

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

(21) **PI 0713534-3 A2**

(22) Data de Depósito: 28/06/2007
(43) Data da Publicação: 17/04/2012
(RPI 2154)



(51) *Int.Cl.:*
C08J 5/18

(54) Título: PELÍCULA DE POLIETILENO TENDO PROPRIEDADES DE BARREIRA E MECÂNICA APERFEIÇOADAS E MÉTODO DE FABRICAÇÃO DA MESMA

(30) Prioridade Unionista: 28/06/2006 US 11/427.019

(73) Titular(es): Chevron Phillips Chemical Company LP

(72) Inventor(es): Ashish M. Sukhadia, Jerry T. Lanier, Joel L. Martin, Kumudini C. Jayaratne, Qing Yang

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT US2007072320 de 28/06/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/003020 de 03/01/2008

(57) Resumo: PELÍCULA DE POLIETILENO TENDO PROPRIEDADES DE BARREIRA E MECÂNICAS APERFEIÇOADAS E MÉTODO DE FABRICAÇÃO DA MESMA. Uma película de polietileno compreendendo uma composição de polímero tendo as características de uma queda de dardo de energia total, medida de acordo com ASTM D4272, superior a aproximadamente 0,61 Joule, uma resistência ao impacto de queda de dardo, medida de acordo com ASTM D1709, Método A, superior a aproximadamente 135 g e uma taxa de transmissão de vapor de umidade, medido de acordo com ASTM F1249 a 37,8°C e 90% de umidade relativa, inferior a aproximadamente 0,85 g/0,002 cm/645,16 cm² /24 horas, em que os testes da ASTM são realizados em um espécime de teste tendo uma espessura de 0,002 cm.

**PELÍCULA DE POLIETILENO TENDO PROPRIEDADES DE BARREIRA E
MECÂNICAS APERFEIÇADAS E MÉTODO DE FABRICAÇÃO DA MESMA
CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente revelação se refere às composições de
5 polímero e película feita a partir das mesmas, mais
especificamente às composições de polietileno para a
fabricação de películas de elevado peso molecular, de
elevada densidade.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

10 Poliolefinas são materiais plásticos úteis para
se fazer uma ampla variedade de produtos valiosos devido às
suas combinações de rigidez, ductilidade, propriedades de
barreira, resistência à temperatura, propriedades óticas,
disponibilidade, e baixo custo. Um dos produtos mais
15 valiosos são as películas de plástico. Especificamente,
polietileno (PE) é um dos polímeros de maior volume
consumidos no mundo. Ele é um polímero versátil que oferece
elevado desempenho em relação a outros polímeros e
materiais alternativos tais como vidro, metal ou papel.
20 Películas de plástico tais como películas de PE são usadas
na maior parte em aplicações de embalagem, mas elas também
encontram utilidade nos campos agrícola, médico e de
engenharia.

As películas de PE são fabricadas em uma
25 variedade de tipos que são normalmente diferenciados pela
densidade do polímero de tal modo que as películas de PE
podem ser designadas, por exemplo, como polietileno de
baixa densidade (LDPE), polietileno de densidade média
(MDPE) e, polietileno de alta densidade (HDPE) em que cada
30 faixa de densidade tem uma combinação singular de

propriedades tornando as mesmas adequadas para uma aplicação específica. Por exemplo, uma película HDPE pode ser usada em aplicações de embalagem, exigindo propriedades de impacto, superiores. HDPE é um tipo de PE composto principalmente de cadeias de hidrocarboneto longas, lineares e o polímero resultante é altamente adensado e cristalino. HDPE em relação a outras películas de PE é notável pela sua resistência, rigidez, maior resistência à tração, resistência à abrasão, estabilidade e resistência química.

Apesar dos muitos atributos positivos do HDPE, o produto de película é permeável aos gases tal como oxigênio ou dióxido de carbono. Desse modo, seria desejável desenvolver um produto de película HDPE exibindo uma combinação de propriedades mecânicas adequadas tal como propriedades de elevada resistência ao impacto ou tração e propriedades de barreira adequadas tal como uma baixa taxa de transmissão de vapor de oxigênio.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

É revelada aqui uma película de polietileno compreendendo uma composição de polímero tendo as características de uma queda de dardo de energia total, medida de acordo com ASTM D 4272, superior a aproximadamente 0,61 Joule, uma resistência ao impacto de queda de dardo, medida de acordo com o método A da ASTM D 1709, superior a aproximadamente 135 g, e uma taxa de transmissão de vapor de umidade, medida de acordo com ASTM F1249 a 37,8 °C e 90% de umidade relativa, inferior a aproximadamente 0,85 g-0,002 cm/645,16 cm² /24 h, em que os testes da ASTM são realizados em um espécime de teste tendo

uma espessura de 0,002 cm.

Também é revelada aqui uma película de polietileno compreendendo uma composição de polímero tendo as características de uma queda de dardo de energia total, medida de acordo com ASTM D4272, superior a aproximadamente 0,61 Joule , uma resistência ao impacto de queda de dardo, medida de acordo com o Método A da ASTM D1709, superior a aproximadamente 135 g, e uma taxa de transmissão de oxigênio, medida de acordo com ASTM D3985 a 22,8°C e 0% de umidade relativa, inferior a aproximadamente $400 \text{ cm}^3 - 0,002 \text{ cm} / 645,16 \text{ cm}^2 / 24\text{h}$, em que os testes da ASTM são realizados em um espécime de teste tendo uma espessura de 0,002 cm.

É revelada aqui adicionalmente uma película de polietileno compreendendo uma composição de polímero tendo as características de uma queda de dardo de energia total, medida de acordo com ASTM D4272, superior a aproximadamente 0,61 Joule, uma resistência ao impacto de queda de dardo, medida de acordo com o Método A da ASTM D1709 superior a aproximadamente 135 g, e um módulo secante na direção da máquina de 1%, medido de acordo com ASTM D882 em 10,2 mm/min., igual ou superior a aproximadamente 896,3 MPa, em que os testes da ASTM são realizados em um espécime de teste tendo uma espessura de 0,002 cm.

É revelada aqui adicionalmente uma película de polietileno compreendendo uma composição de polímero tendo as características de uma queda de dardo de energia total, medida de acordo com a ASTM D4272, superior a aproximadamente 0,61 Joule, um resistência ao impacto de queda de dardo, medida de acordo com o Método A da ASTM D1709, superior a aproximadamente 135 g, e um módulo

secante de direção transversal a 1%, medido de acordo com ASTM D882 em 10.2 mm/min., igual ou superior a aproximadamente 896,3 MPa, em que os testes da ASTM são realizados em um espécime de teste tendo uma espessura de
5 0,002 cm.

É revelada aqui adicionalmente uma película de polietileno compreendendo uma composição de polímero tendo um valor "a" superior a aproximadamente 0,45, um valor "zero eta" inferior a aproximadamente 4×10^5 Pa.s, e um
10 valor "tau eta" inferior a aproximadamente 5 s, quando ajustada à equação de Carreau-Yasuda com um valor $n=0.1818$ e em que a película apresenta uma taxa de transmissão de vapor de umidade igual ou inferior a aproximadamente 0,85 g-0,002 cm/ 645,16 cm² /dia determinada de acordo com ASTM
15 F1249 e um impacto de queda de dardo de energia total igual ou maior do que aproximadamente 1,35 Joule conforme determinado de acordo com ASTM D4272 quando realizado em um espécime de teste tendo uma espessura de 0,002 cm.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

20 A Figura 1 é um gráfico da distribuição de peso molecular das cinco resinas experimentais do Exemplo 1.

A Figura 2 é um gráfico da distribuição de peso molecular para todas as resinas do Exemplo 1.

A Figura 3 é um gráfico da viscosidade como uma
25 função da frequência para as resinas do Exemplo 1.

A Figura 4 é um gráfico do ângulo de fase como uma função do módulo complexo para as resinas do Exemplo 1.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

São reveladas aqui as composições de polietileno
30 (PE), películas de PE, e métodos de fazer as mesmas. Tais

métodos podem compreender preparar uma composição de PE e formar a composição em uma película. A composição de PE pode compreender uma resina de base de PE e opcionalmente aditivos ou modificadores. Em um aspecto, a composição de

5 PE compreende uma resina de PE multimodal e a película preparada a partir da mesma pode apresentar propriedades de barreira e mecânicas otimizadas tal como maior resistência ao impacto e uma taxa reduzida de transmissão de vapor de umidade e/ou oxigênio.

10 A resina de base de PE pode ser uma resina unimodal, alternativamente 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 de um gráfico da fração de peso de polímero, frequência, ou índice como uma função de seu peso

15 molecular. A fração de peso de polímero se refere à fração de peso de moléculas de um determinado tamanho. Uma resina de polímero pode ter dois ou mais componentes que podem ser distinguíveis uns dos outros, por exemplo, com base em sua

20 composição individual e/ou distribuição de peso molecular. Uma curva de distribuição de peso molecular pode ser preparada para cada componente individual da resina de polímero.

As curvas de distribuição de peso molecular para

25 os componentes individuais podem ser sobrepostas a um gráfico comum para formar a curva de distribuição de peso para a resina de polímero como um todo. A partir de tal sobreposição, a curva resultante para a resina de polímero como um todo pode ser multimodal ou apresentar n picos

30 distintos correspondendo aos n componentes de polímero de

distribuições diferentes de peso molecular. Por exemplo, um polímero tendo uma curva de distribuição de peso molecular mostrando um único pico pode ser referido como um polímero unimodal, um polímero tendo uma curva mostrando dois picos
5 distintos pode ser referido como um polímero bimodal, um polímero tendo uma curva mostrando três picos distintos pode ser referido como um polímero trimodal, etc. Polímeros tendo curvas de distribuição de peso molecular mostrando mais do que um pico podem ser referidos coletivamente como
10 polímeros ou resinas multimodais. Além disso, os picos distintos podem corresponder aos componentes exibindo características distintas. Por exemplo, uma resina de polímero bimodal pode apresentar dois picos distintos correspondendo a dois componentes individuais de diferentes
15 pesos moleculares. A resina de polímero bimodal pode ter um primeiro componente que pode ser geralmente caracterizado como um componente de polímero de peso molecular superior e um segundo componente que pode ser geralmente caracterizado como um componente de polímero de peso molecular inferior.
20 Alternativamente, a sobreposição das curvas de distribuição de peso molecular a partir dos componentes individuais pode apresentar um único pico que é ampliado em comparação com as curvas para os componentes individuais correspondendo às frações de polímero tendo distribuições de pesos
25 moleculares diferentes, mas sobrepostas. Em uma modalidade, a composição de PE multimodal compreende uma resina de base de PE bimodal. O restante da discussão se concentrará nas composições de PE bimodal com o entendimento de que outras composições poliméricas, por exemplo, tendo diferente
30 modalidade, podem ser empregadas em vários aspectos e

modalidades como seria evidente para aqueles versados na técnica.

A composição de PE e/ou componentes individuais da composição de PE podem compreender um homopolímero, um
5 copolímero, ou misturas dos mesmos. Em uma modalidade, os componentes da composição de PE podem ser constituídos de um copolímero compreendido de um polímero de etileno com um ou mais comonômeros tal como alfa olefinas. Em uma modalidade, a composição de PE compreende um componente de
10 copolímero de etileno/1-olefina de peso molecular superior (HMW) e um componente de copolímero de etileno/1-olefina de peso molecular inferior (LMW). O comonômero do componente HMW da composição PE pode ser idêntico ou diferente do comonômero do componente LMW. Exemplos de comonômeros
15 adequados incluem sem limitação os hidrocarbonetos insaturados tendo de 3 a 20 átomos de carbono tal como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e suas misturas. Em uma modalidade, o comonômero para o
20 componente LMW e para o componente HMW da composição PE é 1-hexeno.

