

(11) Número de Publicação: **PT 1831264 E**

(51) Classificação Internacional:
C08F 4/6592 (2011.01) **C08F 10/00**
(2011.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2005.11.18	(73) Titular(es): TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY ZONE INDUSTRIELLE C 7181 SENEFFE (FELUY) BE
(30) Prioridade(s): 2004.11.19 EP 04105942	
(43) Data de publicação do pedido: 2007.09.12	
(45) Data e BPI da concessão: 2011.04.06 104/2011	(72) Inventor(es): ERIC MAZIERS BE
	(74) Mandatário: MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA AV LIBERDADE, Nº. 69 1250-148 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PROPRIEDADES DE ESTADO SÓLIDO DE POLIETILENO PREPARADO COM SISTEMA DE CATALISADOR À BASE DE TETRAHIDROINDENILO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO DIVULGA ARTIGOS QUE TÊM ESTABILIDADE DIMENSIONAL, PROPRIEDADES MECÂNICAS DE ESTADO SÓLIDO E PROPRIEDADES DE BARREIRA EXCELENTES QUE SÃO PRODUZIDOS COM UMA RESINA DE POLIETILENO PREPARADA COM UM SISTEMA DE CATALISADOR À BASE DE UM LIGANDO DE BISINDENILO LIGADO POR PONTE.

RESUMO**"PROPRIEDADES DE ESTADO SÓLIDO DE POLIETILENO PREPARADO COM
SISTEMA DE CATALISADOR À BASE DE TETRAHIDROINDENILO"**

A presente invenção divulga artigos que têm estabilidade dimensional, propriedades mecânicas de estado sólido e propriedades de barreira excelentes que são produzidos com uma resina de polietileno preparada com um sistema de catalisador à base de um ligando de bisindenilo ligado por ponte.

DESCRIÇÃO**"PROPRIEDADES DE ESTADO SÓLIDO DE POLIETILENO PREPARADO COM SISTEMA DE CATALISADOR À BASE DE TETRAHIDROINDENILO"**

Esta invenção refere-se ao campo de polietileno preparado com um sistema de catalisador à base de um componente de catalisador de tetrahydroindenilo e a suas propriedades em estado sólido.

A rotomoldagem é utilizada para o fabrico de produtos plásticos ociosos de simples a complexos. Pode ser utilizada para moldar uma variedade de materiais tais como, por exemplo, polietileno, polipropileno, policarbonato ou poli(cloreto de vinilo) (PVC). O polietileno (PE) representa mais de 80% dos polímeros utilizados no mercado de rotomoldagem. Isto é devido à resistência excepcional de polietileno à degradação térmica durante o processamento, a sua facilidade de trituração, boa fluxibilidade, e propriedades de impacto a temperatura baixa.

Os polietilenos preparados com um catalisador de Ziegler-Natta são geralmente utilizados em rotomoldagem, mas polietilenos produzidos com metallocenos são desejáveis, porque a sua estreita distribuição de peso molecular permite melhores propriedades de impacto e tempo de ciclo mais curto em processamento.

A maioria das resinas de polietileno preparadas com metallocenos disponíveis no mercado (veja-se ANTEC, vol. 1, 2001) é preparada com um sistema de catalisador à base de dicloreto de bis(n-butil- ciclopentadienil) zircónio. Sofrem de pobre estabilidade dimensional tal como

encolhimento alto e distorção. Também sofrem de fluência ou deformação permanente sob tensão.

Godinho et al. (em *Polymers, Rubbers and Composites*, vol 29, nº 7, pp 316, 2000) mostraram que para os polímeros semi-cristalinos, tais como polietileno, um tamanho de esferulite pequeno equivalente a microestrutura fina proporciona estabilidade dimensional melhorada bem como outras propriedades em estado sólido tal como, por exemplo, resistência ao impacto melhorada.

É um objectivo da presente invenção proporcionar resinas de polietileno que têm uma microestrutura fina que podem ser personalizadas de acordo com as necessidades.

É também um objectivo da presente invenção proporcionar resinas de polietileno que têm um encolhimento reduzido.

É outro objectivo da presente invenção proporcionar resinas de polietileno que têm uma distorção reduzida.

É um objectivo adicional da presente invenção proporcionar resinas de polietileno que têm alta resistência à fluência.

É ainda um objectivo adicional da presente invenção proporcionar uma resina de polietileno que tem alta resistência ao impacto.

É ainda outro objectivo da presente invenção proporcionar uma resina de polietileno que tem alta resistência a rachadura por tensão.

É também um objectivo da presente invenção proporcionar uma resina de polietileno que tem excelentes propriedades de barreira.

Consequentemente, a presente invenção divulga um método para preparar um homopolímero ou um copolímero de etileno que compreende as etapas de:

- a) Injectar no reactor um sistema de catalisador i) um componente de catalisador de metalloceno de fórmula geral I



em que (Ind) é um indenilo ou um indenilo hidrogenado, substituído ou não substituído, R'' é uma ponte estrutural entre os dois indenilos para conferir estereorigidez que compreende um radical alquileno C₁-C₄, um dialquil germânio ou silício ou siloxano, ou uma alquil fosfina ou radical amina, cuja ponte é substituída ou não substituída; Q é um radical hidrocarbilo que tem desde 1 até 20 átomos de carbono ou um halogéneo, e M é um metal de transição do Grupo 4 do Quadro Periódico ou Vanádio, ii) um agente de activação e iii) opcionalmente um suporte;

- b) injectar no reactor o monómero de etileno a uma concentração de pelo menos 6,5% em peso,
 c) injectar uma quantidade de hidrogénio tal que a razão H₂/C₂ na alimentação é de menos de 85 g/10⁶ g;
 d) manter sob condições de polimerização a uma temperatura de menos de 90°C;
 e) recuperar a resina de polietileno que é adequada para preparar artigos que têm estado sólido e propriedades de barreira excelentes.

Cada composto de indenilo ou indenilo hidrogenado pode ser substituído da mesma maneira ou de maneira diferente entre si numa ou mais posições no anel ciclopentadienilo, o anel ciclohexenilo e a ponte.

