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

(11) **PI 0509836-0 B1**

(22) Data do Depósito: 05/05/2005

(45) Data de Concessão: 12/04/2016
(RPI 2362)

(54) Título: COMPOSIÇÃO

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

(30) Prioridade Unionista: 03/05/2005 US 11/121,353, 06/05/2004 US 60/568,487

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

(72) Inventor(es): DEBRA R. WILSON, WILLIAM JAMES MICHIE, JR, SPYRO P. PETSALIS

"COMPOSIÇÃO"

Campo da invenção

[001] De modo geral, a invenção refere-se a composições poliméricas tendo propriedades desejadas. Mais particularmente, incorporações da invenção referem-se a fechamentos constituídos de composições de resina de polietileno.

Histórico da invenção

[002] De modo geral, a invenção refere-se a composições de moldagem de polímero úteis pata aplicações de moldagem, e especialmente para aplicações de fechamento rosqueado. Para fechamentos rosqueados, tais como tampas de garrafas de refrigerantes gasosos, usa-se, tipicamente um polímero de polipropileno (PP) como o fechamento de tampa com a resistência necessária, com um revestimento interno constituído de copolímero de etileno/acetato de vinila (EVA) macio, PVC, SEBS, TPV ou borracha de butila etc., para prover uma vedação excelente. Entretanto, esta construção de duas partes é cara e os usuários sempre estão procurando meios de resolver problemas com custos menores. Seria mais fácil e mais conveniente usar fechamentos de uma peça, sem um revestimento interno. Entretanto, tal design é difícil, porque o fechamento de tampa deve ser suficientemente forte para suportar as necessidades de fechamento e suficientemente macio para prover uma vedação excelente e ao mesmo tampo não contaminar o sabor ou o odor dos conteúdos de garrafa. Especificamente, o fechamento de tampa deve manter a pressão dos conteúdos e deve ter boa resistência à fissuração mecanoquímica. Além de requisitos satisfatórios de torque de remoção e de torque de retirada com cor excelente.

[003] Com o advento de garrafas de refrigerantes gasosos de poli(tereftalato de etileno) (PET), desenvolveram-se resinas para tampa de garrafa de polipropileno para preencher as necessidades de fechamentos para facilitar o usuário, ser à prova de adulteração e ter custo baixo para as ditas garrafas. O fechamento está na forma de uma tampa que é fixada na garrafa tendo um anel de segurança ou alça de ruptura na base como uma característica de ser à prova de adulteração. Embora os fechamentos atuais de PP sejam baratos, eles são muito rígidos sozinhos para formar uma vedação impermeável a gás. Por isso, se colou numa segunda operação um copolímero de etileno/acetato de vinila (EVA) ou outro forro no lado interno da tampa de PP como a camada vedante. Esta provê uma vedação de polímero macio para prover um fechamento impermeável a gás. Esta construção de tampa ou fechamento funciona bem, mas é cara para produzir devido à construção de duas partes. Assim, há uma necessidade contínua para novas soluções poliméricas para satisfazer ou ultrapassar as necessidades técnicas do fechamento e torná-lo mais barato. Isto se aplica tanto a recipientes pressurizados como não pressurizados.

[004] Em tentativas para resolver este problema de fechamento, há muitos exemplos de composições poliméricas úteis para aplicações de moldagem, incluindo misturas de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) com polietileno de alta densidade (HDPE). Por exemplo, a patente U.S. nº 5.981.664, cuja divulgação aqui se incorpora por referência, divulga composições de resinas para moldar compreendendo 40-65% de um polímero de etileno tendo uma densidade de 0,948 g/cm^3 a 0,964 g/cm^3, um índice de fluxo de massa fundida de 6

a 20 g/10 minutos e uma distribuição de massa molar média, Mw/Mn, de 2 a 5 e 35-60% de um polímero de etileno tendo uma densidade de 0,935 g/cm^3 a 0,953 g/cm^3, um índice de fluxo de massa fundida de 0,1 a 0,35 g/10 minutos e uma distribuição de massa molar média, Mw/Mn, de 6 a 20, onde a composição final tem uma densidade de 0,948 g/cm^3 a 0,957 g/cm^3, um índice de fluxo de massa fundida de 1,0 a 2,0 g/10 minutos e uma distribuição de massa molar média, Mw/Mn, de 3 a 10, e sendo que a diferença das densidades dos dois componentes é de 0 a 0,029 g/cm^3. Diz-se que tais composições são úteis para fechamentos rosqueados.