As composições de PE dessa revelação e/ou a resina de base de PE pode incluir outros aditivos como sabido por aqueles versados na técnica. Exemplos de
25 aditivos incluem, mas não são limitados a: agentes antiestáticos, colorantes, estabilizadores, nucleadores, modificadores de superfície, pigmentos, agentes de deslizamento, antiblocos, taquificantes, meios auxiliares de processamento de polímero e suas combinações. Em uma
30 modalidade, a composição de PE compreende negro de fumo.

Tais aditivos podem ser usados singularmente ou em combinação e podem ser incluídos na composição de polímero antes, durante ou após a preparação da composição de PE conforme aqui descrito. Em uma modalidade, as composições
 5 aqui reveladas compreendem menos do que aproximadamente 1 por cento em peso de aditivos não-poliméricos. Tais aditivos podem ser adicionados por intermédio de técnicas conhecidas, por exemplo, durante uma etapa de extrusão ou de composição tal como durante a peletização ou subsequente
 10 processamento em um artigo de uso final.

As composições de PE aqui reveladas podem ter uma variedade de propriedades e parâmetros descritos abaixo seja singularmente ou em combinação. Métodos para determinação dessas propriedades e parâmetros são
 15 conhecidos daqueles de conhecimento comum na técnica.

A distribuição de peso molecular (MWD) da composição de PE pode ser caracterizada pela razão do peso molecular ponderado médio em peso para o peso molecular numérico médio, que também é referido como o índice de
 20 polidispersão (PDI) ou mais simplesmente como polidispersão. O peso molecular médio de índice (M_n) é a média comum dos pesos moleculares dos polímeros individuais calculados por intermédio da medição do peso molecular de n moléculas de polímero, somando-se os pesos, e dividindo-se
 25 por n . O peso molecular médio de peso (M_w) de uma composição de polímero é calculado de acordo com a equação 1:

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (1)$$

onde n_i é o número de moléculas de peso molecular M_i . Todas as médias de pesos moleculares são expressas em grama por mol (g/mol). Vários momentos da MWD incluem M_n , M_w , M_z , e M_v .

5 Em uma modalidade, a composição de PE dessa revelação tem um peso molecular médio em peso a partir de aproximadamente 180.000 g/mol a aproximadamente 350.000 g/mol alternativamente, de aproximadamente 180.000 g/mol a aproximadamente 300.000 g/mol, alternativamente de
10 aproximadamente 200.000 g/mol a aproximadamente 300.000 g/mol. Em uma modalidade, o componente de HMW pode ter um PDI igual ou inferior a aproximadamente 5,5, alternativamente igual ou menos do que aproximadamente 5,0, alternativamente igual ou menor do que aproximadamente 4,5,
15 ou alternativamente igual ou menor do que aproximadamente 4,0. Em uma modalidade, o componente LMW pode ter um PDI igual ou inferior a aproximadamente 10, alternativamente igual ou inferior a aproximadamente 8, alternativamente igual ou inferior a aproximadamente 7, ou alternativamente
20 igual ou inferior a aproximadamente 6. A composição de PE resultante (isto é, incluindo ambos os componentes LMW e HMW) pode ter um MWD amplo igual ou superior a aproximadamente 8, alternativamente igual ou superior a aproximadamente 10, ou alternativamente igual ou superior a
25 aproximadamente 12.

 O índice de fusão de elevada carga (HLMI) representa a taxa de fluxo de uma resina derretida através de um orifício de 0,209 cm de diâmetro quando submetido a uma força de 21.600 gramas a 190°C conforme determinado de
30 acordo com ASTM D1238. As composições de PE dessa revelação

podem ter um HLMI a partir de aproximadamente 1g/10min a aproximadamente 30g/10min, alternativamente de aproximadamente 2g/10min a aproximadamente 25g/10min, ou alternativamente de aproximadamente 7g/10min a
5 aproximadamente 15g/10min.

As composições de PE dessa revelação podem ser caracterizadas adicionalmente por ter uma densidade igual ou maior do que aproximadamente 0,940 g/cc, alternativamente igual ou maior do que aproximadamente
10 0,950 g/cc, alternativamente igual ou maior do que aproximadamente 0,952 g/cc. A densidade se refere à massa por volume unitário de polímero e pode ser determinada de acordo com ASTM D1505.

A composição de PE dessa revelação pode ser
15 caracterizada adicionalmente como tendo uma largura reológica limitada. Largura reológica se refere à largura da região de transição entre uma taxa de cisalhamento do tipo Newtoniano e de lei de potência para um polímero ou a dependência de frequência da viscosidade do polímero. A
20 largura reológica é uma função da distribuição do tempo de relaxamento de uma resina de polímero, o qual por sua vez é uma função da estrutura ou arquitetura molecular da resina. Supondo a regra de Cox-Merz, a largura reológica pode ser
25 calculada mediante ajuste das curvas de fluxo geradas em experimentos de mudança de frequência de oscilação dinâmica linear-viscoelástica com um modelo modificado de Carreau-Yasuda (CY), o que é representado pela seguinte equação:

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

onde

30 E = viscosidade (Pa·s)

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

a = parâmetro de largura reológica

T_{ξ} = tempo(s) de relaxamento [descreve a localização em tempo da região de transição]

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

n = constante da lei de potência [define a inclinação final da região de elevada taxa de cisalhamento]

Para facilitar o ajuste de modelo, a constante de
10 lei de potência é mantida em um valor constante. Detalhes da significância e interpretação do modelo CY 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, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); e R. B. Bird, R.
15 C. Armstrong e O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids*, Volume 1, *Fluid Mechanics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1987), cada um dos quais é aqui incorporado mediante referência integralmente.

Em uma modalidade, a composição PE dessa
20 revelação tem um valor "eta zero" (E_0) inferior a aproximadamente 4×10^5 Pa.s, alternativamente inferior a aproximadamente 1×10^5 Pa.s, alternativamente menos do que aproximadamente 9×10^4 Pa.s quando a varredura de frequência versus viscosidade complexa dinâmica é adaptada para a
25 equação de Carreau-Yasuda com um valor de $n=0.1818$. Em uma modalidade, a composição de PE dessa revelação tem um valor "a" maior do que 0,30, alternativamente maior do que 0,40, alternativamente maior do que 0,45 em que a varredura de frequência versus viscosidade complexa dinâmica é adaptada
30 para a equação de Carreau-Yasuda com um valor $n=0.1818$. Em

uma modalidade, a composição de PE dessa revelação tem um valor "tau eta" (T_g) inferior a aproximadamente 5 s, alternativamente inferior a aproximadamente 1 s, alternativamente inferior a aproximadamente 0,55 s em que a
5 varredura de frequência versus viscosidade complexa dinâmica é adequada para a equação de Carreau-Yasuda com um valor de $n=0.1818$.

A composição de PE da presente revelação pode ser formada mediante qualquer método de polimerização de
10 olefina conhecido na técnica, utilizando vários tipos de reatores de polimerização. Conforme aqui usado, "reator de polimerização" inclui qualquer reator de polimerização capaz de polimerizar monômeros de olefina para produzir homopolímeros ou copolímeros. Tais homopolímeros e
15 copolímeros são referidos como resinas, polímeros, poliolefinas, ou PE. Esses poderiam incluir reatores de autoclave ou tubulares, de alta pressão, de solução, de fase gasosa, de pasta fluida. Reatores de fase gasosa podem compreender reatores de leito fluidificado ou reatores
20 horizontais em estágios. Os reatores de pasta fluida podem compreender circuitos fechados verticais ou horizontais. Reatores de alta pressão podem compreender reatores tubulares ou de autoclave. Tipos de reator podem incluir aqueles que podem ser referidos como contínuos, ou em
25 lotes. Processos contínuos poderiam utilizar descarga de produto intermitente ou contínua. Os processos também podem incluir reciclagem parcial ou direta completa de monômero não-reagido, comonômero não-reagido, e/ou diluente.

Sistemas de reator de polimerização da presente
30 revelação podem compreender um tipo de reator em um sistema

ou múltiplos reatores do mesmo tipo ou de tipo diferente. A produção de polímeros em múltiplos reatores pode incluir vários estágios em ao menos dois reatores de polimerização separados interconectados por um dispositivo de
5 transferência possibilitando transferir os polímeros resultantes do primeiro reator de polimerização para o segundo reator. As condições de polimerização desejadas em um dos reatores podem ser diferentes das condições de operação dos outros reatores. Alternativamente, a
10 polimerização em múltiplos reatores pode incluir a transferência manual de polímero de um reator para reatores subsequentes para polimerização continuada. Sistemas de múltiplos reatores podem incluir qualquer combinação incluindo, mas não limitado aos múltiplos reatores de
15 circuito fechado, múltiplos reatores de gás, uma combinação de reatores de circuito fechado e de gás, múltiplos reatores de alta pressão ou uma combinação de reatores de alta pressão com circuito fechado e/ou gás. Os múltiplos reatores podem ser operados em série ou em paralelo.

20 De acordo com um aspecto da revelação, o sistema de reator de polimerização pode compreender ao menos um reator de pasta fluida de circuito fechado. Tais reatores são conhecidos na técnica e podem compreender circuitos fechados verticais ou horizontais. Monômero, diluente,
25 catalisador e opcionalmente qualquer comonômero pode ser alimentado continuamente a um reator de circuito fechado onde ocorre a polimerização. Geralmente, os processos contínuos podem compreender a introdução contínua de um monômero, um catalisador, e um diluente em um reator de
30 polimerização e a remoção contínua a partir desse reator de

uma suspensão compreendendo partículas de polímero e o diluente. O efluente do reator pode ser inflamado para separar o polímero sólido dos líquidos que compreendem o diluente, monômero e/ou comonômero. Várias tecnologias
5 podem ser usadas para essa etapa de separação incluindo, mas não limitada a, inflamação que pode incluir qualquer combinação de adição de calor e redução de pressão; separação mediante ação ciclônica seja em um ciclone ou em um hidrociclone; ou separação mediante força centrífuga.

10 Um processo de polimerização de pasta fluida, típico (também conhecido como processo de forma de partícula), o qual é bem conhecido na técnica, é revelado, por exemplo, nas Patentes dos Estados Unidos 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 e
15 6.833.415, cada um dos quais é incorporado aqui mediante referência em sua totalidade.

Os diluentes adequados usados na polimerização de pasta fluida são bem conhecidos na técnica e incluem, mas não são limitados a: o monômero sendo polimerizado e
20 hidrocarbonetos que são líquidos sob condições de reação. Exemplos de diluentes adequados incluem, mas não são limitados a, hidrocarbonetos tais como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, e n-hexano. Algumas reações de polimerização de
25 circuito fechado podem ocorrer sob condições de grande quantidade onde nenhum diluente é utilizado. Um exemplo é a polimerização de monômero de propileno conforme revelado na Patente dos Estados Unidos 5.455.314, que é incorporada aqui mediante referência integralmente.

