no caso de amostras de escala de bancada, ou em 6 horas, para as amostras de planta piloto maiores. As amostras foram então armazenadas sob nitrogênio.

EXEMPLO 2

Os metallocenos usados nos vários exemplos foram comprados ou preparados como segue. Enquanto certas preparações são apresentadas aqui, deve-se entender que os metallocenos usados de acordo com essa invenção podem ser preparados usando várias técnicas. Várias técnicas são descritas no pedido de patente U.S de n° de série 10/876.948, depositado em 25 de junho de 2004 e intitulado "Improved Synthesis of Ansa-Metallocenos and Their Parent Ligands In High yield", incorporado por referência aqui em sua totalidade. Também, os compostos de metalloceno podem ser preparados como descritos nos pedidos de patente U.S de n° de série 10/876.891 e 10/876.930, ambos depositados em 25 de junho de 2004 e intitulados de "Polimerization

Catalists For Producing Polimers With Low Leves Of Long Chain Branching", pedido de patente U.S de nº de série 11/208.077 depositado em 19 de agosto de 2005 e intitulado de "Polimerization Catalists and Process for Producing Bimodal Polimers in a Single Reactor" e pedido de patente U.S de nº de série 11/209.006, depositado em 22 agosto 22 de 2005 e intitulado de "Polimerization Catalists and Process for Producing Bimodal Polymers in a Single Reactor" as revelações as quais são incorporadas por referência aqui em suas totalidades.

Todas as manipulações que envolvem reagentes e materiais sensíveis ao ar foram realizadas sob nitrogênio usando a linha Schlenk padrão ou técnicas em recipiente seco. O solvente THF foi destilado de potássio, enquanto dietil éter anidro, cloreto de metileno, pentano, e tolueno (Fisher Scientific Compani) foram armazenados em alumina ativada. Todos os solventes desgaseificados e foram armazenados sob nitrogênio. O cloreto de zircônio (IV) (99,5%) e n-butilitio foram comprados de Aldrich Chemical Product Company e foram usados conforme recebidos. Os produtos foram analisados por ^1H NMR (300 megahertz, CDCl_3 , referenciado contra o pico de CHCl_3 residual em 7,24 ppm) ou $^{13}\text{CNMR}$ (75 megahertz, CDCl_3 , referenciado contra a linha central de CDCl_3 em 77,00 ppm).

2,7-di-terc-butilfluoreno foi preparado de acordo com o procedimento em *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 97-103.

Metaloceno I: dicloreto de bis(indenil)zircônio foi comprado de Witco (Eurecen 5032).

Metaloceno C: dicloreto de fenil-3-butenilmetilideno(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-2,7-di-terc-

butilfluorenil)zircônio foi preparado como segue. Uma solução de 42,3 g (152 moles) de 2,7-di-t-butilfluoreno em 150 ml de THF seco, degaseificado foi resfriada em gelo seco. Uma solução de n-butil lítio nos hexanos, 61 ml de 2,5 M (152 moles) foi adicionado em gotas durante 30 minutos. O banho foi removido então. Após agitar por 90 minutos adicionais, essa solução foi adicionada a 38 g (167 moles) de 6-fenil-6-(3-butenil)fulveno em 100 ml de THF enquanto resfriava em um banho com gelo. A adição levou 1 ½ hora. A mistura foi deixada aquecer enquanto agitava por cerca de 120 horas.

Enquanto resfriava em um banho maria, uma solução de 6 g do cloreto de amônio em 100 ml da água foi adicionada seguida por 100 ml de heptano. As camadas foram separadas e a camada orgânica foi lavada com 3 x 100 ml de água, filtrada, e secada em sulfato de sódio. O solvente foi extraído e o produto foi cristalizado de um heptano mínimo e lavado com metanol antes de secar.