[005] Entretanto, ainda há necessidade de formulações poliméricas que possam ser moldadas em fechamentos tendo propriedades aceitáveis, tais como nenhuma necessidade de forros (revestimentos internos), sabor e odor aceitáveis, e resistência à fissuração mecanoquímica e resistência ao impacto.

Breve sumário da invenção

[006] Num aspecto, a invenção presente refere-se a uma composição de polímero de etileno que, em determinadas incorporações, pode ser usado para substituir a construção de duas partes de polipropileno/copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) nas aplicações de tampa de garrafa da técnica anterior, sem a necessidade de um revestimento interno. Em incorporações selecionadas, a composição tem uma resistência à fissuração mecanoquímica ambiental (ESCR) de mais de 80 horas em 100% de IGEPAL (testada de acordo com ASTM D-1693 condição B), deformação por tração de 3000 a 3400 psi, por ASTM D-638 quando preparada e testada de acordo com ASTM D-4976, mas permanece suficientemente macia para vedar a

garrafa, de modo que não escape nenhum gás, e satisfaz o requisito de torque de retirada ou torque de abertura de máquina de tampa.

[007] Num aspecto, a invenção presente refere-se a uma composição que inclui uma resina de um só componente com uma densidade na faixa de 0,935-0,955 g/cm^3 com um índice de massa fundida na faixa de 0,3-1,2 g/10 minutos, e sendo que a resina compreende um polímero de polietileno.

[008] Num aspecto, a invenção presente refere-se a uma composição que inclui de cerca de 10 a cerca de 90 por cento em peso de um polímero de etileno tendo uma densidade na faixa de cerca de 0,947 a 0,962 g/cm^3, um índice de massa fundida de cerca de 1 a cerca de 10 g/10 minutos, de cerca de 90 a cerca de 10 por cento em peso de um polímero de etileno tendo uma densidade na faixa de 0,912 a 0,932 g/cm^3, um índice de massa fundida de cerca de 0,25 a cerca de 6 g/10 minutos, sendo que a diferença de densidades dos componentes (A) e (B) ($\Delta D = D_{(A)} - D_{(B)}$) é maior ou igual a 0,03 g/cm^3.

[009] Num aspecto, a invenção presente refere-se a um fechamento compreendendo pelo menos um polímero de etileno caracterizado por ter um conteúdo de distribuição de ramificação de cadeia curta maior ou igual a cerca de 8% a cerca de 25%.

[0010] Num aspecto, a invenção presente refere-se a um método para formar um fechamento que inclui modificar a composição da reivindicação 1 ou 7 para formar o fechamento.

[0011] Outros aspectos e vantagens da invenção tornar-se-ão evidentes a partir da descrição seguinte e das reivindicações anexas.

Descrição detalhada da invenção

[0012] Tal como discutido acima, incorporações da invenção presente referem-se às composições de polímero de etileno tendo propriedades selecionadas. Em aplicações selecionadas, composições de acordo com incorporações da invenção presente têm uma resistência à fissuração mecanoquímica ambiental (ESCR) de mais de 80 horas em 100% de IGEPAL (testada de acordo com ASTM D-1693 condição B), deformação por tração de 3000 a 3400 psi, por ASTM D-638 quando preparada e testada de acordo com ASTM D-4976, mas permanecem suficientemente macias para vedar a garrafa, de modo que não escape nenhum gás, e satisfazem o requisito de torque de retirada ou torque de abertura de máquina de tampa.

[0013] Tal como usado aqui, define-se torque de retirada como a medida de torque que a máquina pode aplicar à tampa de garrafa sem quebrar os filetes. Também se requer facilidade de remoção por um consumidor. Tipicamente, este é definido como torque de remoção. Ciclagem térmica com retenção de CO_2 também é crítica como é o design de tampa, resistência (módulo) de filamento, e choques de velocidade (que podem ou não ser usados) que impedem a tampa de sair da garrafa. A tampa resultante de tratável a 55 dinas para imprimir com solvente, baseado em água, curado por UV, ou outras tintas. Os conteúdos de bebidas carbonadas (contendo gás carbônico) tipicamente estão numa pressão de cerca de 30 psi a cerca de 60 psi, dependendo da temperatura.