Cada substituinte no indenilo pode ser escolhido independentemente daqueles de fórmula XR_v em que X é escolhido do Grupo 14 do Quadro Periódico, oxigénio e azoto e cada R é igual ou diferente e escolhido de hidrogénio ou hidrocarbilo de desde 1 até 20 átomos de carbono e $v+1$ é a valência de X. X é preferentemente C. Se o anel ciclopentadienilo é substituído, seus grupos substituintes não devem ser tão volumosos como para afectar a coordenação do monómero de olefina ao metal M. Os substituintes no anel ciclopentadienilo têm preferentemente R como hidrogénio ou CH_3 . Mais preferentemente, pelo menos um e o mais preferente ambos os anéis ciclopentadienilo são não substituídos.

Numa forma de realização particularmente preferida, ambos os indenilos são não substituídos, e o mais preferente são indenilos hidrogenados não substituídos.

O sistema de catalisador activo utilizado para a polimerização de etileno compreende o componente de catalisador descrito anteriormente e um agente de activação adequado que tem uma acção de ionização.

Os agentes de activação adequados são bem conhecidos na especialidade.

Opcionalmente, o componente de catalisador pode ser suportado num suporte.

As condições de polimerização necessárias para obter a resina de polietileno desejada compreende uma concentração alta de etileno, pouco ou nenhum hidrogénio e uma temperatura de polimerização baixa. A concentração de etileno é de pelo menos 6,5% em peso, preferentemente de pelo menos 7% em peso. A quantidade de hidrogénio é seleccionada para dar uma H_2/C_2 na alimentação de como

máximo 85 g/ 10⁶ g, preferentemente de como máximo 60 g/ 10⁶ g, mais preferentemente não tem hidrogénio. A temperatura de polimerização é de menos de 90°C, preferentemente de menos de 88°C, mais preferentemente de desde 80 até 85°C.

As resinas de PE preparadas com o sistema de catalisador de metaloceno da presente invenção podem ser homo- ou co-polímeros de etileno com densidades variando desde 0,930 até 0,965 g/cc. A densidade é medida seguindo o método da norma de ensaio ASTM 1505 a uma temperatura de 23°C. O índice de fusão é tipicamente de pelo menos 0,5, preferentemente de pelo menos 3, como foi medido seguindo o método da norma de ensaio ASTM D 1238 sob uma carga de 2,16 kg e a uma temperatura de 190°C. Estes são caracterizados por uma distribuição de peso molecular estreita, tipicamente com um índice de polidispersidade (D) inferior a 3. O índice de polidispersidade é definido como a razão M_w/M_n do peso molecular médio ponderal M_w em relação ao peso molecular médio numérico M_n . O Índice de Ramificação de Cadeia Longa (LCBI) é superior a 0, o que indica a presença de ramificação de cadeia longa. Observa-se surpreendentemente que a ramificação de cadeia longa (LCB) inicia um processo de auto-nucleação. A magnitude deste processo de nucleação aumenta com o aumento da ramificação de cadeia longa e a LCB por si só pode ser personalizada por meio da modificação das condições de polimerização. Este processo de auto-nucleação suprime ou reduz a necessidade de agentes nucleantes externos para as resinas de polietileno.

Estas resinas de polietileno podem ser utilizadas para preparar os artigos por todos os métodos geralmente

utilizados no campo, tal como, por exemplo, rotomoldagem, moldagem por injeção, moldagem por sopro ou extrusão. São particularmente vantajosas em aplicações de rotomoldagem.

Os artigos acabados de acordo com a presente invenção têm diversas propriedades atractivas.

- Têm uma microestrutura muito fina caracterizada por um diâmetro de esferulite médio, menor que aquelas resinas preparadas com Ziegler-Natta (ZN) ou resinas preparadas com outros sistemas de catalisador de metaloceno. Os copolímeros de etileno obtidos de acordo com a presente invenção têm um tamanho de esferulite típico de menos de 20 μm , preferentemente de menos de 18 μm .
- Têm propriedades excelentes no estado sólido tal como
 - i) propriedades mecânicas,
 - ii) propriedades de barreira,
 - iii) estabilidade dimensional.

As propriedades de barreira de artigos preparados com as resinas de acordo com a invenção são de menos de 1 g/dia, preferentemente de menos de 0,5 g/dia.

Estas propriedades serão ilustradas por meio de exemplos.

Lista de figuras.

As Figuras 1A a U representam a microestrutura medida em garrafas rotomoldadas de 700 mL preparadas respectivamente com as resinas R1 a R10.

A Figura 2 representa a deformação verdadeira expressada em cm como uma função do tempo expressada em semanas para as resinas R7, R8 e R9. Nesta figura, a estrela para a resina R8 indica ruptura.

A Figura 3 representa a deformação verdadeira expressada em cm como uma função do tempo expressada em semanas para as resinas R3, R4 e R6.

A Figura 4 representa a deformação longitudinal verdadeira expressada em mm como uma função do tempo expressada em segundos em testes de fluência de tracção levados a cabo a uma temperatura de 80°C com tensões aplicadas de 14 a 18 MPa sobre as partes rotomoldadas preparadas respectivamente com as resinas R4 e R6.

A Figura 5 representa a deformação longitudinal verdadeira expressada em mm como uma função do tempo expressada em segundos em testes de fluência de tracção levados a cabo a temperatura ambiente com uma tensão aplicada de 16 MPa sobre as partes rotomoldadas preparadas respectivamente com as resinas R3 e R6.

A Figura 6 representa o índice de ramificação longa LCBI como uma função de tamanho de esferulite expressada em μm .

A Figura 7 representa o tamanho de esferulite expressado em μm como uma função do índice de fusão MI2 expressado em dg/min.

A Figura 8 representa o LCBI como uma função do índice de fusão MI2 expressado em dg/min.

A Figura 9a, 9b e 9c representam as curvas de deslocamento de carga a uma temperatura de -40°C para artigos rotomoldados de 4,5 mm de espessura preparadas respectivamente com as resinas R6, R3 e R4. A carga é expressada em Newtons e o deslocamento em mm.

Exemplos.

Diversas resinas de polietileno foram utilizadas para preparar respectivamente

- garrafas rotomoldadas de 700 mL, utilizando um molde patenteado;
- garrafas rotomoldadas de 10 L, utilizando um molde patenteado;
- tanques;
- tubos de 32 mm de diâmetro, utilizando um molde patenteado;
- amostras moldadas; e
- amostras de pó

A resina R1 é uma resina de PE de Ziegler-Natta (ZN) vendida por Exxon Mobil Chemicals sob a denominação LX0210.

A resina R2 é uma resina de PE de ZN vendida por Matrix sob a denominação N307.

A resina R3 é uma resina de PE de ZN vendida por Dow Chemicals sob a denominação NG2432.