30 De acordo com ainda outro aspecto dessa

revelação, o reator de polimerização pode compreender ao menos um reator de fase gasosa. Tais sistemas são conhecidos na técnica e podem empregar um fluxo de reciclagem contínua contendo um ou mais monômeros

5 continuamente submetidos a ciclos através de um leito fluidificado na presença do catalisador sob condições de polimerização. Um fluxo de reciclagem pode ser retirado do leito fluidificado e reciclado de volta para dentro do reator. Simultaneamente, o produto de polímero pode ser

10 retirado do reator e monômero novo ou fresco pode ser adicionado para substituir o monômero polimerizado. Tais reatores de fase gasosa podem compreender um processo para polimerização em múltiplas etapas de fase gasosa de olefinas, no qual as olefinas são polimerizadas na fase

15 gasosa em ao menos duas zonas independentes de polimerização de fase gasosa enquanto alimentando um polímero contendo catalisador formado em uma primeira zona de polimerização a uma segunda zona de polimerização. Um tipo de reator de fase gasosa é revelado nas Patentes dos

20 Estados Unidos 5.352.749, 4.588.790 e 5.436.304, cada uma das quais é aqui incorporada mediante referência em sua totalidade.

De acordo com ainda outro aspecto da revelação, um reator de polimerização de alta pressão pode compreender

25 um reator tubular ou um reator de autoclave, ambos os quais são conhecidos na técnica. Os reatores tubulares podem ter várias zonas onde monômero fresco, iniciadores, ou catalisadores são adicionados. O monômero pode ser arrastado em um fluxo gasoso inerte e introduzido em uma

30 zona do reator. Iniciadores, catalisadores, e/ou

componentes de catalisador podem ser arrastados em um fluxo gasoso e introduzidos na outra zona do reator. Os fluxos gasosos podem ser misturados entre si para polimerização. Calor e pressão podem ser empregados adequadamente para se
5 obter condições ótimas de reação de polimerização.

De acordo com ainda outro aspecto da revelação, o reator de polimerização pode compreender um reator de polimerização de solução em que o monômero é contatado com a composição de catalisador mediante agitação adequada ou
10 outro meio. Um carreador compreendendo um diluente orgânico inerte ou monômero em excesso pode ser empregado. Se desejado, o monômero pode ser trazido na fase de vapor para contato com o produto de reação catalítica, na presença ou na ausência de material líquido. A zona de polimerização é
15 mantida em temperaturas e pressões que resultarão na formação de uma solução do polímero em um meio de reação. Agitação pode ser empregada para se obter melhor controle de temperatura e para manter misturas de polimerização uniformes por toda a zona de polimerização. Meios adequados
20 são utilizados para dissipar o calor exotérmico da polimerização. Esses reatores são conhecidos na técnica.

Reatores de polimerização adequados para uso na presente revelação podem compreender ainda qualquer combinação de ao menos um sistema de alimentação de
25 material bruto, ao menos um sistema de alimentação para catalisador ou componentes de catalisador, e/ou ao menos um sistema de recuperação de polímero. Sistemas de reator adequados para uso na presente revelação podem compreender ainda sistemas para purificação de insumo, armazenamento e
30 preparação de catalisador, extrusão, esfriamento de reator,

recuperação de polímero, fracionamento, reciclagem, armazenamento, descarregamento, análise de laboratório, e controle de processo.

Condições que são controladas para eficiência de polimerização e para prover propriedades de resina incluem temperatura, pressão e as concentrações de vários reagentes. A temperatura da polimerização pode afetar a produtividade do catalisador, o peso molecular do polímero e a distribuição do peso molecular. Temperaturas de polimerização adequadas podem ser quaisquer temperaturas abaixo da temperatura de despolimerização de acordo com a equação de energia Gibbs Free. Tipicamente essa inclui de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por exemplo, e de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C, dependendo do tipo de reator de polimerização.

Pressões adequadas também variarão de acordo com o reator e o tipo de polimerização. A pressão para polimerizações de fase líquida em um reator de circuito fechado é tipicamente inferior a 7 MPa. A pressão para polimerização de fase gasosa é normalmente de aproximadamente 1,48 MPa- 3,55 MPa. Polimerização de alta pressão em reatores tubulares ou de autoclave é geralmente realizada em aproximadamente 0,24 a 0,62 MPa. Os reatores de polimerização também podem ser operados em uma região supercrítica ocorrendo geralmente em temperaturas e pressões superiores. Operação acima do ponto crítico de um diagrama de pressão/temperatura (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 será formado pela resina e pelo método de formar aquele produto determina as propriedades. Propriedades mecânicas incluem testes de tensão; flexão; impacto; arrasto; fratura
5 (desenvolvimento lento de rachadura e impacto); resistência; relaxamento de tensão e dureza. Propriedades físicas incluem densidade, peso molecular, distribuição de peso molecular, temperatura de fusão, temperatura de transição de vidro, temperatura de cristalização,
10 estereorregularidade, derivação de cadeia longa e reologia de fusão.

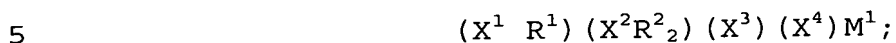
As concentrações de monômero, comonômero, hidrogênio, co-catalisador, modificadores, e doadores de elétrons são importantes na produção dessas propriedades de
15 resina. Comonômero pode ser usado para controlar a densidade do produto. Hidrogênio pode ser usado para controlar o peso molecular do produto. Co-catalisadores podem ser usados para alquilar, depurar venenos e controlar peso molecular. Modificadores podem ser usados para
20 controlar as propriedades do produto e os doadores de elétrons afetam a estereorregularidade. Além disso, a concentração de venenos é minimizada porque os venenos afetam as reações e as propriedades do produto.

Qualquer composição de catalisador capaz de
25 produzir uma composição de PE pode ser empregada na produção da composição de PE. Composições típicas de catalisadores que podem ser empregadas incluem catalisadores de cromo suportado, catalisadores Ziegler-Natta, catalisadores de metalloceno, ou combinações dos
30 mesmos. Por exemplo, uma composição de catalisador para a

produção de uma composição de PE pode incluir ao menos dois metalocenos que são selecionados de tal modo que os polímeros produzidos a partir dos mesmos têm dois pesos moleculares distintamente diferentes. O primeiro metaloceno
5 pode ser usado para produzir o componente HMW, e pode ser um metaloceno ajustadamente ligado contendo um substituinte que inclui uma olefina de retaguarda. O segundo metaloceno, que pode ser usado para produzir o componente LMW, geralmente não é ligado e é mais responsivo aos reagentes
10 de terminação de cadeia, tal como hidrogênio, do que o primeiro metaloceno. Os metalocenos podem ser combinados com um ativador, um composto de alquil alumínio, um monômero de olefina, e um comonômero de olefina para produzir a poliolefina bimodal desejada. A atividade e a
15 produtividade do catalisador podem ser relativamente elevadas. Conforme aqui usado, a atividade se refere aos gramas de polímero produzido por grama de catalisador sólido carregado por hora, e a produtividade se refere aos gramas de polímero produzido por grama de catalisador
20 sólido carregado. Tais catalisadores são revelados no Pedido de Patente dos Estados Unidos 11/209.006, depositado em 22 de agosto de 2005 e intitulado "Polymerization Catalysts And Process For Producing Bimodal Polymers In A Single Reactor", e no Pedido de Patente dos Estados Unidos
25 11/208.077 depositado em 15 de setembro de 2005 e intitulado "Polymerization Catalysts and Process for Producing Bimodal Polymers in a Single Reactor", cada um dos quais é aqui incorporado integralmente mediante referência.

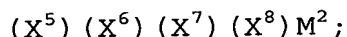
30 Em uma modalidade, uma composição de catalisador

compreende um primeiro composto de metalloceno, um segundo composto de metalloceno, um ativador e opcionalmente um composto de organoalumínio. O primeiro composto de metalloceno tem a fórmula:



em que (X^1) é ciclopentadienil, indenil, ou fluorenil, (X^2) é fluorenil, e (X^1) e (X^2) são conectados por um grupo de ligação dissubstituído compreendendo um átomo ligado a ambos (X^1) e (X^2) , em que o átomo é carbono ou silício. Um primeiro substituinte do grupo de ligação dissubstituído é um grupo aromático ou alifático tendo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Um segundo substituinte do grupo de ligação dissubstituído pode ser um grupo aromático ou alifático tendo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, ou o segundo substituinte do grupo de ligação dissubstituído é um grupo alifático insaturado tendo de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^1 é H, ou um grupo alifático insaturado tendo de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^2 é H, um grupo alquil tendo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, ou um grupo aril, (X^3) e (X^4) são independentemente um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de grupos alifáticos e cíclicos, ou um seu derivado substituído, tendo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, ou um haleto; e M^1 é Zr ou Hf. O primeiro substituinte do grupo de ligação dissubstituído pode ser um grupo fenil. O segundo substituinte do grupo de ligação dissubstituído pode ser um grupo fenil, um grupo alquil, um grupo butenil, um grupo pentenil, ou um grupo hexenil.

O segundo composto de metalloceno tem a fórmula:



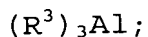
em que (X^5) e (X^6) são independentemente um ciclopentadienil, indenil, ciclopentadienil substituído ou
 5 um indenil substituído, cada substituinte em (X^5) e (X^6) é selecionado independentemente de um grupo alquil linear ou ramificado, ou um grupo alquenil linear ou ramificado, em que o grupo alquil ou o grupo alquenil é não-substituído ou substituído, qualquer substituinte em (X^5) e (X^6) tendo de
 10 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^7) e (X^8) são independentemente um grupo alifático, um grupo aromático, um grupo cíclico, uma combinação de grupos alifáticos e cíclicos, ou um seu derivado substituído, tendo de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; ou um haleto, e M^2 é
 15 Zr ou Hf.

Em uma modalidade da presente revelação, a razão do primeiro composto de metalloceno para o segundo composto de metalloceno pode ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1. De acordo com outros aspectos da
 20 presente revelação, a razão do primeiro composto de metalloceno para o segundo composto de metalloceno pode ser de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. De acordo ainda com outros aspectos da presente revelação, a razão do primeiro composto de metalloceno para o segundo composto de
 25 metalloceno pode ser de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

Em uma modalidade da presente revelação, o ativador pode ser um ativador de óxido sólido-suporte, um óxido sólido quimicamente tratado, um mineral de argila,
 30 uma argila pilarizada, uma argila esfoliada, uma argila

esfoliada gelificada em outra matriz de óxido, um mineral de silicato em camadas, um mineral de silicato não-disposto em camadas, um mineral de aluminosilicato em camadas, um mineral de aluminosilicato não-disposto em camadas, um
 5 aluminoxano, um aluminoxano suportado, um composto iônico de ionização, um composto de organoboro, ou qualquer combinação dos mesmos. Os termos "óxido sólido quimicamente tratado", "ativador de óxido sólido-suporte", "ativador acídico-suporte", "ativador-suporte", "composto de óxido
 10 sólido tratado", e semelhante são usados aqui para indicar um óxido sólido, inorgânico de porosidade relativamente elevada, o qual inibe o comportamento acídico de luz ou o comportamento acídico de Brønsted, e o qual foi trado com um componente de remoção de elétrons, tipicamente um ânion,
 15 e o qual é calcinado. O componente de remoção de elétrons é tipicamente um composto de fonte de ânions de remoção de elétrons. Desse modo, o composto de óxido sólido quimicamente tratado compreende o produto de contato calcinado de ao menos um composto de óxido sólido com ao
 20 menos um composto de fonte de ânion de remoção de elétrons. Tipicamente, o óxido sólido quimicamente tratado compreende ao menos um composto de óxido sólido acídico, de ionização. Os termos "suporte" e "ativador-suporte" não são usados para inferir que esses componentes são inertes, e tais
 25 componentes não devem ser considerados como um componente inerte da composição de catalisador.