Uma parte do ligante do acima, 20,0 g (41,3 moles) foram dissolvidos em dietiléter e resfriados em gelo seco. Uma solução de hexanos de n-butil lítio, 33 ml de 2,5 M (82,5 moles), foi adicionada durante 0,5 hora. O banho foi removido e a suspensão laranja foi agitada durante a noite. Essa suspensão foi adicionada então a uma suspensão de 10,1 g (43,3 moles) de cloreto do zircônio (IV) em 200 ml de n-pentano de resfriado em água congelada. O banho foi removido e a suspensão foi agitada por 5 dias e a suspensão foi filtrada então através do sulfato de sódio. O sólido foi lavado com pentano e extraído então com cloreto de metileno. A solução foi conduzida para secar para produzir

21,5 g do sólido laranja (80%).

Metalloceno N: $\text{Zr}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]\}\{\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{-1-}(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)\}\text{Cl}_2$ foi preparado como segue. Um frasco de 500 mL Schlenk foi carregado com o nBuCpZrCl_3 (20,0 g, 62,7mmol) e aproximadamente 400 ml de dietil éter. A suspensão resultante foi resfriada para 0°C, após o qual (10,7g, 66.0 mol) de $\text{Li}[(\text{C}_9\text{H}_6)\text{-1(alil)}]$ foi canulado como uma solução etereal. A mistura de reação foi agitada durante a noite em temperatura ambiente e o solvente foi removido em vácuo. O sólido resultante foi dissolvido em tolueno e centrifugado para remover o LiCl . A remoção do solvente em vácuo produziu um sólido amarelo-marrom, que foi dissolvido em uma mistura de diclorometano/pentano e foi resfriado para -35°C por algumas horas. A suspensão resultante foi filtrada, e o precipitado foi secado sob pressão reduzida (0,1 mm, 1 h) para produzir o produto como um sólido amarelo (17,0 g, 62%). ^1H NMR (CDCl_3 , δ) 0,87 (t, $J = 7,2\text{Hz}$, CH_3), 1,50-1,22 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2,58-2,42 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 3,77-3,62 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5,10-5,02 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 5,78-5,76 (m, 1, C_5H_4), 5,87-5,83 (m, 2, C_5H_4), 5,99-5,91 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 6,04-6,00 (m, 1, C_5H_4), 6,39-6,37 (m, 1, C_9H_6), 6,63 (d, $J = 3,0\text{Hz}$, 1, C_9H_6), 7,28-7,18 (m, 2, C_9H_6), 7,60-7,56 (m, 2, C_9H_6).

EXEMPLO 3

A polimerização em escala de bancada foi realizada em um reator autoclavado Engineers de 1 galão. As soluções de dicloreto de fenil-3-butenelmetilideno(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-2,7-di-terc-butilfluorenil)zircônio foram produzidas em 1 mg/ml em tolueno e usadas como segue. Para uma garrafa Wheaton que contém 58 mg do óxido sólido

quimicamente tratado sulfatado (CTSO sulfatado com H_2SO_4), 45 ml do heptano seco foram adicionados seguida pela quantidade especificada de ou 25% em peso de TIBAL (triisobutilalumínio) ou 19% em peso de TnBAL (tri-n-butilaluminio) e então 1 mg (1 mL de solução) do metaloceno em tolueno. Após contatar por 15 minutos, a suspensão foi carregada em uma autoclave seca sob purga de isobutano. Seguindo a adição de 2 litros de isobutano, a suspensão foi agitada enquanto aumentava a temperatura para o ponto ajustado. Uma vez a temperatura estivesse dentro de 5 graus do ponto ajustado, o etileno foi adicionado e alimentado sob demanda durante a execução para manter a pressão total desejada. No fim de cada execução, voláteis foram exauridos do reator e o produto seco foi removido. Durante a polimerização nenhum hexeno ou hidrogênio foram adicionados. A polimerização a 100°C foi conduzida em uma pressão total de 447 psig, enquanto a 90°C a pressão total era 390 psig, ou cerca de 14% em mol de etileno em cada caso.