A resina R4 é uma resina de PE preparada com metalloceno vendida por Borealis sob a denominação RM7402.

A resina R5 é uma resina de PE de ZN vendida por Borealis sob a denominação RG7403.

A resina R6 é uma resina de acordo com a presente invenção preparada com um sistema de catalisador a base de bis(tetrahydroindenilo) unido por ponte.

A resina R7 é um PE preparado com metalloceno vendido por Borealis sob a denominação RM8403.

A resina R8 é uma resina de PE de ZN vendida por Dow Chemicals sob a denominação NG2431.

A resina R9 é uma resina de acordo com a presente invenção preparada com um sistema de catalisador a base de bis(tetrahydroindenilo) unido por ponte.

A resina R10 é uma resina de acordo com a presente invenção preparada com um sistema de catalisador a base de bis(tetrahidroindenilo) unido por ponte.

A resina R11 é um homopolímero de etileno de acordo com a presente invenção preparado com um sistema de catalisador a base de bis(tetrahidroindenilo) unido por ponte.

Suas propriedades são sumarizadas no Quadro I.

QUADRO I.

	MI2 Dg/min	Densidade g/cc	Tm °C	LCBI	Tamanho de Esferul. em µm
R1	4,15	0,941	127,5	0	27,55
R2	3,77	0,941	126,5	0	21,48
R3	3,64	0,940	127	0	20,18
R4	3,98	0,940	127,5	0	19,82
R5	3,83	0,944	127,5	0	20,81
R6	3,8	0,940	126	0,6	14,4
R7	6	0,934		0	37,6
R8	7	0,935		0	30,7
R9	8	0,934		0,3	16
R10	0,9	0,934		1,6	8
R11	7,39	0,960	137	0,14	22*
* Deve ser notado que o tamanho de esferulite aumenta com o aumento da densidade e que para a densidade de 0,960 g/cc da resina R11, o tamanho observado de esferulite é extremamente pequeno.					

O índice de fluidez a quente MI2 foi medido seguindo o método da norma de ensaio ASTM D 1238, sob uma carga de 2,16 kg e a uma temperatura de 190°C. A densidade foi medida seguindo o método da norma de ensaio ASTM D 1505 a uma temperatura de 23°C.

O tamanho de esferulite é medido por Difracção de Luz de Baixos Ângulos (SALS). Quando um feixe de luz passa através de uma fatia fina de um polímero semi-cristalino, que é posicionado entre dois polarizadores cruzados, as esferulites do polímero difundem a luz e um padrão de quatro folhas é projectado sobre um ecrã posicionado após o segundo polarizador. O tamanho do padrão é inversamente relacionado com o diâmetro de esferulite e pode ser utilizado para a sua determinação.

Análises de rigidez foram levados a cabo como segue.

O módulo de Young foi medido em amostras moldadas por compressão seguindo o método da norma de ensaio ASTM D 790 sobre as amostras R3 e R6 que tem uma densidade idêntica. O módulo de Young da resina R6 foi maior que este da resina R3 da técnica anterior com valores respectivamente de 575 MPa para a resina R3 e de 615 Mpa para a resina R6.

Análise dinâmica reológica em modo de torção foi levada a cabo nas amostras de pó para as resinas R3 e R6, e em modo de tracção para as resinas R1, R3, R4, R5 e R6. O módulo elástico E' (modo de tracção) das resinas de acordo com a presente invenção tinha um valor maior que este de todas as resinas da técnica anterior ao longo de todo o intervalo de temperaturas testadas.

As medições de análise mecânica dinâmica foram levadas a cabo em garrafas rotomoldadas de 700 mL preparadas com uma Temperatura de Ar Interno de Pico (PIAT) de 230°C.

Testes de compressão foram levados a cabo para determinar a força necessárias para alcançar um deslocamento de 5 mm e a força máxima para diversas resinas. As resinas de acordo com a presente invenção deram melhores resultados do que todas as outras resinas.

A análise de tracção foi levada a cabo em tanques rotomoldados utilizando os métodos de norma de ensaio ISO R527/ amostra tipo 5, a uma temperatura de 23°C e numa velocidade de estiramento de 100 mm/min. A resina R6 teve um comportamento similar a ou ligeiramente melhor que esse das resinas da técnica anterior para a tensão de cedência, o módulo de Young e o alongamento na ruptura.

A resistência ao impacto foi testada por meio do método de queda de massa em tanques rotomoldados e por meio do teste de queda em garrafas rotomoldadas de 10 L que tem uma espessura de parede 6 mm.

As resinas de acordo com a presente invenção foram todas menos frágeis que as resinas da técnica anterior.

O teste de queda foi levado a cabo a uma temperatura de -18°C, em garrafas rotomoldadas de 10 L que tem uma espessura de parede de 6 mm e preparada com um molde patenteado. As garrafas foram deixadas cair desde alturas crescentes até a ocorrência de falha.

A resina da técnica anterior R1 falhou numa altura de 1,5 m.

A resina da técnica anterior R4 falhou numa altura de 2 m.

A resina da técnica anterior R5 falhou numa altura de 6 m.

A resina R6, de acordo com a presente invenção não falhou até uma altura de 6,5 m tanto a uma temperatura de -18°C como a uma temperatura de -40°C.

Todas as resinas foram também testadas para o empilhamento em garrafas rotomoldadas de 700 mL, preparadas com um molde patenteado, preenchidas com um agente molhante (Huperol em 5% em água) e colocadas sob uma carga de 35 kg. A altura das garrafas foi medida antes da carga e então em diferentes intervalos de tempo após a carga. Os resultados são sumarizados no Quadro II.

QUADRO II.

Resi na	peso da garraf a (g)	altura da garrafa (mm)						
		t= 0	t= 24 h	t= 72 h	t= 1 sem	t= 2 sem	t= 5 sem	t= 8 sem
R2	78,95	212	208	198,5	quebradas	-	-	-
R3	79,2	212,2 5	209,7 5	204,25	203,25	201	quebradas	-
R4	78,825	212	209	203,75	204	204	quebradas	-
R5	78,55	212	208,5	quebradas	-	-	-	-
R6	78,65	211	208,5	201,5	199,75	200	201	quebradas

Neste quadro, o termo "quebradas" significa que, pelo menos, 50% das amostras testadas quebraram durante o teste.

A partir do Quadro II parece que a resina de polietileno da presente invenção exibe um excelente desempenho no teste de empilhamento.