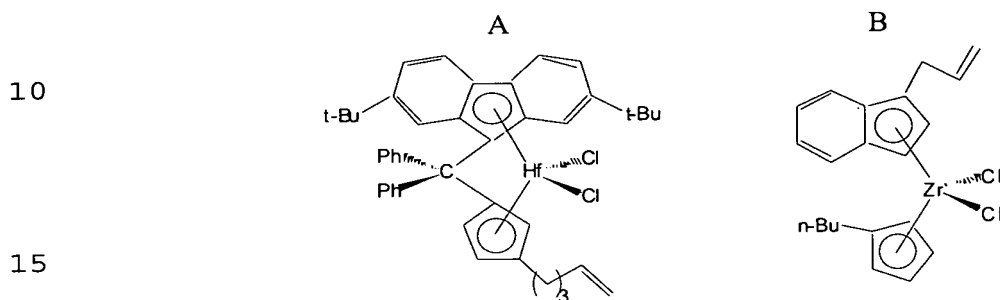
O composto de organoalumínio usado com a presente revelação pode ter a fórmula:



30 na qual (R^3) é um grupo alifático tendo de 2 a

aproximadamente 6 átomos de carbono. Em alguns casos, (R^3) é etil, propil, butil, hexil, ou isobutil.

Em uma modalidade, os catalisadores são escolhidos a partir de compostos como aqueles representados pelas estruturas químicas A e B com alumina sulfatada como o ativador-suporte e com tri-isobutilalumínio (TIBA) como o co-catalisador.



Em uma modalidade, a composição PE dessa revelação é fabricada em uma película. As películas dessa revelação podem ser produzidas mediante qualquer método e sob quaisquer condições conhecidas daqueles versados na técnica para a produção de películas. Em uma modalidade, as composições poliméricas são formadas em películas através de um processo de película soprada. Em um processo de película soprada, material derretido de plástico é extrudado através de uma matriz de fenda anular, normalmente verticalmente, para formar um tubo de parede fina. O ar pode ser então introduzido por intermédio de um furo no centro da matriz para soprar o tubo como um balão. Montado no topo da matriz, um anel de ar de alta velocidade sopra a película quente para esfriar a mesma. O tubo de película então continua no sentido para cima, continuamente esfriando, até que ele passa através de rolos de estreitamento onde o tubo é achatado para criar o que é conhecido como um tubo achatado de película. Esse tubo

20

25

30

achatoado ou desmontado é então levado de volta para a torre de extrusão por intermédio de mais roletes. Em linhas de saída superiores, o ar dentro da bolha também é trocado. Isso é conhecido como Esfriamento Interno de Bolha (IBC).

5 O tubo achatado então ou é mantido como tal ou as bordas do tubo achatado são cortadas para produzir duas folhas de película plana e enroladas em carretéis. Tipicamente, a relação de expansão entre a matriz e o tubo soprado de película seria de 1,5 a 4 vezes o diâmetro da
10 matriz. O estiramento entre a espessura da parede de material derretido e a espessura de película esfriada ocorre tanto na direção radial como na direção longitudinal e é facilmente controlada mediante mudança do volume de ar dentro da bolha e mediante alteração da velocidade de
15 arrasto. As películas formadas a partir das composições de PE dessa revelação podem ser de qualquer espessura desejada pelo usuário. Alternativamente, as composições de PE dessa revelação podem ser formadas em películas tendo uma espessura a partir de aproximadamente 0,0002 cm a
20 aproximadamente 0,013 cm, alternativamente a partir de aproximadamente 0,0005 cm a aproximadamente 0,0038 cm, alternativamente a partir de aproximadamente 0,0008 cm a aproximadamente 0,0002 cm.

Em uma modalidade, as películas formadas a partir
25 das composições de PE dessa revelação podem apresentar propriedades de barreira e/ou mecânicas otimizadas. Por exemplo, as películas podem apresentar maior resistência, resistência ao impacto e, rigidez enquanto exibindo taxas reduzidas de transmissão de oxigênio e/ou vapor de umidade.

30 Em uma modalidade as películas formadas a partir

das composições de PE dessa revelação podem apresentar uma maior resistência ao impacto conforme indicado por uma maior resistência à queda de dardo de energia total (TEDD). A TEDD mede a energia de falha total absorvida por um espécime de película atingido por um dardo que cai sob condições de teste especificadas. Tipicamente, um dardo de cabeça hemisférica de 38,1 mm de diâmetro é deixado cair a partir de 66 cm e atinge um espécime de teste. Após passar através do espécime de teste, o dardo passa através de um detector de velocidade composto de um par de sensores fotoelétricos que medem o tempo que leva para que o dardo percorra uma determinada distância. O tempo que leva para o dardo passar através do detector de velocidade após passar através do espécime é referido como tempo de queda-teste, enquanto que o tempo através do detector de velocidade sem um espécime é denominado tempo de queda livre. A energia absorvida pelo espécime é equiparada à perda de energia cinética do dardo e é determinada utilizando-se a fórmula:

$$E = (m/2g) [d^2(1/t_1^2 + 1/t_2^2) + (g^2/4)(t_1^2 - t_2^2)]$$

onde E é a energia exigida para romper o espécime (J), m é a massa do dardo (kg), g é a constante gravitacional (9,81 m/s²), d é a distância entre os sensores fotoelétricos (m), t₁ é o tempo de queda livre(s), e t₂ é o tempo de queda-teste(s). Em uma modalidade, as películas formadas a partir das composições de PE dessa revelação têm uma TEDD igual ou superior a aproximadamente 0,61 Joule, alternativamente, igual ou superior a aproximadamente 0,949 Joule, alternativamente, igual ou maior a aproximadamente 1,35 Joule conforme medido de acordo com ASTM D4272 utilizando um espécime de teste tendo uma espessura de 0,002 cm.

Em uma modalidade as películas formadas a partir das composições de PE dessa revelação podem apresentar uma resistência ao impacto aumentada conforme indicado por uma força de queda de dardo aumentada. A força de queda de dardo se refere ao peso exigido para fazer com que 50% das películas testadas falhem mediante impacto a partir de um dardo que cai sob condições de teste especificadas. Especificamente, um método emprega o uso de um dardo tendo um diâmetro de cabeça de 38 mm, largado de uma altura de 0,66 m. Em uma modalidade, as películas formadas a partir das composições de PE dessa revelação têm uma queda de dardo igual ou superior a aproximadamente 135 g, alternativamente igual ou superior a aproximadamente 165 g, alternativamente igual ou superior a aproximadamente 200 g conforme medido de acordo com o Método A da ASTM D1709 utilizando um espécime de teste tendo uma espessura de 0,002 cm.

Em uma modalidade as películas formadas a partir das composições de PE dessa revelação podem exibir uma resistência ao impacto aumentada conforme indicado por um impacto Spencer aumentado. O impacto Spencer mede a energia necessária para romper e penetrar no centro de um espécime, montado entre dois anéis com um diâmetro de 0,009 cm. A fórmula a seguir pode ser usada para se obter um valor de impacto em joules:

$$E=RC/100$$

onde E é a energia para ruptura, Joules, C é a capacidade do aparelho e R é a leitura de escala em uma escala de 0 a 100. Em uma modalidade, as películas formadas a partir das composições de PE dessa revelação têm um impacto Spencer

igual ou superior a aproximadamente 0,45 J, alternativamente igual ou superior a aproximadamente 0,55 J, alternativamente igual ou superior a aproximadamente 0,60 J conforme medido de acordo com ASTM D3420 utilizando
5 um espécime de teste tendo uma espessura de 0,002 cm.

Em uma modalidade as películas formadas a partir das composições de PE dessa revelação podem exibir uma resistência ao cisalhamento aumentada conforme indicado por uma resistência ao cisalhamento de Elmendorf aumentada. A
10 resistência ao cisalhamento de Elmendorf se refere à força média exigida para propagar o cisalhamento através de um comprimento especificado de película plástica ou folha não rígida em um aparelho de teste de cisalhamento do tipo Elmendorf. Especificamente, os espécimes de teste tendo uma
15 fenda pré-cortada são contatados com um pêndulo com ponta de faca. A força média exigida para propagar o cisalhamento é calculada a partir da energia do pêndulo perdida enquanto cisalhando o espécime de teste. O cisalhamento pode ser propagado seja na direção da máquina (MD) ou na direção
20 transversal (TD). Em uma modalidade, as películas formadas a partir das composições de PE dessa revelação têm uma resistência ao cisalhamento de Elmendorf na TD igual ou superior a aproximadamente 85 g, alternativamente igual ou superior a aproximadamente 100 g, alternativamente igual ou
25 maior do que aproximadamente 120 g conforme medida de acordo com ASTM D1922 utilizando um espécime de teste tendo uma espessura de 0,002 cm.

Em uma modalidade, as películas formadas a partir das composições de PE dessa revelação podem exibir
30 propriedades de barreira aperfeiçoadas tal como uma taxa de

transmissão de oxigênio reduzida (OTR) e/ou uma taxa de transmissão de vapor de umidade reduzida (MVTR). OTR é a medição da quantidade de gás oxigênio que passa através de uma película em um determinado período. Os testes podem ser

5 conduzidos sob uma gama de condições de umidade relativa em uma faixa de temperaturas. Tipicamente, um lado da película é exposto ao oxigênio permeante. À medida que ele solubiliza na película e permeia através do material de amostra, o nitrogênio varre o lado oposto da película e

10 transporta as moléculas de oxigênio transmitidas para um sensor coulométrico. Esse valor é reportado como uma taxa de transmissão. Quando essa taxa é multiplicada pela espessura média do material, os resultados são considerados uma taxa de permeabilidade. Em uma modalidade, as películas

15 formadas a partir das composições de PE dessa revelação têm uma OTR igual ou inferior a aproximadamente $400 \text{ cm}^3\text{-mil}/100$ polegadas quadradas/dia, alternativamente, igual ou menor do que aproximadamente $370 \text{ cm}^3\text{-}0,002 \text{ cm}/645 \text{ cm}^2\text{/dia}$, alternativamente igual ou menor do que aproximadamente 350

20 $\text{cm}^3\text{-}0,002 \text{ cm}/645 \text{ cm}^2 \text{ /dia}$, conforme medido de acordo com ASTM D3985.

A MVTR mede a passagem de H_2O gasoso através de uma barreira. A MVTR também pode ser referida como a taxa de transmissão de vapor de água (WVTR). Tipicamente, a MVTR

25 é medida em uma câmara especial, dividida verticalmente pelo material de barreira/substrato. Uma atmosfera seca está em uma câmara, e uma atmosfera de umidade está na outra. Um teste de 24 horas é realizado para verificar a quantidade de umidade que passa através do

30 substrato/barreira a partir da câmara "úmida" para a câmara

"seca" sob condições que podem especificar qualquer uma de cinco combinações de temperatura e umidade na câmara "úmida". Em uma modalidade, as películas formadas a partir das composições de PE dessa revelação têm uma MVTR igual ou inferior a aproximadamente $0,85 \text{ g}/0,002 \text{ cm}/645 \text{ cm}^2 / \text{dia}$, alternativamente igual ou inferior a aproximadamente $0,75 \text{ g}/0,002 \text{ cm}/645 \text{ cm}^2 / \text{dia}$, alternativamente igual ou inferior a aproximadamente $0,70 \text{ g}/0,002 \text{ cm}/645 \text{ cm}^2 / \text{dia}$ conforme medido de acordo com ASTM F1249 a $37,7^\circ \text{ C}$ e 90% de umidade relativa (RH).