20 TABELA 1

Polimerização em escala de bancada

						Metaloceno	CTSO
Execução n°	Tempo	Tempera- tura	R_3Al	PE sólido	Produti- vidade	Atividade	Atividade
	(min)	(C)	(moles)	(g)	(g/g)	(g/g/gr)	(g/g/hr)
1	60	100	TnBAL, 0,27	451,9	451900	451900	7791
2	60	100	TnBAL, 0,54	427,8	427800	427800	7376
3	60	100	TnBAL,	380,0	380000	380000	6552

			0,54				
4	60	100	TnBAL, 0,80	284,0	284000	284000	4897
5	60	90	TnBAL, 0,69	136,4	136400	136400	2352
6	60	90	TnBAL, 0,13	70,0	70000	70000	1207
7	60	90	TnBAL, 0,27	180,0	180000	360000	6207
8	60	90	TnBAL, 0,54	277,0	277000	277000	4776
9	60	90	TnBAL, 1,07	315,0	315000	315000	5431

Produtividade é gramas de polietileno produzido por grama de metalloceno. Atividade de metalloceno é gramas de polietileno produzido por grama de metalloceno por hora. Atividade de CTSO é gramas de polietileno produzido por grama de CTSO por hora.

TABELA 2

PROPRIEDADES DO POLÍMERO EM ESCALA DE BANCADA

Execução n°					CI-a		Medição
	Mn/1000	Mw/100	Mz/100	Mw/Mn	a_eta	n_eta	T(°C)
	(g/mol)	(g/mol)	(g/mol)				
1	123,76	305,99	609,6	2,47	0,4404	0,0000	190
2	131,52	335,37	686,5	2,55	0,4363	0,0000	190
3	145,78	359,93	726,8	2,46	0,4445	0,0000	190
4	171,17	400,5	802,7	2,34	0,4428	0,0000	190

5	259,25	648,62	1410,9	2,5	0,4130	0,0000	190
6	244,62	672,06	1459	2,75	0,4076	0,0000	190
7	184,01	520,59	1115,9	2,83	0,4010	0,0000	190
8	337,03	878,03	1922,9	2,61	0,3941	0,0000	190
9	26,56	633,29	1288,9	2,68	0,4245	0,0000	190

Os dados na tabela 2 mostram que os polímeros produzidos com metalloceno C têm distribuições de peso molecular muito estreita, com M_w/M_n geralmente < 3 . O parâmetro a de Carreau-Iasuda, CI- a , é geralmente maior que 0,4, ainda ilustrando a "largura reológica" limitada devido ao MWD estreito e baixos níveis de ramificação de cadeia longa.

Figura 1 ilustra a linearidade das resinas obtidas do catalisador C quando executado sozinho. A linha Arnett representa a dependência esperada da viscosidade de cisalhamento zero para polímeros lineares quando colocados em um gráfico versus o peso molecular ponderal médio. As outras linhas descrevem a viscosidade de cisalhamento zero esperada para polietileno contendo ou 1 ramificação de cadeia longa/100.000 carbonos totais ou 1 ramificação de cadeia longa/1.000.000 carbonos totais como derivado do modelo de Colbi-Jansen para ramificação de cadeia longa. Claramente, esse sistema de catalisador produz níveis muito baixos de ramificação de cadeia longa e resinas para tubulação produzidas do mesmo das quais irá conter níveis muito baixos de ramificação de cadeia longa. Além disso, ramificações de cadeia longa nas moléculas maiores têm o efeito mais forte sobre a reologia do polímero. Portanto,

os efeitos prejudiciais de ramificação de cadeia longa são mínimos.

EXEMPLO 4

5 Metaloceno I: Sob o nitrogênio, 1,00 g de metaloceno sólido I, bis(indenil)diclorozircônio, foi misturado em 30 ml de hexeno-1, seguida por uma adição de 25 gramas de trietilalumínio puro (93%). Essa solução foi diluída com os 200 a 300 gramas de n-heptano e transferida para um vaso de aço. O isobutano foi adicionado para obter um total de 40
10 libras da solução.