O teste de empilhamento foi realizado a uma temperatura de 40°C em garrafas rotomoldadas de 700 mL que têm uma espessura de parede de 2,5 mm, preparadas com as resinas R7, R8 e R9 com um molde patenteado, preenchidas com um agente molhante (Huperol em 5% em água) e colocadas sob uma carga de 40 kg as quais são mostradas na Figura 2 que representa a deflexão expressada em cm como uma função do tempo expressada em dias.

O teste de empilhamento foi realizado a uma temperatura de 40°C em garrafas rotomoldadas de 700 mL que tem uma espessura de parede de 1,5 mm, preparadas com as resinas R3, R4 e R6 com um molde patenteado, preenchidas com HNO₃ (55%) e colocadas sob uma carga de 35 kg as quais são mostradas na Figura 3 que representa a deflexão expressada em cm como uma função do tempo expressada em dias.

Os testes de resistência a rachadura por tensão ambiental (garrafa ESCR) foram realizados em garrafas rotomoldadas de 700 mL que têm uma espessura de parede de 1,5 mm, preparadas com um molde patenteado e preenchidas com uma solução a 10% de Antarox. Estas foram submetidas a uma força de 6 newtons por cm² a uma temperatura de 60°C. A resina de acordo com a presente invenção deu melhor resultado do que todas as outras resinas como pode ser visto no Quadro III.

QUADRO III

Resina	R1	R3	R4	R5	R6
ESCR (h)	26	40	48	19	54

Os testes de fluência foram também levados a cabo. Os resultados para a deformação longitudinal verdadeira como uma função do tempo, para tubos submetidos a uma fluência de tracção de 16 Mpa a temperatura ambiente são exibidos na Figura 4 para as resinas R8 e R9 e na Figura 5 para as resinas R3 e R6. Estas mostram o comportamento melhorado das resinas R9 e R6 de acordo com a presente invenção.

Os testes de pressão foram levados a cabo em canos rotomoldados que têm um diâmetro de 32 mm e uma espessura de parede de 3 mm. Estes foram submetidos a uma pressão de 3,5 Mpa a uma temperatura de 80°C. A resina da técnica anterior R3 falhou após um período de tempo de 50 horas em comparação com a resina R6 de acordo com a presente invenção que falhou após um período de tempo de 400 horas.

As propriedades de barreira foram estudadas em garrafas rotomoldadas de 10 L que tem uma espessura de parede de 6 mm e preparadas com um molde patenteado. Estas foram preenchidas com combustível (CEC RF08-A-85 de acordo com a norma Padrão ECE34- anexo 5) a uma temperatura de 40°C. Os resultados para a permeabilidade ao combustível, expressados em g/dia, mostrados no Quadro IV claramente mostram as propriedades de barreira excepcionais das resinas R6 e R11.

QUADRO IV.

Resina	R2	R3	R4	R5	R6	R11
Permeabilidade (g/dia)	2,6	1,17	0,771	2,1	0,457	0,097

Pode ser visto que as resinas de acordo com a presente invenção claramente dão melhores resultados do que todas as resinas da técnica anterior com permeabilidades de menos de 0,5 g/dia.

Além disso, e bem ao contrário que as resinas da técnica anterior, observaram-se correlações claras entre o índice de ramificação de cadeia longa LCBI, o tamanho de esferulite e o índice de fusão. Este comportamento é sumarizado respectivamente nas Figuras 6 a 8. A Figura 6 mostra uma correlação linear entre o LCBI e o tamanho de esferulite. O tamanho de esferulite diminuiu linearmente com o aumento de LCBI para as resinas R6, R9 e R10 ao passo que permaneceu inalterado para as resinas da técnica anterior. A Figura 7 mostra uma correlação entre LCBI e o índice de fusão MI2 para as resinas de acordo com a presente invenção. O índice de fusão aumentou com a diminuição de LCBI. Nas resinas da presente invenção, o conteúdo de LCB poderia assim ser personalizado por meio da modificação do índice de fusão. A Figura 8 mostra uma correlação linear entre o índice de fusão e o tamanho de esferulite. O índice de fusão aumentou linearmente com o aumento do tamanho de esferulite.

Os testes de impacto foram realizados em artigos rotomoldados preparados respectivamente com a resina R6 de acordo com a presente invenção e as resinas R3 e R4 usualmente utilizadas no campo. Os testes foram realizados seguindo o método da norma de ensaio ISO 6603-2, respectivamente nas temperaturas de 20°C, -20°C e -40°C e nas amostras que tem uma espessura de 4,5 e 6 mm. Os resultados são mostrados no Quadro V.

QUADRO V.

Resina	Espessura (mm)	Temperatura (°C)	Carga de Pico (kN)	Energia de Pico (J)	Energia Total (J)
R6	4,5	20	5,47	44,5	129,9
R3			5,5	46,7	104,9
R4			5,89	48,9	89,7
R6	6,0		8,6	102,5	252,8
R3			6,62	55,9	118,6
R4			8,81	90,1	279,5
R6	4,5		-20	7,32	63,2
R3			4,43	16,8	25,7
R4			5,94	31,8	74,0
R6	6,0			11,13	127,5

(Cont)

Resina	Espessura (mm)	Temperatura (°C)	Carga de Pico (kN)	Energia de Pico (J)	Energia Total (J)	
R3			4,74	15,1	25,2	
R4			11,2	113,1	295	
R6	4,5	-40	7,99	66,1	178,4	
R3			2,38	4,3	11,7	
R4			6,38	31,8	58,4	
R6	6,0		12,11	125,2	334,3	
R3			4,04	7,7	14,8	
R4			10,46	92,4	235,5	

A resina R6 de acordo com a presente invenção dá melhores resultados do que as outras resinas em todas as temperaturas testadas.

As curvas de deslocamento de carga, a uma temperatura de -40°C, são apresentadas nas Figuras 9a, 9b e 9c para as amostras rotomoldadas de 4,5 mm preparadas respectivamente com as resinas R6, R3 e R4.

A resina R6 exibe um comportamento dúctil puro em todas as temperaturas testadas, ao contrário das outras resinas testadas.

Além disso um teste de impacto de queda de peso foi também levado a cabo a uma temperatura de -20°C em garrafas rotomoldadas de 10 litros que têm uma espessura de parede de 6 mm e preparadas com a resina R11. As garrafas todas tiveram um comportamento completamente dúctil e os resultados de impacto são sumarizados no Quadro VI.