[0014] Frequentemente, os fabricantes de refrigerantes gaseificados injetam líquido frio com dióxido de carbono pressurizado, depois engarrafam a bebida sob alta pressão. Isto é porque mais gás dissolverá num líquido frio que esteja sob uma alta pressão que num líquido quente que não esteja

sob pressão. Em tais bebidas, as bolhas não provêm somente o gás, mas também mudam o sabor da bebida. O dióxido de carbono forma ácido carbônico nos refrigerantes gaseificados, o que reduz o sabor doce da bebida. Por esta razão refrigerante sem gás, frequentemente tem sabor muito mais doce que quando está carbonado. O dióxido de carbono não apenas altera sabor e a sensação bucal, mas serva a um propósito biológico. O dióxido de carbono ajuda a impedir que alguns micróbios cresçam dentro da boca do indivíduo, também. Cada tipo de bebida refrigerante gaseificada contém uma quantidade diferente de dióxido de carbono, e consequentemente tem quantidades variáveis de pressão. Em média, latas de refrigerante gaseificado de 340,2 g (12 onças) vendidas nos Estados Unidos têm uma pressão de aproximadamente 120 kPa (17,4 psi) quando enlatadas a 4°C, e de 250 kPa (36,3 psi) quando armazenadas a 20°C.

[0015] Uma aplicação para composições de etileno formadas de acordo com incorporações da invenção presente é que elas podem ser formadas numa tampa para garrafas, por exemplo uma garrafa de refrigerante gaseificado tal como descrito acima.

[0016] Processo de extrusão com trações de energia (carga motriz) aceitáveis, desenvolvimento de pressão de entrada, taxas de saída específicas e superfícies livres de imperfeições e fratura por fusão, que podem prejudicar a aparência da tampa de garrafa, também são propriedades importantes a incluir no polímero ou obter através da adição de vários adjuvantes.

[0017] Tipicamente, misturas de dois polímeros produzem propriedades inferiores às dos constituintes individuais ou às de uma interpolação linear das propriedades dos dois

constituintes. Entretanto, surpreendentemente, em incorporações da invenção presente, os inventores presentes descobriram que por seleção criteriosa de componentes de mistura, se podem obter propriedades melhoradas substancialmente de resistência à fissuração mecanoquímica ambiental (ESCR) na faixa requerida de deformação por tração para a aplicação sem perdas em outras propriedades críticas de desempenho.

[0018] Tampas produzidas por moldagem por compressão usando composições de acordo com incorporações da invenção presente têm um excelente balanço de propriedades com custo reduzido para o fabricante. A moleza da mistura dá excelente capacidade de vedação de tampa que satisfaz os critérios. Assim, vantajosamente, incorporações da invenção presente que usam misturas de componentes descritos abaixo, mostram tanto utilidade como economia de custos sobre as resinas comumente usadas em aplicações de tampa de garrafa. As composições também podem ser moldadas por injeção.

[0019] A misturação dos componentes de resina pode ser executada por qualquer maneira conhecida daqueles com treino comum na técnica. Por exemplo, a misturação pode ser executada através de uma mistura seca de dois componentes na extrusora. Alternativamente, a composição polimérica pode ser produzida usando vários reatores e/ou vários catalisadores. Isto pode ser facilmente executado sem problemas de incompatibilidade.

[0020] Os inventores presentes descobriram composições poliméricas apropriadas para fechamentos rosqueados moldados tendo propriedades satisfatórias de sabor e odor, assim como resistência à fissuração mecanoquímica e resistência ao

impacto. Tais fechamentos rosqueados, quando produzidos a partir das composições da invenção, não necessitam de revestimentos internos. Estas composições baseiam-se em polímeros termoplásticos, especialmente polímeros de etileno. A primeira destas composições poliméricas compreende: (A) de cerca de 10 a cerca de 90 por cento em peso de um polímero de etileno tendo uma densidade na faixa de cerca de 0,947 a cerca de 0,962 g/cm^3, um índice de massa fundida de cerca de 1 a cerca de 10 g/10 minutos, preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 8 g/10 minutos, mais preferivelmente de cerca de 3 a cerca de 7 g/10 minutos; (B) de cerca de 90 a cerca de 10 por cento em peso de um polímero de etileno tendo uma densidade na faixa de cerca de 0,912 a cerca de 0,932 g/cm^3, um índice de massa fundida de cerca de 0,25 a cerca de 6 g/10 minutos, preferivelmente de cerca de 0,5 a cerca de 4 g/10 minutos, mais preferivelmente de cerca de 0,75 a cerca de 3 g/10 minutos; e (C) de cerca de 0 a 6 por cento em peso de aditivos selecionados do grupo consistindo de intensificadores de cor, lubrificantes, cargas, pigmentos, antioxidantes, e auxiliares de processamento, uma faixa preferida de 0,01 a 3 por cento em peso e uma faixa muitíssimo preferida de 0,015 a 0,5 por cento em peso, onde a diferença de densidades dos componentes (A) e (B) ($\Delta D = D_{(A)} - D_{(B)}$) é maior ou igual a 0,03 g/cm^3.