Metaloceno C: Sob o nitrogênio, 2.00 g do metaloceno contínuo C, dicloreto do zircônio de 1-(fenil)-1-(3-butenil)-1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-
butilfluorenil)metano, estavam misturados em
15 aproximadamente 200 mL de hexeno-1, seguidos por uma adição de 25 gramas do trietilalumínio puro (de 93%). Esta solução foi diluída com os 100 a 240 gramas do n-n-heptane e transferida a uma embarcação de aço. O isobutano foi adicionado para obter um total de 18,14 kg de solução.

20 Metaloceno N: Sob o nitrogênio, 2,00 g do metaloceno sólido N, dicloreto de n-butil-(ciclopentadienil)-1-alil-(indenil)zircônio, foi dissolvido em 420 ml de tolueno. Essa solução foi transferida para um vaso de aço e o isobutano foi adicionado para obter um total de 18,14 kg de
25 solução.

EXEMPLO 5

Polimerizações em planta piloto foram conduzidas em um reator em circuito em suspensão de 87 l em uma taxa de produção de aproximadamente 11,33 kg de polímero por hora.
30 As execuções da polimerização foram realizadas sob

condições do processo na forma de partícula contínua em um reator circulatório (também conhecido como um processo em suspensão) contatando uma solução de metalloceno em isobutano e uma pequena quantidade de tolueno, trietilalumínio, e um ativador sólido em uma autoclave de 2 litros agitada com uma saída contínua para o reator circulatório.

Pré-contato foi realizado na seguinte maneira. As soluções de metalloceno e soluções de trietilalumínio em isobutano foram alimentadas como correntes separadas em um T a-montante da autoclave onde elas contataram uma a outra. O ativador sólido foi nivelado com isobutano em um T entre o T acima mencionado e a autoclave, contatando a mistura de trietilalumínio/metalloceno apenas antes de entrar na autoclave. A carga de isobutano usada para transportar o ativador sólido na autoclave foi ajustada em uma taxa que poderia resultar em um tempo de residência de aproximadamente 25 minutos na autoclave. O fluxo total da autoclave entrou então no reator circulatório.

O etileno usado era o etileno do tipo para polimerização (obtido de Union Carbide Corporation) que foi purificado através de uma coluna de alumina e ativado a 250°C em nitrogênio. 1-Hexeno, quando usado, era 1-hexeno do tipo para polimerização (obtido de Chevron Chemicals Products Company) que foi purificado para purgar e armazenar em peneira molecular 13 X ativado a 250°C em nitrogênio. O reator circulatório estava um cheio de líquido, diâmetro de 15,2 cm, reator circulatório, tendo um volume de 87 litros. O isobutano líquido foi usado como o diluente. Algum hidrogênio foi adicionado para regular o

peso molecular do componente de baixo peso molecular do produto do polímero. O isobutano era isobutano do tipo para polimerização (obtido de Chevron Phillips Chemical Company, Borger, Texas) que foi ainda purificado pela destilação e
5 foi passado subsequenteiramente através de uma coluna de alumina [ativada a 250°C em nitrogênio].

As condições do reator incluíram uma pressão em torno de 580 psi (4 MPa), e uma temperatura que foi variada de cerca de 90°C a cerca de 99°C como indicado na tabela 3.
10 Também, o reator foi operado para ter um tempo de residência de 1,25 hora. O ativador sólido foi adicionado através de um alimentador com checagem por bola circular de 0,35 centímetro cúbico e alimentado à autoclave de 2 litros como descrito acima. As concentrações de metalloceno no
15 reator estavam dentro de uma faixa de cerca de 1 a 2 partes por milhão (ppm) do diluente no reator de polimerização. O polímero foi removido do reator em uma taxa de cerca de 11,33 kg por hora e recuperado em uma câmara de vaporização. Um secador Vulcan foi usado para secar o
20 polímero sob nitrogênio em cerca de 60-80°C.