Em uma modalidade, as películas formadas a partir das composições de PE dessa revelação podem apresentar rigidez aperfeiçoada como evidenciado por um módulo secante aumentado. O módulo secante é uma medida da rigidez de um material. Ele é basicamente o esforço de tração aplicado, com base na força e área em seção transversal, dividido pelo esforço observado naquele nível de tensão. Ele é geralmente constante antes do material se aproximar do ponto no qual a deformação permanente começa a ocorrer. Em uma modalidade, as películas formadas a partir das composições PE dessa revelação podem apresentar um módulo secante de 1% no TD igual ou maior do que aproximadamente 0,52 MPa, alternativamente igual ou superior a aproximadamente 1,24 MPa, alternativamente igual ou maior do que aproximadamente 1,31 MPa conforme determinado de acordo com ASTM D882. Em uma modalidade, as películas formadas a partir das composições PE dessa revelação podem exibir um módulo secante de 1% na MD igual ou superior a aproximadamente 0,89 MPa alternativamente igual ou maior do que aproximadamente 0,96 MPa, alternativamente igual ou

superior a aproximadamente 0,99 MPa conforme determinado de acordo com ASTM D882, utilizando um espécime de teste tendo uma espessura de 0,002 cm.

Em uma modalidade, as películas produzidas pelas composições e métodos dessa revelação podem exibir uma composição singular de resistência aumentada, rigidez aumentada e propriedades de barreira aperfeiçoada nas densidades reveladas. As películas dessa revelação podem ser usadas na formação de qualquer variedade de artigos de uso final, tal como, por exemplo, bolsas para mercadorias, bolsas para camiseta, revestimentos de lata de lixo, sacos de mercearias, sacos para produtos, embalagem de alimentos para conteúdos tais como cereais, biscoitos, queijo, carne, etc., envoltórios de encolhimento e, outros itens conforme é sabido por aqueles de conhecimento comum na técnica.

EXEMPLOS

A invenção tendo sido descrita geralmente, os exemplos a seguir são fornecidos como modalidades específicas da invenção e para demonstrar a prática e vantagens da mesma. Entende-se que os exemplos são fornecidos como ilustração e não pretendem limitar o relatório descritivo das reivindicações de qualquer forma.

Cinco resinas experimentais, designadas MTE05-230X, MTE05-32X, MTE05-33X, MTE05-31X e, MTE05-30X, foram preparadas utilizando um catalisador de metaloceno dual. A densidade da resina, HLMI e MI são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1

Descrição	Comentários	Película (mil)	Película (micrômetro)	Densidade (g/cm³)	HLMI (g/10 min)	MI (g/10 min)	HLMI/MI
Alathon		0.8	20	0.9490	8.38	0.04	210
ExxonMobil		0.8	20	0.9524	8.75	0.06	146
Titanex HF-		0.8	20	0.9486	12.00	0.08	150
MTE05-4-	No FE	0.8	20	0.9529	7.98	0.11	73
MTE05-2-32X	No FE	0.8	20	0.9574	23.13	0.16	145
MTE05-2-33X	400 ppm	0.8	20	0.9578	19.50	0.15	130
MTE05-2-31X	400 ppm	0.8	20	0.9535	8.42	0.10	84
MTE05-2-30X	400 ppm	0.8	20	0.9537	7.01	0.10	70
D574	700 ppm	0.8	20	0.951	3.8	0.02	191
D574	700 ppm	0.8	20	0.950	4.3	0.03	143
D574	700 ppm	0.8	20	0.950	2.8	0.01	283
Alathon		0.8	20	0.949	8.3	0.04	207
Alathon		0.5	13	0.9490	8.38	0.04	210
ExxonMobil		0.5	13	0.9524	8.75	0.05	146
Titanex HF-		0.5	13	0.9486	12.00	0.08	150
MTE05-2-	No FE	0.5	13	0.9529	7.98	0.11	73
MTE05-2-33X	400 ppm	0.5	13	0.9578	19.50	0.15	130
MTE05-2-31X	400 ppm	0.5	13	0.9535	8.42	0.10	84
MTE05-2-30X	400 ppm	0.5	13	0.9537	7.01	0.10	70
D574	700 ppm	0.5	13	0.951	3.8	0.02	191
D574	700 ppm	0.5	13	0.950	4.3	0.03	143
Alathon		0.5	13	0.949	8.3	0.04	207
Alathon		0.3	8	0.9490	8.38	0.04	210
ExxonMobil		0.3	8	0.9524	8.75	0.06	146
Titanex HF-		0.3	8	0.9486	12.00	0.08	150
MTE05-2-	No FE	0.3	8	0.9529	7.98	0.11	73
MTE05-2-33X	400 ppm	0.3	8	0.9578	19.5	0.15	130
MTE05-2-31X	400 ppm	0.3	8	0.9535	8.42	0.10	84
MTE05-2-30X	400 ppm	0.3	8	0.9537	7.01	0.10	70

Em alguns casos, conforme indicado na Tabela 1, as resinas continham fluoropolímero Dyneon™ FX9613 ou Dyneon™ FX9614 o qual é um meio auxiliar de processamento comercialmente disponível através da Dyneon LLC, Oakdale, Minnesota. As resinas experimentais são comparadas, onde indicado, com as resinas de película HMW-HDPE HTA001HD comercialmente disponíveis através da ExxonMobil, TITANEX HF-0961 disponíveis através da Titan Group e Alathon (Oxy) L5005 disponível através da Equistar as quais podem ser referidas coletivamente como resinas comparativas. As cinco resinas experimentais junto com três resinas comparativas foram formadas em película soprada utilizando uma película soprada PTC BGE com esfriamento interno de bolha. Especificamente, as condições foram como a seguir; uma matriz de 15,24 cm, folga de matriz de 0,10 cm, 113,4 Kg-hora/taxa, ~8,37 Rad/s, razão de sopro de 4,0:1 (BUR), altura de linha de congelamento de 106,7 cm, temperaturas determinadas de barril e matriz de 210°C e películas de 0,8; 0,5 e 0,3 mil de espessura. A espessura da película também pode ser referida como medida padrão da película.

EXEMPLO 1

A cromatografia de permeação de gel e as características de reologia das resinas experimentais e de comparação foram avaliadas. A Figura 1 mostra as coberturas de GPC das cinco resinas experimentais. As resinas MTE05-30X, MTE05-31X, MTE05-32X e MTE05-33X todas mantiveram relativamente a mesma altura e posições de pico de componente de M_w baixo, mas variam na razão relativa dos dois componentes. A fração de M_w elevado aumenta na ordem MTE05-32X < MTE05-33X < MTE05-31X < MTE05-30X. Com

referência à Tabela 1, esse aumento na fração de peso de M_w -elevado é consistente com a diminuição do HLMI a partir de ~23 a ~7. A resina MTE05-230X tinha um perfil GPC ligeiramente diferente em comparação com outras resinas experimentais e é mais similar à resina MTO05-31X. A Figura 2 mostra o GPC das duas resinas, experimental e comparativa. A Figura 2 mostra que as resinas experimentais, embora distintamente de caráter bimodal, apresentam distribuições relativamente estreitas dos componentes M_w baixo e alto. Especificamente, as diferenças nas coberturas GPC na extremidade M_w alto mostra que nenhuma das resinas experimentais tinha os "terminais" M_w alto visto nas resinas comparativas. Sem pretender se ater à teoria, isso pode ser a consequência de M_w estreito tipicamente observado com PE produzido pelos catalisadores de metalloceno. O MWD amplo e bimodal da resina L5005 que é produzida utilizando um catalisador Ziegler-Natta em um reator dual também é evidente a partir da Figura 2.

A Figura 3 mostra o comportamento de viscosidade dinâmica de ambas as resinas, experimental e comparativa. Especificamente, a Figura 3 é um gráfico da viscosidade complexa como uma função da frequência em 190°C. Os dados de reologia na Figura 3 mostram comportamento amplamente como esperado a partir de, e de acordo com os dados GPC. Todas as resinas experimentais embora mostrando perfis de viscosidade similares na extremidade de frequência superior (taxa de cisalhamento) em torno de 100 rad/s mostram comportamento reológico distintamente diferente na extremidade de baixa frequência conforme é evidente na Figura 3. Sem pretender ser limitado pela teoria, isso pode

ser uma consequência do MWD estreito, a ausência de quaisquer terminais de M_w alto e a ausência de quaisquer níveis significativos de ramificação de cadeia longa (LCD) nesses polímeros. As resinas comparativas mostram viscosidades de baixo cisalhamento elevadas consistentes com um MWD mais amplo, terminais de M_w superiores e quantidades variadas de LCB. As características de reologia das resinas também foram avaliadas utilizando-se um gráfico de van Gurp-Palmen. Com referência à Figura 4, o gráfico de van Gurp-Palmen mostra os valores Delta geralmente superiores (ângulo de fase) em valores de módulo complexo, baixos (G^*); para as resinas experimentais, o que indica o caráter elástico muito inferior dessas resinas. Os valores G^* baixos são relacionados à baixa frequência ou domínio de tempo mais longo onde essas diferenças elásticas são mais perceptíveis. A reologia e os resultados de GPC para as resinas experimentais são consistentes com a ausência de retaguarda de M_w alto e a ausência de LCB nessas resinas.

EXEMPLO 2

A resistência ao impacto das resinas experimentais em 0,002, 0,001 e 0,0007 cm de espessura foi avaliada e os resultados dessas medições são mostrados na Tabela 2. A resistência ao impacto foi avaliada utilizando-se o teste de queda de dardo de energia total, o teste de queda de dardo e o teste de impacto de Spencer de acordo com ASTM D4272, D1709 e D3420 respectivamente.