[0021] Noutra incorporação, as composições compreendem um polímero de etileno caracterizado por ter um conteúdo de distribuição de ramificação de cadeia curta maior ou igual a cerca de 8% a cerca de 25%, preferivelmente onde o polímero de etileno compreende menos que cerca de 80% de fração de alta densidade.

[0022] Em ainda outra incorporação, as composições se caracterizam, preferivelmente, por terem um conteúdo de 1-hexeno de cerca de 0,5 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso, e mais preferivelmente, caracterizadas por terem uma fração solúvel maior que cerca de 1,75% (determinada via CRYSTAF).

[0023] Além disso, composições de resina de um só componente são valorizadas devido à simplicidade de fabricação. Numa segunda incorporação, descobriu-se um segundo tipo de composições poliméricas compreendendo composições poliméricas de um só componente por serem excepcionalmente apropriadas para fechamentos rosqueados moldados tendo boas propriedades de tração, boas propriedades de sabor e odor, assim como resistência à fissuração mecanoquímica, resistência ao impacto e cor suficientes. Tais fechamentos rosqueados, quando produzidos a partir das composições da invenção, não necessitam de revestimento interno. Estas composições baseiam-se em polímeros termoplásticos, especialmente polímeros de etileno. Exemplos de tais composições compreendem: (A) uma resina de um só componente com uma densidade na faixa de 0,935-0,955 g/cm^3, preferivelmente na faixa de 0,938-0,952 g/cm^3, e muitíssimo preferivelmente na faixa de 0,942-0,950 g/cm^3. com um índice de massa fundida na faixa de 0,3-1,2 g/10 min, preferivelmente de 0,4-1,1 g/10 min, e muitíssimo preferivelmente de 0,5-1,0 g/10 min; (B) de 0 a 6 por cento em peso de aditivos selecionados do grupo consistindo de intensificadores de cor, lubrificantes, cargas, pigmentos, antioxidantes, e auxiliares de processamento, uma faixa preferida de 0,01 a 3 por cento em peso e uma faixa

muitíssimo preferida de 0,015 a 0,5 por cento em peso.

[0024] Noutra incorporação, as composições compreendem um polímero de etileno caracterizado por ter um conteúdo de distribuição de ramificação de cadeia curta maior ou igual a cerca de 10% a cerca de 24%, preferivelmente sendo que o polímero de etileno compreende menos que cerca de 60-85% de fração de alta densidade e de cerca de 5-16% de purga.

[0025] Ainda numa incorporação as composições caracterizam-se, preferivelmente, pro terem um conteúdo de 1-hexeno de cerca de 0,5 por cento em peso a cerca de 5 por cento em peso, e mais preferivelmente caracterizam-se por terem uma fração solúvel maior que cerca de 1,75% (determinada por CRYSTAF).

[0026] Numa incorporação da invenção presente, um fechamento produzido também a partir de composição polimérica exibe torque de remoção, torque de retirada e migração por deslizamento, excelentes, e podem reter vedação até 150 psi. Torque de remoção é a quantidade de força rotacional necessária para soltar, abrir, ou remover o fechamento da garrafa. De acordo com uma incorporação da invenção presente, o fechamento tem um torque de remoção na faixa de cerca de 7 a 17 polegada-libra. O torque de retirada, tal como mencionado acima, é a medida de torque que a máquina pode aplicar na tampa de garrafa sem quebrar os filetes.

[0027] De acordo com uma incorporação da invenção presente, um fechamento também produzido a partir de composição polimérica exibe um torque de retirada na faixa de cerca de 20 a 50 polegada-libra. Níveis de deslizamento na faixa de cerca de 500 a 3000 ppm de agente de deslizamento se incorporam à resina para efetuar migração por deslizamento.

Um agente d deslizamento típico é erucamida. Os fechamentos têm a capacidade de reter vedação até 150 psi para propósitos de teste. Auxiliares de processamento também podem ser incorporados para prover superfícies livres de fratura por fusão para estética ou facilidade de impressão.