O co-catalisador de trietilalumínio (TEA) (obtido de AKZO Corporation) ou tri-n-butilalumínio (TnBAL) (obtido de Albermarle) foram usados também. O co-catalisador foi obtido como uma solução a 10% em peso em heptano, mas foi
25 diluído ainda para 1% em peso. O co-catalisador foi adicionado em uma concentração em uma faixa de cerca de 8 a 120 partes por milhão do diluente no reator de polimerização. Para impedir o acúmulo estático do reator, uma pequena quantidade (menos de 5 ppm, em peso, do
30 diluente) de um agente antistático comercial vendido como

"Stadis 450" foi adicionado geralmente.

As várias resinas foram preparadas de acordo com o procedimento acima, como especificado na tabela 3.

Tabela 3. A tabela 4 apresenta um resumo dos resultados.

5 TABELA 3. CONDIÇÕES DO PROCESSO PARA VÁRIAS EXECUÇÕES EXPERIMENTAIS

(1) Execução n°	10	11	12	13	14	15	16
(2) ativador- suporte	Alumina sulfa- tada	Alumina sulfa- tada	Alumina sulfa- tada	Alumina sulfatada	Alumina sulfatada	Alumina sulfatada	Alumina sulfatada
Metaloceno	C + I	C + I	C + I	C + I	C + I	C + N	C + N
Metalceo para reator (ppm)	0,95 +0,56	1,38+0,39	1,37+0,40	1,30+0,41	1,28+0,41	1,17+0,97	1,46+0,73
Tempo de residência (min) na autoclave	22,86	22,26	22,54	22,80	22,66	14,53	9,17
Tipo de co- catalisado r	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TnBAL	TnBAL
Co- catalisado r (ppm)	9,41	10,05	9,75	9,69	9,45	25+75	24,67
Temp de Rx (°C)	98,7	89,9	89,9	89,9	89,9	90,0	90,0

Etileno (% em mol)	12,50	18,54	19,32	19,40	17,91	14,25	14,80
1-hexeno (% em mol)	0,37	0,24	0,24	0,24	0,25	0,47	0,51
C6=/C2 (relação em mol)	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03
H2 (mlb/hr)	4,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,8	4,0
C2 = taxa de alimenta- ção (lb/hr)	24,51	26,59	26,56	26,59	26,67	30,3	30,41
Taxa de alimenta- ção de 1- hexeno (lb/hr)	0,52	0,94	0,93	0,91	0,95	0,44	0,60
Taxa de fluxo Ic4 total (lb/hr)	52,68	53,14	53,14	52,74	53,25	63,72	63,03
Conc. de sólidos % em peso	23,70	22,50	22,10	21,70	23,00	24,80	25,10
Produção de polímero (lb/hr)	18,78	18,48	18,11	17,75	18,89	23,92	24,00

Densidade (pelotas (g/cm ³))	0,9504	0,9516	0,9520	0,9528	0,9490	0,9509	0,9497
HMLI	10,32	9,12	14,87	11,65	7,93	4,0	4,24
Índice de fusão (MI)	0,20	0,10	0,07	0,11	0,07	0,06	0,08
HLMI/MI	52	91	212	106	113	67	53

Para a execução 14, a segunda parte de alquil alumínio (TNBAL) foi alimentada diretamente para o reator. Além, um pré-contador de 500 ml foi usado, em vez do vaso de 2 litros.

Tabela 4. Resumo dos resultados

Execução n°	Tipo de metaloceno (relação)	Temp do reator (°C)	HMLI da pelota (g/cc)	Densidade da pelota (g/cc)	Mw (x 10 ⁻³)	Mw/Mn	Temp crítica de S4 (°C)	ISO 80°C @ 5,5 Mpa (horas)	Tdb Charpy (°C)	Pent (hrs) (2,4 Mpa)
10		98,7	10,32	0,9504	190	14		> 2014		448
11		89,9	9,12	0,9516	247	15,2		> 2014		1660
12		89,9	14,87	0,952	243	15,3		> 1966		885
13		89,9	11,65	0,9528	-	-		> 1966		1838
14		89,9	7,93	0,9490	260	14,6				3349
15		90,0	4,00	0,9509	261	13,1	-30		-40	613
16		90,0	4,24	0,9497	239	9,89			-40	
17		-	-	0,950	-		-24		-35	