QUADRO VI.

Energia Total J	Velocidade m/s	Energia Máxima J
107,03	3,34	66,2
126,03	3,09	68,44
72,15	3,73	37,44
119,97	3,17	81,02
94,76	3,48	61,65

Todas os artigos preparados de acordo com a presente invenção também tiveram propriedades ópticas excepcionais.

Em conclusão, para todas os testes realizados, a resina de polietileno de acordo com a presente invenção provou ser pelo menos tão boa quanto e na maioria dos casos de longe melhor que todas as resinas da técnica anterior.

As mesmas conclusões aplicam-se aos artigos preparados utilizando outros métodos diferentes de rotomoldagem tal como, por exemplo, extrusão, moldagem por injeção, moldagem por rotação ou termoformação.

DOCUMENTOS REFERIDOS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de documentos referidos pelo autor do presente pedido de patente foi elaborada apenas para informação do leitor. Não é parte integrante do documento de patente europeia. Não obstante o cuidado na sua elaboração, o IEP não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

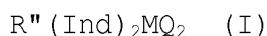
Literatura não relacionada com patentes referida na descrição

- ANTEC, 2001, vol. 1 [0004]
- Godinho et al. Polymers, Rubbers and Composites, 2000, vol. 29 (7), 316 [0005]

REIVINDICAÇÕES

1. Utilização para preparar um homopolímero ou copolímero auto-nucleante de etileno de um sistema de catalisador que consiste em

- a) um componente de catalisador de metalloceno de fórmula geral I



em que (Ind) é um indenilo ou um indenilo hidrogenado, substituído ou não substituído, R'' é uma ponte estrutural entre os dois indenilos para conferir estereorigidez que compreende um radical alquileno C₁-C₄, um dialquil germânio ou silício ou siloxano, ou uma alquil fosfina ou radical amina, cuja ponte é substituída ou não substituída; Q é um radical hidrocarbilo que tem desde 1 até 20 átomos de carbono ou um halogéneo, e M é um metal de transição do Grupo 4 da Tabela Periódica ou Vanádio,

- b) um agente de activação e
c) opcionalmente um suporte;

em que

- o monómero de etileno é mantido no reactor a uma concentração de pelo menos 6,5% em peso;
- a quantidade de hidrogénio é tal que a razão H₂/C₂ na alimentação é inferior a 85 g/10⁶ g; e
- a temperatura de polimerização é inferior a 90°C.

2. A utilização de acordo com a reivindicação 1, em que no componente metalloceno, ambos os indenilos são não substituídos.

3. A utilização de acordo com a reivindicação 2, em que ambos os indenilos não substituídos são tetrahidroindenilos.

4. A utilização de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que a concentração em etileno no reactor de polimerização é superior a 7% em peso.

5. A utilização de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a quantidade de hidrogénio no reactor de polimerização é seleccionada para dar uma razão C_2/H_2 inferior a $60 \text{ g}/10^6 \text{ g}$.

6. A utilização de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, em que a temperatura de polimerização é inferior a 88°C .

7. Utilização de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, para produzir artigos acabados que têm estado sólido e propriedades de barreira excelentes por meio de rotomoldagem, moldagem por injeção, extrusão, termoformação ou moldagem por rotação.

8. Utilização de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, para preparar artigos rotomoldados que têm uma permeabilidade inferior a $1 \text{ g}/\text{dia}$.