Tabela 2

Descrição da resina	Comentários	Espessura da película (mil) (1 mil = 0,00254 cm)	Impacto de arremesso (g)	Impacto N-Dart (g/mil)	Impacto Spencer (J)	Impacto n-Spencer (J/mil)	TEDD (ft.lb) (1 ft.lb = 1,3558 J)	n-TEDD (ft.lb / mil)	MD-Tear (g)	TD
Alathan L 5005		0,8	162	203	0,51	0,6	0,679	0,8	9,3	138,7
ExxonMobil HTA001HD		0,8	132	165	0,42	0,5	0,496	0,6	9,0	141,5
Titanex HF-0961		0,8	<50	<63	0,23	0,3	0,226	0,3	7,0	173,9
MTE05-4-230X	Sem FE	0,8	64	80	0,31	0,4	0,277	0,3	7,6	253,6
MTE05-2-	Sem FE	0,8	140	175	0,39	0,5	0,467	0,6	11,	155,

ExxonMobi 1	0,5	64	128	0,21	0,4	0,276	0,6	3,4	64,9
HTA001HD									
Titanex HF-0961	0,5	<50	<100	0,15	0,3	0,147	0,3	3,0	106, 2
MTE05-4- 230X	0,5	<50	<100	0,21	0,4	0,181	0,4	6,5	105, 3
MTE05-2- 233X	0,5	134	268	0,46	0,9	0,645	1,3	5,1	153, 1
MTE05-2- 231X	0,5	198	396	0,61	1,2	0,908	1,8	5,8	132, 0
MTE05-2- 230X	0,5	208	416	0,73	1,5	1,173	2,3	6,6	56,9
D574 AUL336338	0,5	60	120	0,26	0,5	0,519	1,0	4,3	30,8
D574 AUL336274	0,5	<50	<100	0,19	0,4	0,240	0,5	3,3	56,6
Alathan L	0,5	100	200	0,35	0,7	0,825	1,7	5,7	91,6

Os dados na Tabela 2 mostram que para todas as três espessuras, as resinas experimentais produziram películas exibindo propriedades de resistência muito boas e mostram uma tendência sistemática de aumento de resistência com M_w crescente. Os dados também indicam que as películas formadas a partir de resinas experimentais apresentam resistência crescente com HLMI decrescente. Essas tendências são verdadeiras para todas as espessuras testadas. Por exemplo, à medida que o HLMI diminui a partir de ~23 para a resina experimental MTE05-32X para ~7 para resina experimental MTE05-30X o impacto de dardo aumenta de 140 g para 248 g respectivamente para o conjunto de dados de película de 0,002 cm. Similarmente, o TEDD para as mesmas resinas aumenta de 0,678 J a 1,898 J. Esses resultados são inesperados ao se considerar que os elevados valores de resistência da película formada a partir dessas resinas experimentais são obtidos a partir das densidades relativamente elevadas da resina, vide Tabela 1. Os resultados demonstram que as películas formadas a partir das resinas experimentais apresentam um grau superior de resistência ao impacto do que as películas formadas a partir das resinas comparativas. Especificamente, se considerarmos a resina comparativa L5005 (~8 HLMI, densidade de 0949 g/cm³) em comparação com a resina experimental MTE05-31X (~8 HLMI, densidade de 0954 g/cm³) as películas formadas a partir da resina experimental apresentaram propriedades de impacto, muito superiores em todas as espessuras. A maior resistência ao impacto das películas formadas a partir das resinas experimentais também é evidente quando as propriedades de impacto são

normalizadas em espessura. Esses valores também são apresentados na Tabela 2, como Impacto de n-Dardo, Impacto de n-Spencer, e n-TEDD. Os valores de espessura normalizada especificamente se referem às propriedades de impacto

5 medidas para cada película em cada espessura (conforme feito), normalmente em uma base por unidade (um mil). Avaliar as propriedades utilizando os valores de espessura normalizada demonstra a maior resistência ao impacto das películas formadas a partir das resinas experimentais e

10 mostra adicionalmente um aumento na resistência ao impacto com espessura de película decrescente. Por exemplo, as películas formadas a partir de MTE05-31X aumentam em impacto de n-Dardo a partir de 258 g/0,002 cm a 396 g/0,002 cm até 433 g/mil para as películas de 0,002, 0,001 e 0,0007

15 cm, respectivamente. Desse modo, na realidade, a resistência ao impacto da película está aumentando com a espessura de película decrescente.

A Tabela 2 também indica que as películas formadas a partir das resinas experimentais apresentam

20 resistências à rasgadura adequadas em ambas, na MD e na TD. Especificamente, as películas formadas a partir das resinas experimentais com resistências à rasgadura TD são geralmente iguais ou superiores às películas formadas a partir das resinas comparativas conforme mostrado na Tabela

25 2. Por exemplo, a rasgadura TD da película formada a partir da resina experimental MTE05-31X é de 164,5 g em comparação com 138,7 g para a película formada a partir da resina comparativa L5005 na espessura de 0,002 cm. A resistência à rasgadura na TD da película MTE05-31X é significativamente

30 superior do que a da película L5005 em todas as espessuras.

EXEMPLO 3

As propriedades de barreira das películas formadas a partir das resinas experimentais em 0,002, 0,001 e 0,0007 cm de espessura foram avaliadas e os resultados 5 dessas medidas são mostrados na Tabela 3. As MVTR e OTR foram avaliadas de acordo com ASTM F 1249 e D 3985, respectivamente.

Tabela 3

Descrição da Resina	Comentários	Espessura da película (mil)	MVT's @ 100 °F and 90 % RH		QTR @ 73 °F (cm ³ -mil/100 pol. ² /dia)	E _{vis} (C) (Pa.s)	T _{on}	α	cisalhamento recuperável
			(mil/100 pol. ² /dia)	(mil/100 pol. ² /dia)					
Alathon L5005		0.8	1.02		514	5.35E+05	4.835C	0.292	249
ExxonMobil HTA001HD		0.8	0.68		421	2.72E+05	13.710C	0.169	560
Thionex HF-0961		0.8	0.92		501	6.06E+05	23.990C	0.139	557
MTE05-4-230X	no FE	0.8	0.85		333	6.93E+04	0.4830	0.511	131
MTE05-2-32X	no FE	0.8	0.62		367	5.54E+04	0.5020	0.470	156
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0.8	0.64		390	5.75E+04	0.4858	0.466	155
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0.8	0.66		303	6.89E+04	0.4681	0.492	139
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0.8	0.70		310	7.23E+04	0.4273	0.478	141
D574 AL336338	700 ppm FX9613	0.8	-		-	3.99E+05	26.840C	0.194	588
D574 AL336274	700 ppm FX9613	0.8	-		-	3.97E+06	28.120C	0.192	591
D574 AL336280	700 ppm FX9613	0.8	-		-	8.91E+06	56.300C	0.194	616
Alathon L5005		0.8	-		-	5.66E+05	4.786C	0.298	448
Alathon L5005		0.5	0.91		434	5.35E+05	4.835C	0.292	449
ExxonMobil HTA001HD		0.5	1.08		502	2.72E+05	13.710C	0.169	560
Thionex HF-0961		0.5	0.95		486	6.06E+05	23.990C	0.139	557
MTE05-2-230X	no FE	0.5	0.62		306	6.93E+04	0.4830	0.511	131
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0.5	0.62		359	5.75E+04	0.4858	0.466	156
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0.5	0.68		309	6.89E+04	0.4681	0.492	139
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0.5	0.63		361	7.23E+04	0.4273	0.478	141
D574 AL336338	700 ppm FX9613	0.5	-		-	3.99E+05	26.840C	0.194	588
D574 AL336274	700 ppm FX9613	0.5	-		-	3.97E+06	28.120C	0.192	591
Alathon L5005		0.5	-		-	5.66E+05	4.786C	0.298	448
Alathon L5005		0.3	1.06		465	5.35E+05	4.835C	0.292	449
ExxonMobil HTA001HD		0.3	0.95		610	2.72E+05	13.710C	0.169	560
Thionex HF-0961		0.3	1.06		644	6.06E+05	23.990C	0.139	557
MTE05-2-230X	no FE	0.3	0.73		376	6.93E+04	0.4830	0.511	131
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0.3	0.62		351	5.75E+04	0.4858	0.466	155
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0.3	0.51		301	6.89E+04	0.4681	0.492	139
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0.3	0.62		351	7.23E+04	0.4273	0.478	141

Os resultados demonstram que as películas formadas a partir das resinas experimentais em todas as espessuras apresentaram MVTR e OTR significativamente melhores (isto é, inferiores) do que as películas formadas a partir das resinas comparativas. Especificamente as propriedades MVTR e OTR das películas formadas a partir das resinas experimentais são reduzidas em aproximadamente 30% a 40% em comparação com as películas formadas a partir das resinas tais como L5005. Sem pretender se ater à teoria, embora a densidade superior das resinas experimentais possa ser parcialmente responsável pelas propriedades de barreira aperfeiçoada, a densidade não parece ser o principal fator uma vez que a resina comparativa HTA001 e a resina experimental MTE05-31X tendo HLMIs e densidades similares apresentam propriedades de barreira acentuadamente diferentes.

Para elucidar as diferenças reológicas entre as resinas de uma maneira mais quantitativa, uma avaliação do parâmetro de esforço de cisalhamento recuperável foi realizada. Formalmente, o esforço de cisalhamento recuperável, γ_{∞} , para líquido semelhante à borracha (Lodge) pode ser declarado como igual a

$$\gamma_{\infty} = \frac{N_1}{2\tau} \quad \text{Equação (2)}$$

onde N_1 é a primeira diferença de esforço normal e τ é o esforço de cisalhamento conforme discutido no livro de J. M. Dealy, K. F. Wissbrun, "Melt Rheology and its Role in Plastics Processing: Theory and Applications", Van Nostrand Reinhold, New York, (1990) o qual é aqui incorporado integralmente mediante referência. Em baixas frequências, o

cisalhamento recuperável pode ser estimado como sendo igual a

$$\gamma_{\infty} \sim \frac{G'}{\omega |\eta^*|} \quad \text{Equação (3)}$$

onde G' representa a parte elástica do módulo de cisalhamento dinâmico enquanto que $|\eta^*|$ e ω representam as magnitudes da viscosidade complexa correspondente (utilizando a regra Cox-Merz) e frequência, respectivamente. Aplicando-se essa aproximação na faixa de baixa frequência ($\omega = 0.03 \text{ s}^{-1}$) os valores para o parâmetro de esforço de cisalhamento recuperável foram obtidos para cada resina. A escolha da baixa frequência na qual γ_{∞} foi estimada se baseia no fato de que as diferenças no caráter elástico das várias massas fundidas são ampliadas em baixas frequências (ou taxas de cisalhamento) uma vez que elas sondam o comportamento com tempo de relaxamento mais longo nessas condições. Adicionalmente, a aproximação na equação (2) acima é válida apenas em frequências ou taxas de cisalhamento muito baixas. Os valores do cisalhamento recuperável informado na Tabela 3 foram obtidos conforme descrito acima, utilizando-se a Equação 3, e foram multiplicados por um valor constante de 1000.

EXEMPLO 4

As propriedades de tração das películas formadas a partir das resinas experimentais em 0,002, 0,001 e 0,0007 cm de espessura foram avaliados e os resultados dessas medições são mostrados na Tabela 4. Especificamente, a rigidez da película foi medida mediante determinação do Módulo secante de 1% na MD e TD de acordo com ASTM D882.