A execução 17 é HDPE H516N comercialmente disponível produzido por Chevron Phillips Chemical Company

Bimodal (ajuste)	100	22	233,77	680,7	188,7	382,71	5.58286981	10,63	1,817	2,672
Componente LMW (calc ajustado)	56.334044	12,86	50,44	120	43,77	37,62	4.575418791	3,92	1,25	0,925
Componente HMW (calc ajustado)	43.665956	263,1	470,29	758,3	438,21	382,71	5.5828698	1,79	0,82	4,926
Mw (HWM) Mw (LWM)			9,3							
Dados do pico ajustado		Mp (g/mol)	FWHM	R	R = $\frac{2(Mp2-Mp1)}{FWHM2}$					
Componente LMW (calc ajustado)		4.578048	1.1675113							
Componente		5.599065	0,7676319							

[illegible]

A desconvolução das resinas das execuções 14 e 16, como mostrado na tabela 5, demonstra que os dois componentes são bem separados em peso molecular, como visto da relação do peso molecular ponderal médio do componente de alto peso molecular dividido pelo peso molecular ponderal médio do componente de baixo peso molecular. A tabela também fornece ainda evidência que o componente de alto peso molecular tem uma distribuição de peso molecular estreita (MWD), $M_w/M_n < 3$. O MWD do componente de baixo peso molecular é levemente maior.

TABELA 6 NÍVEIS DE CO-MONÔMEROS EM PICOS DE COMPONENTE POR SEC-FTIR

Execução n°	Pico de alto peso molecular SCB/1000 C totais	Pico de baixo peso molecular SCB/1000 C totais	Relação (alto/baixo)
10	1,20	0,42	2,88
11	0,69	0,19	3,62
12	1,59	0,63	2,53
13	1,30	0,43	3,03
14	1,74	0,83	20,9

Os dados na tabela 6 mostram que o co-monômero de hexeno tem preferencialmente sido colocado no componente de alto peso molecular, como mostrado da relação do número de ramificações de cadeia curta/1000 carbonos totais revelados em cada componente. O componente de alto peso molecular contém mais que duas vezes as ramificações de cadeia curta.

Sem ainda elaboração, acredita-se que alguém versado na técnica pode, usando a descrição aqui, utilizar a

presente invenção em sua total extensão. Enquanto aspectos da invenção tem sido mostrados e descritos, suas modificações podem ser feitas por aquele versado na técnica sem se afastar do espírito e ensinamentos da invenção. Os aspectos e exemplos descritos aqui são exemplares somente, e não são intencionados para ser limitativos. Muitas variações e modificações da invenção reveladas aqui são possíveis e estão dentro do escopo da invenção. Onde faixas numéricas ou limitações são expressamente estabelecidas, tais faixas expressas ou limitações poderiam ser entendidas para incluir faixas interativas ou limitações de como magnitude se enquadrando dentro das faixas expressamente estabelecidas ou limitações (por exemplo, de cerca de 1 a cerca de 10 inclusos, 2, 3, 4, etc; mais que 0,10 inclusos 0,11, 0,12, 0,13, etc). O uso do termo "opcionalmente com relação a qualquer elemento de uma reivindicação é intencionado para significar que o elemento em questão é requerido, ou alternativamente, não é requerido. Ambas alternativas são intencionadas para estarem dentro do escopo da reivindicação. Uso do termos mais amplos como compreende, inclui, tendo, etc, deveriam ser entendidos para fornecer suporte a termos mais estreitos tais como consistindo de, consistindo essencialmente de, compreendido substancialmente de, etc.