[0028] Um fechamento, especialmente um fechamento rosqueado, fabricado a partir de qualquer tipo destas composições poliméricas também está dentro da abrangência da invenção.

[0029] Aqueles com treino habitual na técnica reconhecerão que as resinas podem ser compostas (duas resinas poliméricas juntas (mais quaisquer aditivos) no caso da mistura , ou uma mistura mais um ou mais aditivos) usando técnicas conhecidas na técnica. Executa-se a composição dos componentes e aditivos, com equipamento de composição padrão conhecido daqueles treinados na técnica e incluem mas não se limitando a misturadores de duas hélices que estão ou em co-rotação ou em contra-rotação, concatenadas ou não concatenadas, tendo um, dois ou mais estágios com várias configurações de hélices juntamente com uma bomba de fusão na linha para empurrar a resina através de uma placa matricial para pelotização submersa. Alternativamente, pode ser empregado um misturador Banbury com uma extrusora de uma só hélice e placa matricial para pelotização submersa.

[0030] A composição de resina misturada pode ser produzida em reatores de dois estágios ligados em série com um catalisador alimentado no primeiro reator via um tubo alimentador de catalisador, onde se transfere uma mistura de resina e catalisador ativo do primeiro reator para o segundo reator no qual se preparam no sítio outro polímero e misturas

com o copolímero do primeiro reator. Se desejado, pode-se usar mais que dois reatores neste processo. Os reatores podem ser reatores independentes ou estágios dentro de um reator. O catalisador pode estar suportado, não suportado, ou em solução antes de carregá-lo no reator. O catalisador pode ser adicionado continuamente ao sistema reagente para facilitar operação suave, mas pode ser interrompido pro breves períodos de tempo para facilitar trocar as diferentes misturas-padrão de catalisadores diferentes.

[0031] Os materiais gasosos usados no processo podem ser introduzidos nos reatores via um gás de reciclagem. Define-se o gás de reciclagem como uma mistura de gases incluindo etileno em si ou etileno e uma ou mais alfa-olefinas, preferivelmente uma ou duas alfa-olefinas, como comonômeros (a alfa-olefina é requerida no gás de reciclagem do primeiro reator e é opcional no gás de reciclagem do segundo reator), e, opcionalmente, um ou mais gases inertes tais como nitrogênio (para se obter a desejada pressão de reator), hidrocarbonetos inertes, e hidrogênio. As alfa-olefinas podem ser, por exemplo, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Usualmente, as alfa-olefinas não têm mais que 12 átomos de carbono, preferivelmente de 3 a 8 átomos de carbono. O gás de reciclagem também pode ser referido como o gás de entrada ou gás de ciclo.

[0032] As combinações preferidas de comonômeros são as seguintes:

Primeiro reator	Segundo reator
1-hexeno	1-hexeno
1-buteno	1-hexeno
1-buteno	1-buteno
1-hexeno	1-buteno

[0033] Nota-se que um homopolímero de etileno pode ser

produzido no primeiro ou no segundo reator, preferivelmente no segundo, se desejado. Geralmente, entender-se-á que a mistura no sítio pode ser caracterizada como uma resina bimodal. Entretanto, e alguns casos os dois componentes constituintes da mistura estão suficientemente próximos em peso molecular médio que não há nenhuma descontinuidade na curva de peso molecular.

[0034] Para um sistema de reator em estágios, a proporção de cada componente pode ser controlada via a taxa de produção relativa em cada reator. Por sua vez, a taxa de produção relativa pode ser controlada por um programa de aplicação de computador, que monitora a taxa de produção nos reatores (medida por balanço térmico) e depois manipula a pressão parcial de etileno em cada reator e a taxa de alimentação de catalisador de modo a cumprir a taxa de produção, a separação de taxa de produção, e os requisitos de produtividade de catalisador.

[0035] A composição de resina de um só componente pode ser produzida num sistema de um só reator com um catalisador alimentado via tubo alimentador de catalisador. O catalisador pode estar suportado, não suportado, ou em solução antes de carregá-lo no reator. O catalisador pode ser adicionado continuamente ao sistema reagente para facilitar operação suave, mas pode ser interrompido por breves períodos de tempo para facilitar trocar as diferentes misturas-padrão de catalisadores diferentes.