FIGURA 1A

R1 : LX0210

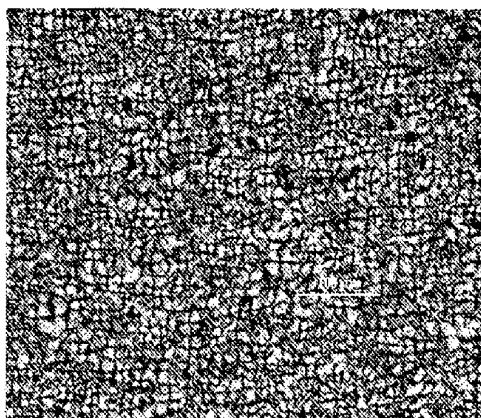


FIGURA 1B

R2 : N307

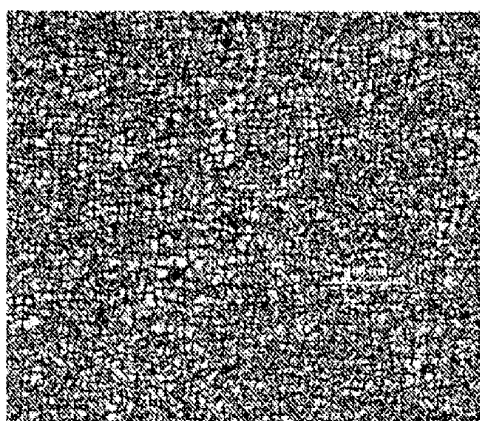


FIGURA 1C

R3 : NG2432

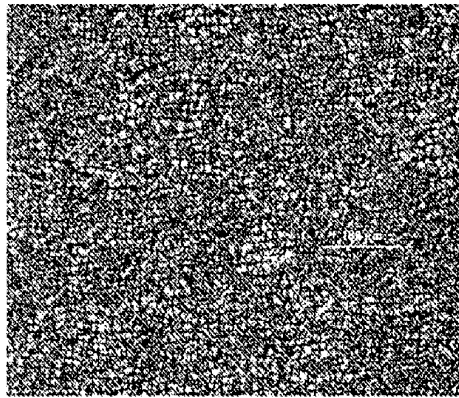


FIGURA 1D

R4 : RM7402



FIGURA 1E

R5 : RG7403

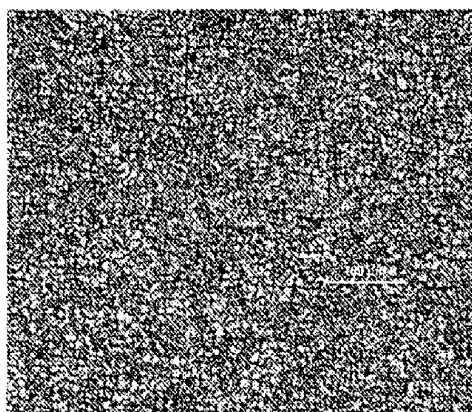


FIGURA 1F

R6

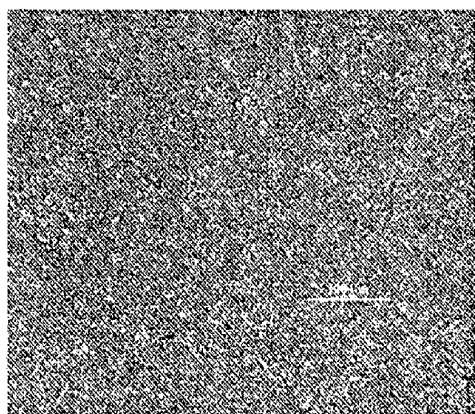


FIGURA 1G

R 7 : Borealis RM 8403

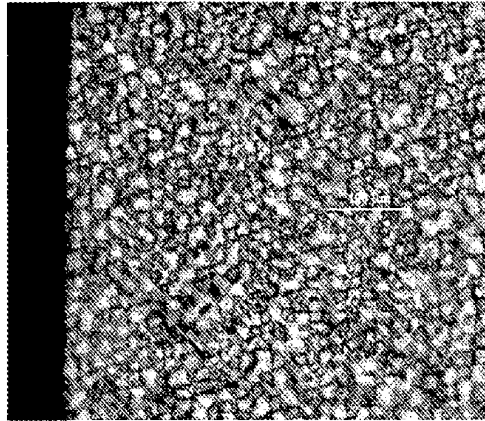


FIGURA 1H

R8 :Dowlex 2431

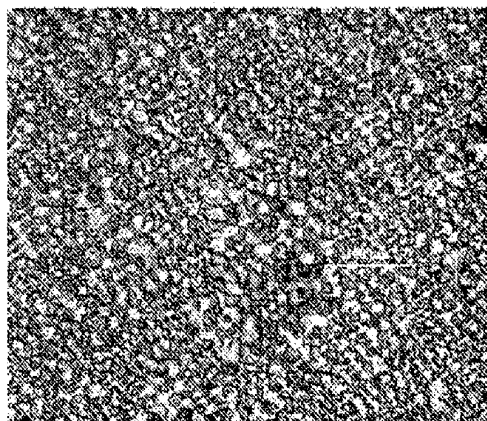


FIGURA 1I

R9

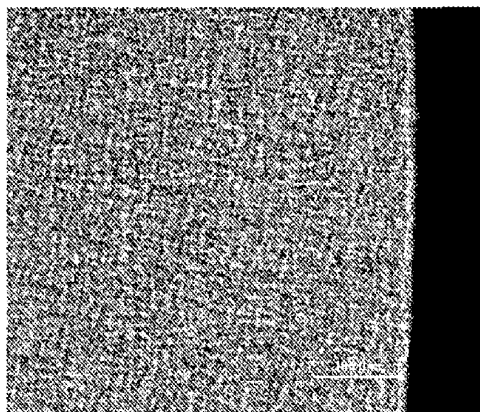


FIGURA 1J

R10: moldagem a 210° C

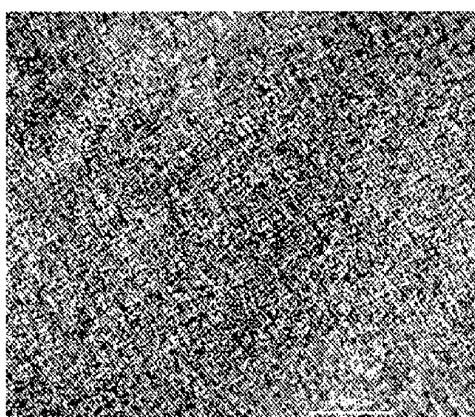


FIGURA 2

Teste de empilhamento com solução molhante

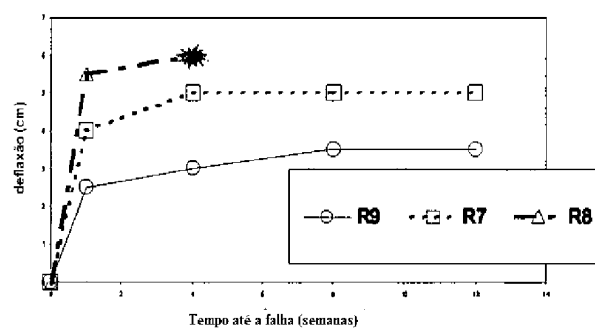


FIGURA 3

Teste de empilhamento com HN03 (55%)