Conseqüentemente, o escopo de proteção não é limitado pela descrição apresentada acima, mas é somente limitado pelas reivindicações as quais se seguem, aquele escopo incluindo todos equivalentes do assunto em questão das reivindicações. Cada e toda reivindicação é incorporada no pedido como um aspecto da presente invenção. Desse modo, as

reivindicações são uma posterior descrição e estão em
adição a descrição detalhada da presente invenção. As
relações de todas patentes, pedidos de patentes, e
publicações citados aqui são por meio deste incorporados
5 por referência, para a extensão que eles fornecem detalhes
exemplares, procedimentais ou outros suplementares a
aqueles apresentados aqui.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polietileno multimodal que tem pelo menos dois componentes de polietileno, caracterizada pelo fato de que:

5 (a) cada componente tem uma distribuição de peso molecular igual a ou menor que cerca de 5;

(b) um componente tem um peso molecular maior que o outro componente; e

10 (c) o componente de peso molecular maior tem um valor de parâmetro de "a" de igual a ou maior que cerca de 0,35 quando ajustado à equação de Carreau-Yasuda com o $n=0$.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o componente de peso molecular maior contém igual a ou menos que cerca de uma
15 ramificação de cadeia longa por cerca de 10.000 carbonos.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a relação de ramificação de cadeia curta no componente de peso molecular maior para ramificação de cadeia curta no componente de peso molecular
20 menor é igual a ou maior que cerca de 1.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o componente de peso molecular maior compreende um copolímero de etileno e 1-olefina e o componente de peso molecular menor compreende
25 um copolímero de etileno e 1-olefina, e segundo a qual a 1-olefina nos dois componentes pode ser a mesma ou diferente.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que a 1-olefina é 1-hexeno nos dois componentes.

30 6. Composição, de acordo com a reivindicação 4,

caracterizada pelo fato de que a quantidade de 1-olefina no componente de peso molecular maior é igual a ou maior que cerca de 1,5 vezes a quantidade de 1-olefina no componente de peso molecular menor.

5 7. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o componente de peso molecular maior é catalisado por um primeiro catalisador de metalloceno, o componente de peso molecular menor é catalisado por um segundo catalisador de metalloceno, e os
10 primeiro e segundo catalisadores de metalloceno não são os mesmos.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a relação em peso de um componente de peso molecular maior para um componente de
15 peso molecular menor é igual a ou maior que cerca de 0,5.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o peso molecular ponderal médio do componente de peso molecular maior é igual a ou maior que cerca de 9 vezes o peso molecular ponderal médio
20 do componente de peso molecular menor.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição de polietileno multimodal tem uma densidade de cerca de 0,920 g/cm³ a cerca de 0,965 g/cm³.

25 11. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que tem um índice de fusão de alta carga igual a ou menor do que cerca de 30 g/10min.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que tem uma distribuição do peso
30 molecular maior que cerca de 6.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que tem uma energia de impacto Charpy com entalhada a 23 °C maior que cerca de 0,7 joules por ASTM F 2231.

5 14. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que tem uma temperatura crítica Charpy de dútil para frágil igual a ou menor que cerca de -25°C por ASTM F 2231.