[0036] Os materiais gasosos usados no processo podem ser introduzidos nos reatores via um gás de reciclagem. Define-se o gás de reciclagem como uma mistura de gases incluindo etileno em si ou etileno e uma ou mais alfa-olefinas,

preferivelmente uma ou duas alfa-olefinas, como comonômeros (a alfa-olefina é requerida no gás de reciclagem do primeiro reator e é opcional no gás de reciclagem do segundo reator), e, opcionalmente, um ou mais gases inertes tais como nitrogênio (para se obter a desejada pressão de reator), hidrocarbonetos inertes, e hidrogênio. As alfa-olefinas podem ser, por exemplo, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Usualmente, as alfa-olefinas não têm mais que 12 átomos de carbono, preferivelmente de 3 a 8 átomos de carbono. O gás de reciclagem também pode ser referido como o gás de entrada ou gás de ciclo.

Descrição de catalisador

[0037] O sistema catalisador pode ser exemplificado pelo sistema catalisador de magnésio/titânio descrito na patente U.S. nº 4.302.565, que aqui se incorpora, em sua totalidade, por referência. Outro sistema catalisador é aquele onde o precursor se forma por secagem por aspersão e se usa na forma de pasta semifluida. Tal precursor de catalisador contém, por exemplo, titânio, magnésio, e um doador de elétrons, e, opcionalmente, um haleto de alumínio. Depois, se introduz o precursor num meio hidrocarboneto tal como óleo mineral para provera forma de pasta semifluida. Este catalisador seco por aspersão está descrito na patente U.S. nº 5.290.745, que aqui se incorpora, em sua totalidade, por referência. Estes sistemas catalisadores podem ser referidos como sistemas catalisadores de Ziegler-Natta.

[0038] Os sistemas catalisadores baseados em magnésio/titânio típicos pode ser descritos da seguinte maneira: o precursor tem a fórmula $Mg_dTi(OR)_eX_f(ED)_g$ na qual R é um radical de hidrocarboneto alifático ou aromático tendo

de 1 a 14 átomos de carbono ou COR' onde R' é um radical de hidrocarboneto alifático ou aromático tendo de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR pode ser o mesmo ou diferente; X é independentemente cloro, bromo ou iodo; ED é um doador de elétrons; d é de 0,5 a 56; e é 0, 1, ou 2; f é de 2 a 116; e g é (1,5d + 2). Ele pode ser preparado a partir de um composto de titânio, um composto de magnésio, e um doador de elétrons. Os compostos de titânio, que são úteis na preparação destes precursores, têm a fórmula $Ti(OR)_eX_h$ na qual R, X, e e são tais como definidos acima; h é um número inteiro de 1 a 4; e (e + h) é 3 ou 4. Alguns exemplos específicos de compostos de titânio são $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $Ti(OC_6H_5)Cl_3$, $Ti(OCOCH_3)Cl_3$, e $Ti(OCOC_6H_5)Cl_3$. São compostos preferidos $TiCl_3$ e $TiCl_4$. Os compostos de magnésio incluem haletos de magnésio tais como $MgCl_2$, $MgBr_2$, e MgI_2. O $MgCl_2$ anidro é um composto preferido. Usa-se cerca de 0,5 a 56, e preferivelmente cerca de 1 a 10 mols dos compostos de magnésio por mol de composto de titânio.

[0039] O doador de elétrons é uma base de Lewis orgânica, preferivelmente um líquido em temperaturas na faixa de cerca de 0°C a cerca de 200°C, no qual os compostos de magnésio e titânio sejam solúveis. O doador de eletros pode ser um alquil éster de um ácido carboxílico alifático ou aromático, uma cetona alifática, uma amina alifática, um álcool alifático, um alquil ou cicloalquil éter, ou misturas dos mesmos, cada doador de elétrons tendo de 2 a 20 átomos de carbono. Entre estes doadores de elétrons, são preferidos os alquil ou cicloalquil éteres tendo de 2 a 20 átomos de carbono; dialquil, diaril, e alquilaril cetonas tendo de 3 a 20 átomos de carbono; e alquil, alcoxi, e alquil alcoxi

ésteres de alquil e aril ácidos carboxílicos tendo de 2 a 20 átomos de carbono. O doador de elétrons muitíssimo preferido é o tetraidrofurano. Outros exemplos de doadores de elétrons apropriados são formato de metila, acetato de etila, acetato de butila, éter dietílico, dioxano, di-n-propil éter, éter dibutílico, etanol, 1-butanol, formato de etila, acetato de metila, anisato de etila, carbonato de etileno, tetraidropirano, e propionato de etila.