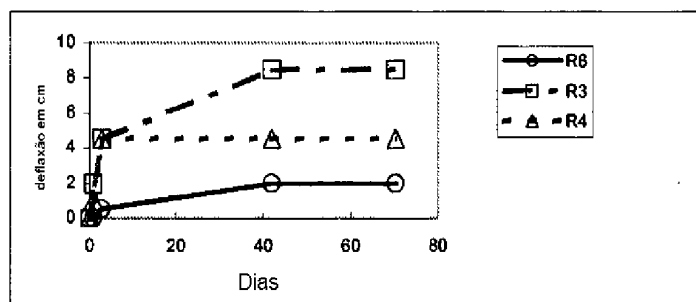


FIGURA 4

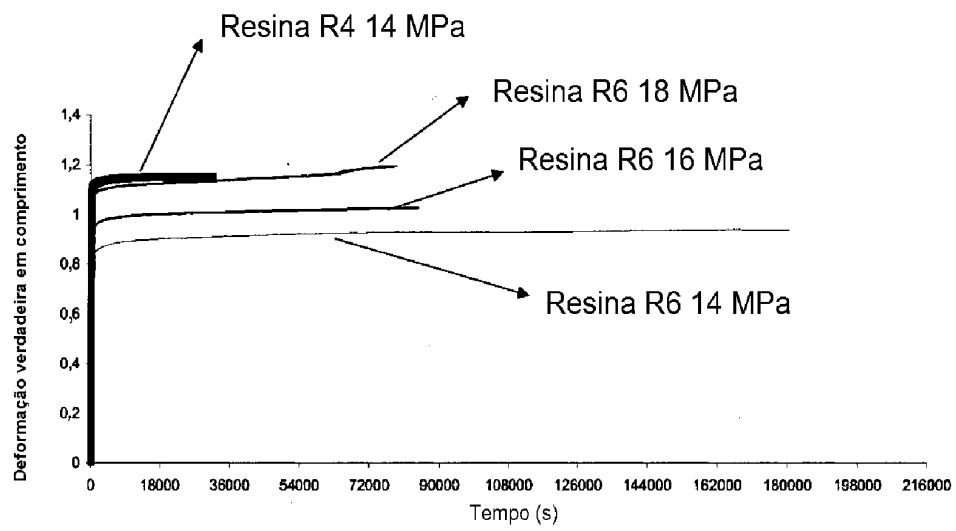


FIGURA 5

**Teste de Fluência : Fluência em vídeo
(deformação verdadeira), tensão aplicada 16 Mpa**

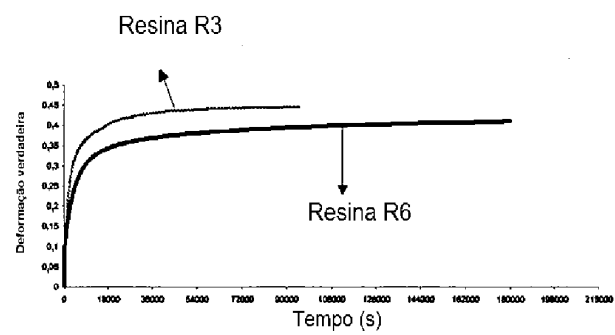


FIGURA 6

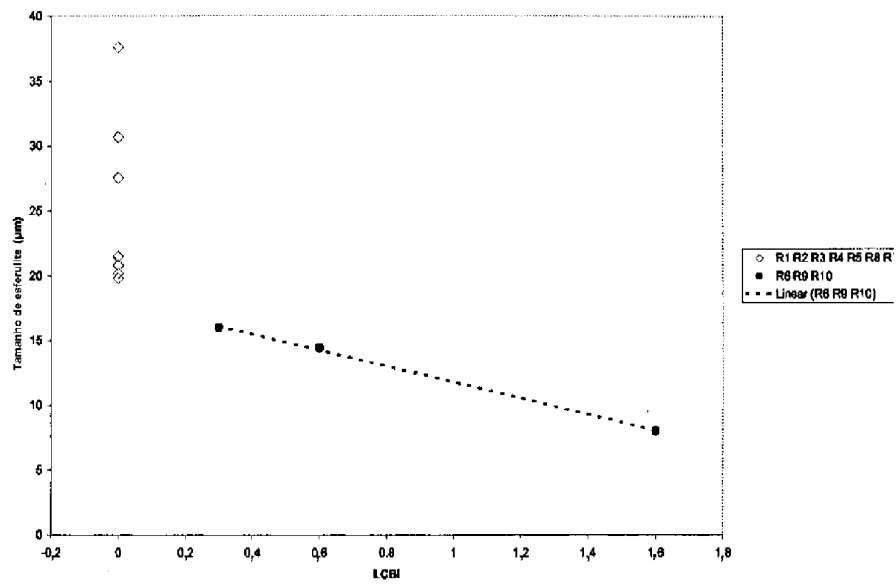


FIGURA 7

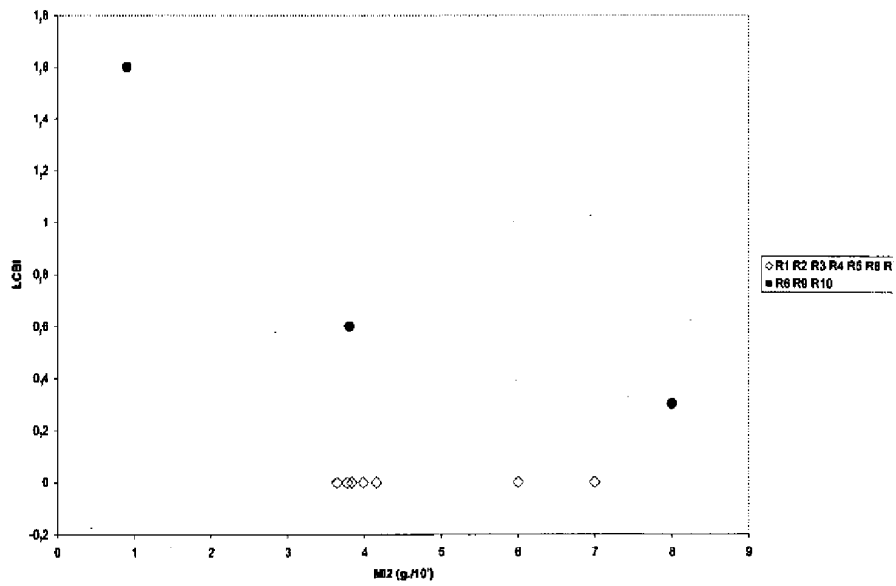
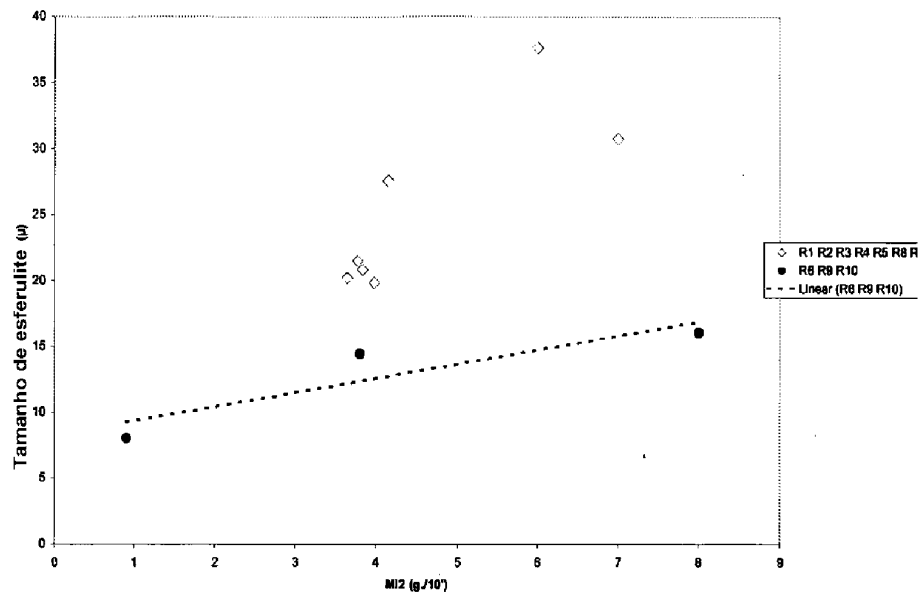