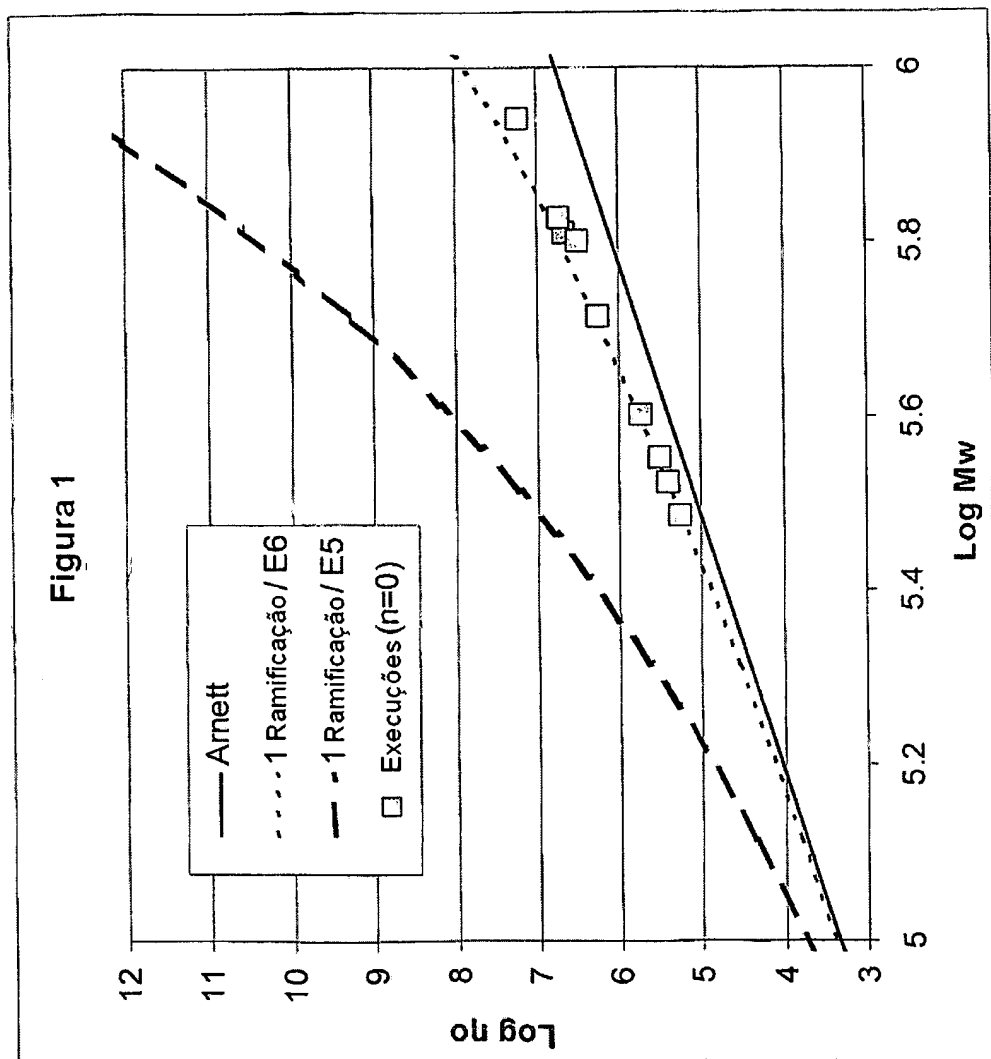
10 15. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que tem um PENT maior que cerca de 1500 horas por ASTM F 1473.

16. Tubulação de PE80 ou PE100, caracterizada pelo fato de que compreende a composição de polietileno multimodal da reivindicação 1.

15 17. Tubulação caracterizada por compreender a composição de polietileno multimodal da reivindicação 1 e por ter um valor de temperatura crítica de S4 de rápida propagação de trinca igual a ou menor que cerca de -15°C por ISO 13477.

20 18. Tubulação caracterizada por compreender a composição de polietileno multimodal da reivindicação 1 e por ter uma resistência hidrostática a longo prazo igual a ou maior que 1000 horas por ASTM D 2837.

25 19. Método de produzir a tubulação da reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que compreende extrudar a composição de polietileno multimodal para formar a tubulação.



COMPOSIÇÕES DE POLIETILENO MULTIMODAL E TUBULAÇÕES
PRODUZIDAS DA MESMA COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO MULTIMODAL

Uma composição de polietileno multimodal tendo pelo menos dois componentes de polietileno, segundo o qual cada
5 componente tem uma distribuição de peso molecular de igual a ou menor que cerca de 5, um componente tem um peso molecular maior que o outro componente, e o componente de peso molecular maior tem um valor de parâmetro "a" de igual a ou maior que cerca de 0,35 quando ajustado à equação de
10 Carreau-Yasuda com $n = 0$.