[0040] Embora se use inicialmente um excesso de doador de elétrons para prover o produto de reação de composto de titânio e doador de elétrons, o produto de reação contém finalmente cerca de 1 a cerca de 20 mols de doador de elétrons por mol de composto de titânio e preferivelmente cerca de 1 a cerca de 10 mols de doador de elétrons por mol de composto de titânio.

[0041] Os precursores de catalisadores podem ser pré-ativados antes de serem convertidos nos catalisadores. O composto ativador de precursor usado na etapa de pré-ativação parcial pode ser um composto ou uma mistura de dois compostos diferentes. Cada composto pode ter a fórmula $M(R_n)X_{(3-n)}$ na qual M é alumínio (Al) ou boro (B); cada X é independentemente cloro, bromo, ou iodo; cada R é independentemente um radical de hidrocarboneto alifático saturado tendo de 1 a 14 átomos de carbono, contanto que quando M for Al, n será de 1 a 3 e quando M for B, n será de 0 a 1,5. São exemplos de radicais R: metil, etil, n-butil, isobutil, n-hexil e n-octil. São exemplos de n quando M for alumínio: 1, 1,5, 2 e 3. São exemplos de n quando M for boro: 0, 1 ou 1,5. Os compostos ativadores preferidos incluem cloreto de dietil alumínio, tri-etil alumínio, tri-n-hexil

alumínio, cloreto de dietil alumínio, e tri-n-octil alumínio. Os compostos ativadores particularmente preferidos são: uma mistura sequencial de cloreto de dietil alumínio e tri-n-hexil alumínio; uma mistura sequencial de cloreto de dietil alumínio e tri-etil alumínio; e ou cloreto de dietil alumínio ou tri-n-hexil alumínio.

[0042] Executa-se a ativação parcial do precursor antes da introdução do precursor no reator. O catalisador parcialmente ativado pode funcionar como um catalisador de polimerização mas com produtividade de catalisador inapropriada comercialmente e grandemente reduzida. Requer-se ativação completa no reator de polimerização por co-catalisador adicional para atingir esta atividade completa.

[0043] Num modo preferido (algumas vezes referido como um sistema de redução na linha), se introduz o precursor num tanque de alimentação de pasta semifluida de solvente hidrocarboneto; a pasta semifluida passa então para um misturador estático imediatamente a jusante de um orifício de injeção de ativador onde a pasta semifluida se mistura com o ativador; depois a mistura passa para um segundo misturador estático imediatamente a jusante de um segundo orifício de injeção de ativador onde ela se mistura com o segundo ativador. Os misturadores estáticos podem ser posicionados verticalmente. Uma misturação aceitável pode ser provida misturador estático KENICS™ de 2 pés (32 elementos). Este misturador de baixa energia funciona dividindo constantemente o fluxo e invertendo direções de fluxo num molde circular na direção do fluxo no tubo associado com o misturador. Dependendo do composto ativador usado, algum tempo de reação pode ser requerido para a reação do composto ativador com o

precursor de catalisador. Convenientemente, isto se faz usando uma zona de tempo de permanência, que pode consistir ou de um comprimento adicional de tubo alimentador de pasta semifluida ou um recipiente de acumulação de fluxo essencialmente vedado. Uma zona de tempo de permanência pode ser usada para ambos os compostos ativadores, para apenas um ou para nenhum, dependendo inteiramente da taxa de reação entre o composto ativador e o precursor de catalisador.

[0044] Depois, se introduz toda a mistura no reator, neste caso, no primeiro reator, onde se completa a ativação pelo co-catalisador. Normalmente, se efetua a ativação em temperaturas na faixa de cerca de 10 a cerca de 60°C, preferivelmente de cerca de 30 a cerca de 45°C. A razão molar de cada composto ativador de precursor para doador de elétrons pode estar dentro da faixa de cerca de 0,1:1 a cerca de 0,6:1. Tanto o numerador como o denominador da razão representam, respectivamente, a quantidade total de compostos ativadores de precursor e a quantidade total doadores de elétrons usados no processo.

[0045] A razão molar de ativador para titânio pode estar na faixa de cerca de 0,1:1 a cerca de 8:1 e, preferivelmente, está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 5:1. O hidrocarboneto usado na formação da pasta semifluida pode ser qualquer alifático ou aromático essencialmente livre de ar e umidade que não reaja tanto com a composição de precursor de catalisador como com os compostos ativadores de catalisadores, compostos ativadores de precursor, e com o co-catalisador.