Tabela 4

Descrição da Resina	Comentários	Espessura da película	limite de elasticidade na MD	esforço de elasticidade na MD	resistência de ruptura na MD	esforço de ruptura na MD	limite de elasticidade na TD	esforço de elasticidade na TD	resistência de ruptura na TD	esforço de ruptura na TD	módulo secante na MD-1%	módulo secante na TD-1%
		(mil)	(psi)	(%)	(psi)	(%)	(psi)	(%)	(psi)	(%)	(psi)	(psi)
Alathon L5005		0,8	4.989,20	13,36	7.941,00	253,52	4.447,00	5,80	5.857,47	488,30	127.008,04	138.873,40
ExxonMobil HT4001HD		0,8	4.655,93	14,74	6.800,67	190,74	4.293,73	5,81	6.068,85	499,15	119.350,19	156.503,97
Titanex HF-0961		0,8	4.795,84	13,76	7.429,43	212,92	4.616,56	5,85	4.683,07	404,34	109.362,17	152.272,24
MTE05-4-230X	no FE	0,8	5.030,74	9,49	6.782,53	225,98	4.851,38	4,49	4.031,90	305,15	144.930,09	190.037,82
MTE05-2-32X	no FE	0,8	5.330,44	13,72	9.301,60	195,38	4.851,62	4,56	6.430,53	399,55	144.897,72	181.776,85
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0,8	5.462,50	11,51	7.727,99	225,51	5.180,68	4,30	4.921,05	340,30	157.101,92	204.936,33
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0,8	5.793,13	12,56	8.436,26	204,39	5.098,94	4,22	6.184,51	427,05	154.572,35	193.123,32
D574 AUL336338	700 ppm FX9612	0,8	5.626,62	12,28	7.549,41	197,61	4.952,95	4,80	6.099,76	401,29	148.954,76	227.779,98
D574 AUL336274	700 ppm FX9613	0,8	6.093,20	17,49	6.980,23	138,16	4.588,71	6,45	5.423,37	375,12	143.750,92	153.149,59
D574 AUL336260	700 ppm FX9613	0,8	5.927,54	16,87	5.819,52	147,07	4.370,51	6,93	5.439,48	398,66	137.089,71	151.998,75
Alathon L5005		0,8	6.505,28	16,50	7.221,57	132,60	4.273,28	6,35	5.025,24	334,19	164.360,67	151.980,50
		0,8	4.704,93	15,87	7.295,87	251,67	4.463,12	6,35	5.569,20	344,35	126.022,13	146.612,39
Alathon L5005		0,5	6.754,51	13,20	10.360,12	189,83	4.341,50	6,06	5.270,16	418,91	134.985,54	157.050,28
ExxonMobil HT4001HD		0,5	6.381,38	12,72	9.126,31	129,59	4.470,53	5,84	6.855,21	431,53	160.698,83	166.367,08
Titanex HF-0961		0,5	5.439,11	11,87	6.214,38	145,37	4.210,67	5,76	5.052,27	474,93	135.183,44	148.931,68
MTE05-2-230X	no FE	0,5	5.839,20	12,53	7.854,59	148,03	4.616,57	4,67	4.142,49	281,00	154.532,87	166.902,85
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0,5	6.479,28	11,28	8.280,77	168,11	4.506,42	4,52	4.368,97	328,35	146.749,97	199.268,00
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0,5	6.350,51	11,51	10.035,94	176,83	4.662,57	3,81	5.670,88	397,64	153.960,42	192.878,42
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0,5	6.774,31	12,11	10.396,28	175,61	4.678,05	4,88	5.672,22	389,21	172.040,19	213.587,24
D574 AUL336338	700 ppm FX9613	0,5	6.789,52	18,06	7.743,96	112,23	4.626,51	6,57	5.506,23	327,50	161.570,17	150.688,26
D574 AUL336274	700 ppm FX9613	0,5	7.276,95	16,29	8.515,85	100,49	4.935,11	5,67	4.551,96	416,50	157.103,36	164.624,03
Alathon L5005		0,5	5.147,49	15,15	6.206,95	226,51	4.359,67	6,37	5.503,28	424,20	125.266,24	167.422,41
Alathon L5005		0,3	7.500,49	14,51	9.677,27	94,18	4.001,72	8,04	5.669,71	337,04	142.396,50	136.472,15
ExxonMobil HT4001HD		0,3	7.357,38	13,09	9.839,58	70,92	3.483,61	7,58	4.179,79	368,91	156.809,58	165.968,38
Titanex HF-0961		0,3	7.234,79	13,45	9.801,20	102,61	3.538,20	6,17	3.668,85	344,28	135.516,18	153.311,22
MTE05-2-230X	no FE	0,3	6.359,17	10,73	8.693,84	126,40	4.481,36	4,61	3.736,98	248,78	173.757,64	173.081,33
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0,3	6.304,41	9,66	8.720,24	135,32	5.097,91	4,97	4.760,95	252,97	189.441,54	174.399,03
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0,3	7.028,08	12,93	11.138,54	104,60	4.436,61	4,29	5.338,61	288,29	191.160,04	189.284,21
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0,3	7.324,27	11,57	11.718,85	124,41	5.254,51	4,71	7.341,28	365,70	217.517,78	205.959,65

O limite de elasticidade se refere a um esforço a que um material pode resistir sem deformação permanente do material enquanto que esforço de elasticidade se refere ao grau de elasticidade de deformação que ocorre sem deformação permanente do material. A resistência de ruptura se refere ao esforço de tração correspondendo ao ponto de ruptura enquanto que tensão de ruptura se refere à elasticidade de tração correspondendo ao ponto de ruptura. O limite de elasticidade, esforço de elasticidade, resistência de ruptura e esforço de ruptura tanto na MD como na TD das resinas experimentais são similares àqueles observados para as resinas comparativas conforme mostrado na Tabela 4.

Os resultados demonstram que em todas as três espessuras, as películas formadas a partir das resinas experimentais apresentam valores de módulo na MD e na TD significativamente superiores do que as películas formadas a partir das resinas comparativas. Por exemplo, na espessura de 0,0007 cm, as películas formadas a partir das resinas L5005, TITANEX e HTA001 apresentaram valores de módulo na MD na faixa de 896,3 KPa a 1103 KPa enquanto que as películas formadas a partir de resinas experimentais apresentaram valores de módulo MD na faixa de 1172 KPa a 1496 KPa. Similarmente, os valores de módulo na TD para as películas comparativas variam de 896 KPa a 1137 KPa enquanto aqueles das películas experimentais variam de 1420 KPa 1861 KPa.

Sem elaboração adicional, acredita-se que aqueles versados na técnica podem, utilizando a presente descrição, utilizar a presente invenção em sua extensão mais

abrangente. Embora aspectos inventivos tenham sido mostrados e descritos, modificações dos mesmos podem ser feitos por aqueles versados na técnica sem se afastar do espírito e ensinamentos da invenção. As modalidades e os
5 exemplos aqui descritos são apenas exemplares, e não limitadores. Muitas variações e modificações da invenção aqui reveladas são possíveis e estão dentro do escopo da invenção. Onde faixas ou limitações numéricas são expressamente declarados, tais faixas ou limitações
10 expressas devem ser entendidas como incluindo faixas ou limitações iterativas de magnitude similar, compreendidas dentro das faixas ou limitações expressamente declaradas (por exemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 inclui, 2, 3, 4, etc.; maior do que 0,10 inclui 0,11, 0,12,
15 0,13, etc.). O uso do termo "opcionalmente" com relação a qualquer elemento de uma reivindicação pretende significar que o elemento em questão é exigido, ou alternativamente, não é exigido. Ambas as alternativas pretendem estar dentro do escopo da reivindicação. O uso de termos mais amplos
20 tais como compreende, inclui, tendo, etc. deve ser entendido como proporcionando apoio para termos mais restritos tais como consistindo, consistindo essencialmente, compreendido substancialmente de, etc.

Consequentemente, o escopo de proteção não é
25 limitado pela descrição apresentada acima, mas é limitado apenas pelas reivindicações a seguir, esse escopo incluindo todos os equivalentes da matéria em estudo das reivindicações. Cada uma e toda reivindicação é incorporada no relatório descritivo como uma modalidade da presente
30 invenção. Desse modo, as reivindicações constituem uma

descrição adicional e representam uma adição às modalidades da presente invenção. As revelações de todas as patentes, pedidos de patente, e publicações aqui citadas são incorporadas como referência, até o ponto em que

5 proporcionem detalhes exemplares, de procedimento ou outros detalhes suplementares àqueles aqui apresentados.

REIVINDICAÇÕES

1. Película de polietileno caracterizada por compreender uma composição de polímero tendo as seguintes características:

5 uma queda de dardo de energia total, medida de acordo com ASTM D4272, superior a aproximadamente 0,61 Joule;

 uma resistência ao impacto de queda de dardo, medida de acordo com ASTM D1709 Método A, superior a 135 g;

10 e

 uma taxa de transmissão de vapor de umidade, medida de acordo com ASTM F1249 a 100°F e 90% de umidade relativa, inferior a aproximadamente 0,85 g/mil/100 polegadas quadradas/24 horas, em que os testes da ASTM são
15 realizados em um espécime de teste tendo uma espessura de 0,002 cm.

2. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição do polímero tem uma densidade igual ou maior do que 0,940 g/cc.

20 3. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição do polímero compreende um copolímero de etileno e um comonômero de alfa olefina.

 4. Película, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o comonômero de alfa olefina
25 compreende 1-butenos, 1-pentenos, 1-hexenos, 3-metil-1-butenos, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, ou combinações dos mesmos.

 5. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender ainda um impacto de Spencer
30

de maior do que aproximadamente 0,35 J conforme determinado de acordo com ASTM D3420.

6. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender ainda uma taxa de transmissão
5 de oxigênio igual ou inferior a aproximadamente 40-0 cm³-0,002 cm/645,16 cm² /dia conforme determinado de acordo com ASTM D3985.

7. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender um módulo secante de direção
10 transversal a 1% superior a aproximadamente 1172 MPa conforme determinado de acordo com ASTM D882.

8. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender ainda um módulo secante na
15 direção da máquina a 1% de mais do que aproximadamente 896,3 MPa conforme determinado de acordo com ASTM D882.

9. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição polimérica tem um peso molecular médio de aproximadamente 180.000 g/mol a aproximadamente 350.000 g/mol.

20 10. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição polimérica é multimodal.

11. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição polimérica é
25 bimodal.

12. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender ainda uma resistência ao cisalhamento Elmendorf na direção transversal igual ou maior do que 85 g conforme determinado de acordo com ASTM
30 D1922.

13. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição polimérica tem um valor "eta zero" inferior a aproximadamente 4×10^5 Pa.s quando a viscosidade complexa dinâmica versus dados de varredura de frequência forem ajustadas para a equação de Carreau-Yasuda com um valor $n=0,1818$.

14. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição polimérica tem um valor "a" superior a 0,30 quando a viscosidade complexa dinâmica versus dados de varredura de frequência são adequadas para equação de Carreau-Yasuda com um valor $n=0,1818$.

15. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição polimérica tem um valor "tau eta" inferior a aproximadamente 5 s quando a viscosidade complexa dinâmica versus dados de varredura de frequência são adequados para a equação de Carreau-Yasuda com um valor $n=0,1818$.

16. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por compreender um impacto de queda de dardo superior a aproximadamente 200 g conforme determinado de acordo com ASTM D1709, Método A.

17. Película de polietileno caracterizada por compreender uma composição de polímero tendo as seguintes características:

uma queda de dardo de energia total, medida de acordo com ASTM D4272, superior a aproximadamente 0,45 pés-libra força;

uma resistência ao impacto de queda de dardo, medida de acordo com ASTM D1709 Método A, superior a

aproximadamente 135 g; e

uma taxa de transmissão de oxigênio, medida de acordo com ASTM D3985 a 73°F e 0% de umidade relativa, inferior a aproximadamente 400 cm³-mil/100 polegadas quadradas/24 horas, em que os testes da ASTM são realizados em um espécime de teste tendo uma espessura de 0,002 cm.

18. Película de polietileno caracterizada por compreender uma composição de polímero tendo as seguintes características:

10 uma queda de dardo de energia total, medida de acordo com ASTM D4272, superior a aproximadamente 0,45 pés/libra-força;

uma resistência ao impacto de queda de dardo, medida de acordo com ASTM D1709, Método A, superior a 15 aproximadamente 135 g; e

um módulo secante na direção da máquina de 1%, medido de acordo com ASTM D882 em 10,2 mm/minuto, igual ou maior do que aproximadamente 896,3 MPa,

em que os testes da ASTM são realizados em um 20 espécime de teste tendo uma espessura de 0,002 cm.