FIGURA 8



CURVA DE CARGA - DELOCAMENTO para **R6** 4,5mm -40°C

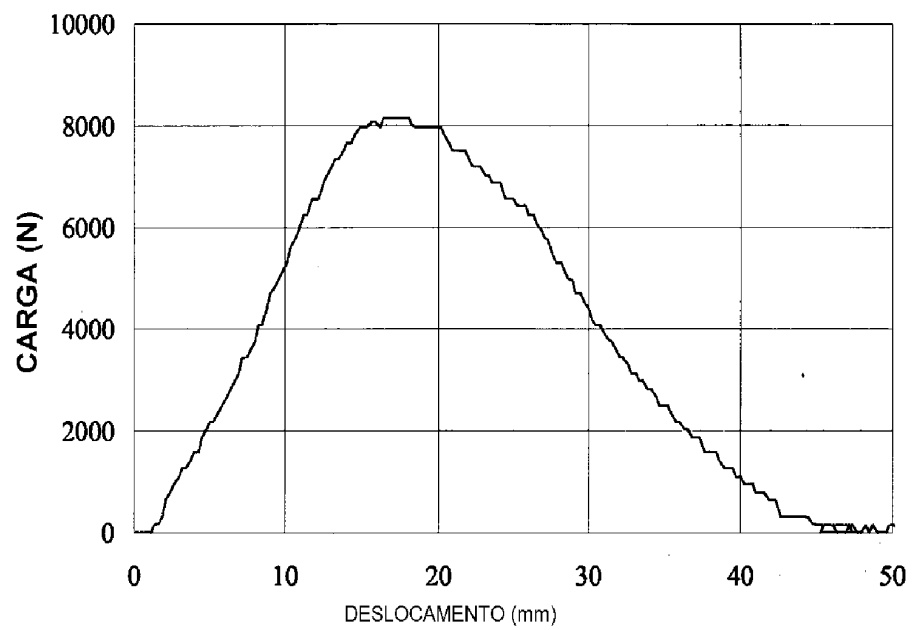


Figura 9a

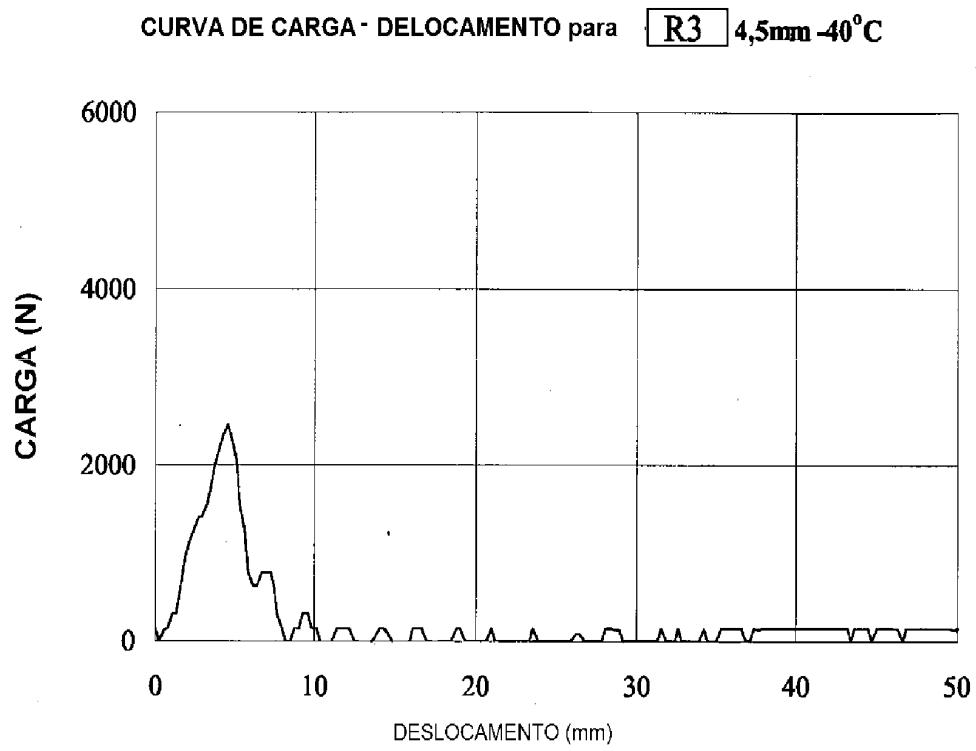


Figura 9b

CURVA DE CARGA - DESLOCAMENTO para **R4** 4,5mm -40°C

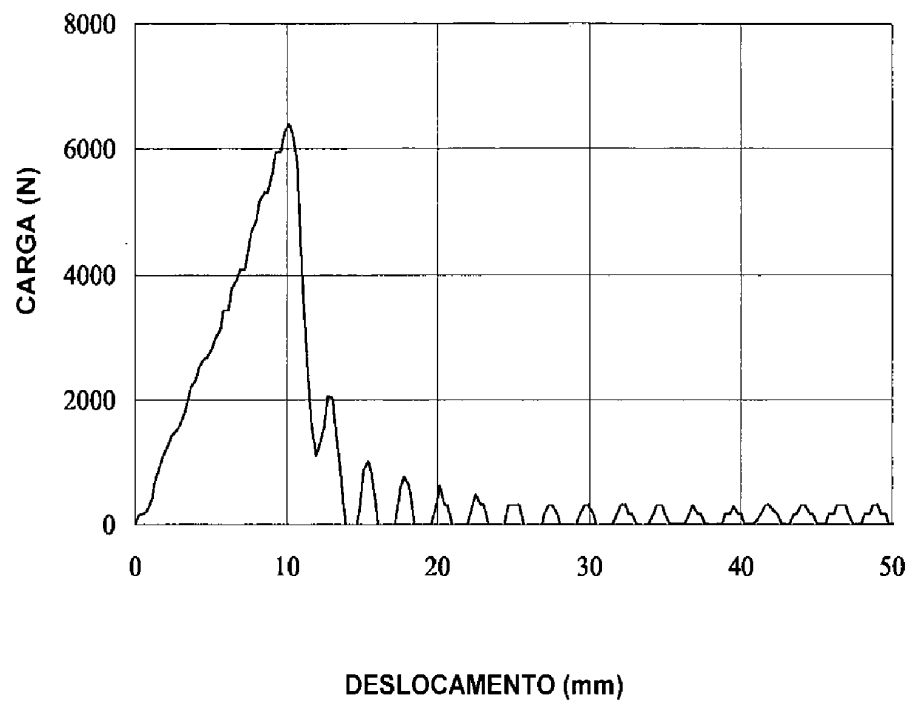


Figura 9c