19. Película de polietileno, caracterizada por compreender uma composição de polímero tendo as seguintes características:

uma queda de dardo de energia total, medida de 25 acordo com ASTM D4272, superior a aproximadamente 0,45 pés/libras-força;

uma resistência ao impacto de queda de dardo, medida de acordo com ASTM D1709, Método A, superior a aproximadamente 135 g; e

30 um módulo secante na direção transversal a 1%,

medido de acordo com ASTM D882 em 10,2 mm/minuto, igual ou maior do que aproximadamente 170.000 psi,

em que os testes da ASTM são realizados em um espécime de teste tendo uma espessura de 0,002 cm.

5 20. Película de polietileno caracterizada por compreender uma composição de polímero tendo:

(a) um valor "a" superior a aproximadamente 0,45;

(b) um valor "eta zero" inferior a aproximadamente 4×10^5 Pa.s; e

10 (c) um valor "tau eta" inferior a aproximadamente 5 s,

quando adaptado à equação de Carreau-Yasuda com um valor $n=0,1818$ e em que a película apresenta uma taxa de transmissão de vapor de umidade igual ou inferior a
15 aproximadamente 0,85 g/mil/100 polegada quadrada/dia determinada de acordo com ASTM F1249 e um impacto de queda de dardo de energia total igual ou maior do que 1,0 libra-força/pé conforme determinado de acordo com ASTM D4272
quando realizado em um espécime de teste tendo uma
20 espessura de 0,002 cm.

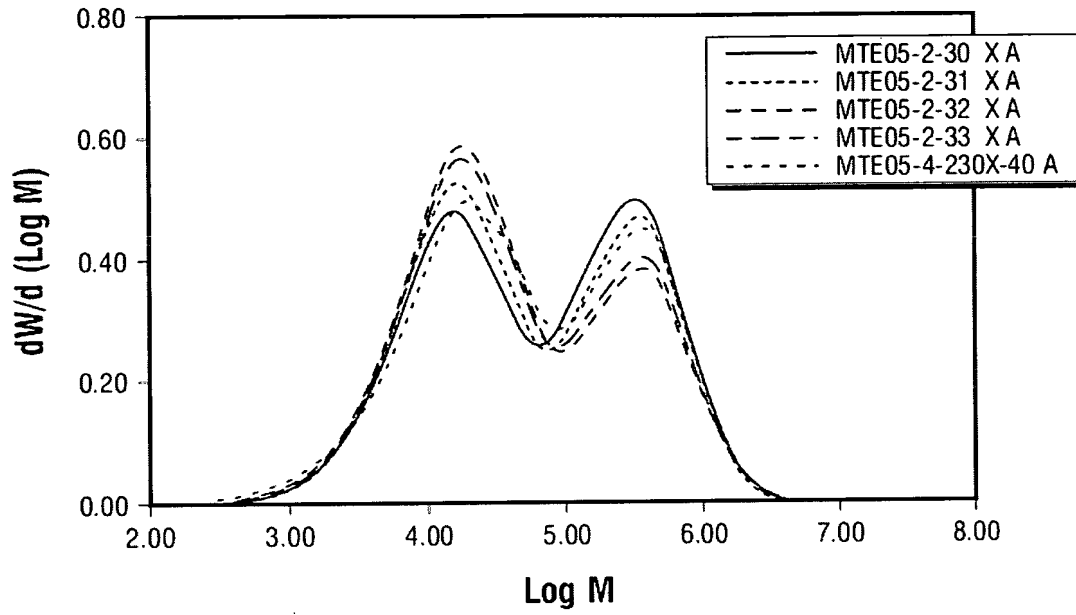


FIG. 1

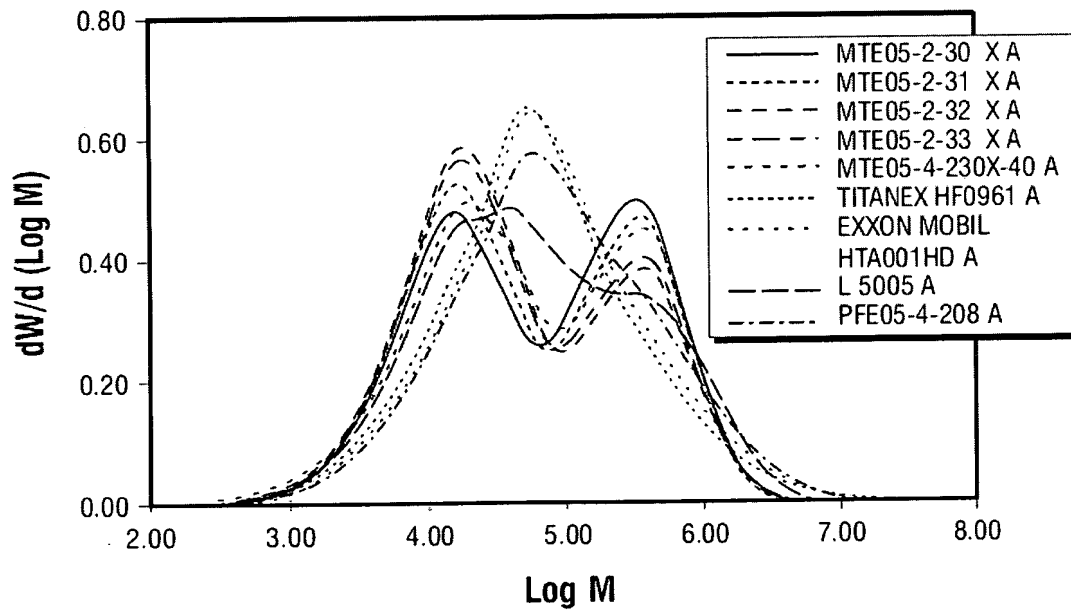


FIG. 2

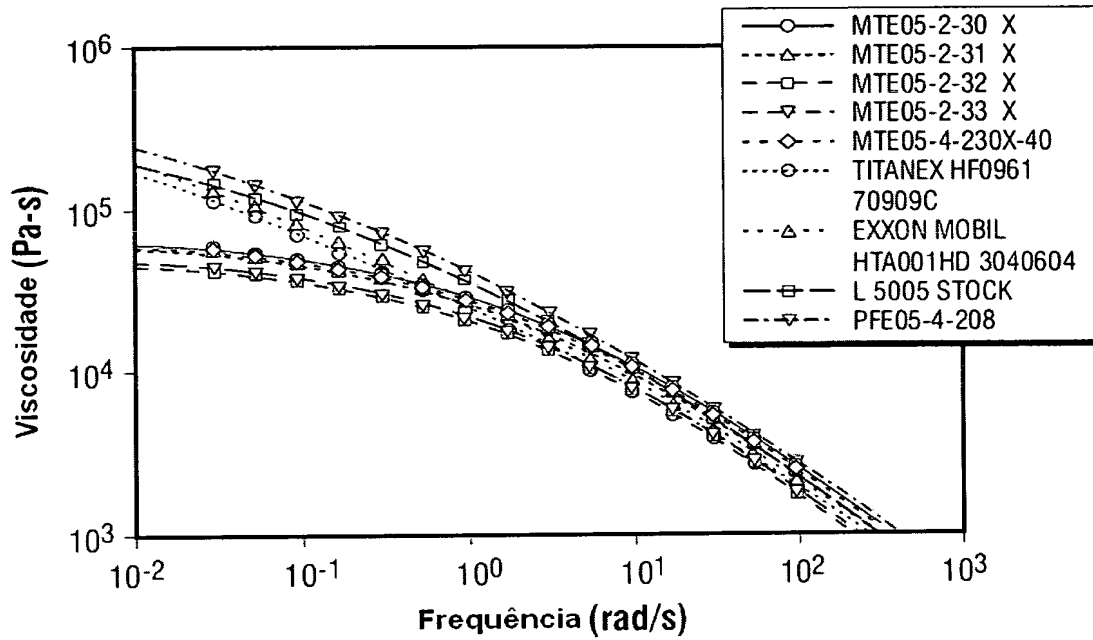


FIG. 3

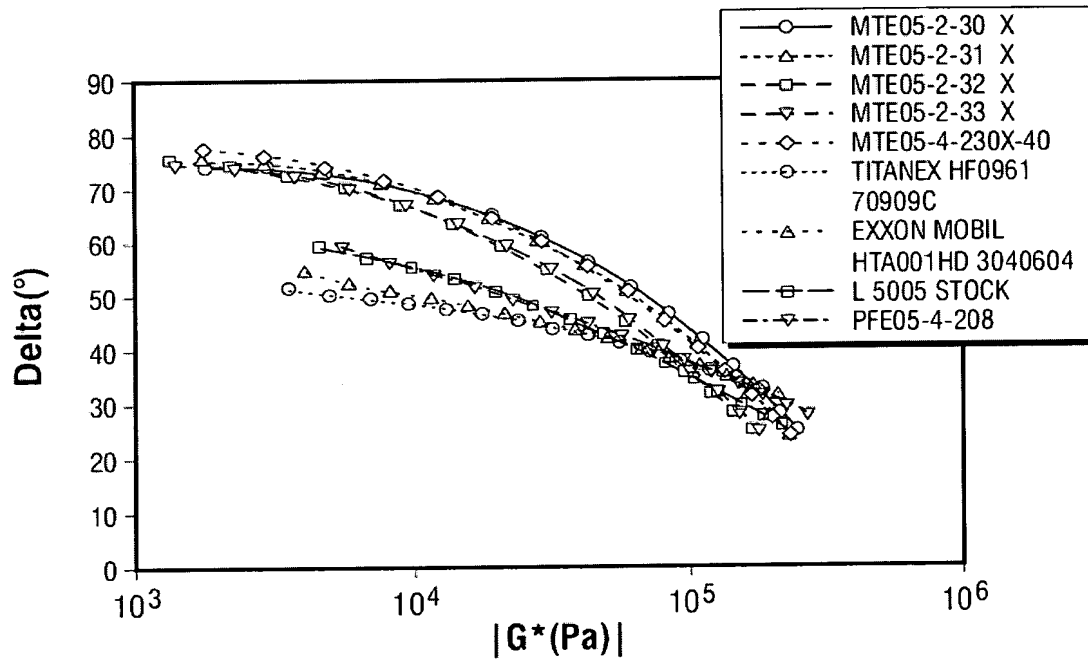


FIG. 4

RESUMO

PELÍCULA DE POLIETILENO TENDO PROPRIEDADES DE BARREIRA E MECÂNICAS APERFEIÇADAS E MÉTODO DE FABRICAÇÃO DA MESMA

Uma película de polietileno compreendendo uma
5 composição de polímero tendo as características de uma
queda de dardo de energia total, medida de acordo com ASTM
D4272, superior a aproximadamente 0,61 Joule, uma
resistência ao impacto de queda de dardo, medida de acordo
com ASTM D1709, Método A, superior a aproximadamente 135 g
10 e uma taxa de transmissão de vapor de umidade, medido de
acordo com ASTM F1249 a 37,8 °C e 90% de umidade relativa,
inferior a aproximadamente 0,85 g/0,002 cm/645,16 cm² /24
horas, em que os testes da ASTM são realizados em um
espécime de teste tendo uma espessura de 0,002 cm.