[0046] Na prática, como muitos dos produtos poliméricos finais encontram usos finais em embalagens alimentares, os

hidrocarbonetos aromáticos não devem ser os solventes de pasta semifluida preferidos. Tipicamente, o solvente de pasta semifluida de hidrocarboneto é escolhido dentre "óleos minerais" hidrogenados ou óleos naftênicos de viscosidade relativamente alta para minimizar deposição de sólidos de catalisador em tubos alimentadores e similares, embora, com design de engenharia apropriado, solventes de viscosidades menores tais como isopentano, hexano e heptano podem ser usados como solventes de pasta semifluida. Estes não são particularmente preferidos devido à complexidade adicional introduzida por uso de uma viscosidade menor e pasta semifluida depositada mais facilmente como catalisador. A viscosidade do solvente de pasta semifluida de hidrocarboneto é suficientemente baixa a fim de que a pasta semifluida possa ser bombeada convenientemente através do aparelho de pré-ativação e eventualmente no reator de polimerização. Os solventes preferidos são hidrocarbonetos alifáticos com viscosidade maior que cerca de 50 centipoise (cps), particularmente maior que cerca de 100 cps e menor que cerca de 5.000 cps. Os solventes particularmente preferidos são óleos minerais naftênicos tipificados por materiais tais como a série KAYDOL de óleos minerais de grau alimentar fornecidos por Witco sob a denominação comercial KAYDOL®, HYDROBRITE 380 e HYDROBRITE 550.

[0047] O co-catalisador, geralmente um co-catalisador de hidrocarbil alumínio, pode ser representado pela fórmula R_3Al ou R_2AlX onde cada R é independentemente alquila, cicloalquila, arila, ou hidrogênio; pelo menos um R é hidrocarbila; e dois ou três radicais R podem unir-se para formar uma estrutura heterocíclica. Cada R, que é um radical

hidrocarbila, pode ter de 1 a 20 átomos de carbono, e preferivelmente tem de 1 a 10 átomos de carbono. X é um halogênio, preferivelmente cloro, bromo, ou iodo. Exemplos de compostos de hidrocarbil alumínio são os seguintes: tri-isobutil alumínio, tri-n-hexil alumínio, hidreto de di-isobutil alumínio, hidreto de di-hexil alumínio, di-isobutil-hexil alumínio, isobutil-di-hexil alumínio, trimetil alumínio, trietil alumínio, tri-propil alumínio, tri-isopropil alumínio, tri-n-butil alumínio, tri-octil alumínio, tri-decil alumínio, tri-dodecil alumínio, tri-benzil alumínio, tri-fenil alumínio, tri-naftil alumínio, tri-tolil alumínio, cloreto de di-butil alumínio, cloreto de dietil alumínio, cloreto de di-isobutil alumínio, sesquicloreto de etil alumínio. Introduz-se o co-catalisador numa quantidade suficiente para prover uma razão atômica de Al:Ti adicionada de cerca de 10:1 a cerca de 100:1, e preferivelmente maior que cerca de 20:1 a cerca de 50:1 de Al:Ti. Esta quantidade completará a ativação do precursor.

[0048] Prefere-se não usar um suporte. Entretanto, naqueles casos onde se deseja suportar o precursor, o suporte preferido é sílica. Outros suportes apropriados são óxidos inorgânicos tais como fosfato de alumínio, alumina, misturas de sílica/alumina, sílica modificada com um composto orgânico de alumínio tal como trietil alumínio, e sílica modificada com dietil zinco. Um suporte típico é um material poroso, articulado, sólido essencialmente inerte com relação à polimerização. Ele é usado como um pó seco tendo um tamanho médio de partícula de cerca de 10 a cerca de 250 mícrons e preferivelmente de cerca de 30 a cerca de 100 mícrons; uma área de superfície de pelo menos 200 metros quadrados por

grama e preferivelmente de pelo menos 250 metros quadrados por grama; e um tamanho de poro de pelo menos cerca de 100 angstroms e preferivelmente de pelo menos 200 angstroms. Geralmente, a quantidade usada de suporte é aquela que proverá de cerca de 0,1 a cerca de 1,0 milimol de titânio por grama de suporte e preferivelmente de cerca de 0,4 a cerca de 0,9 milimol de titânio por grama de suporte.

[0049] A impregnação do precursor de catalisador acima mencionado num suporte de sílica pode ser executada misturando o precursor e sílica gel no solvente doador de elétrons ou noutro solvente seguido pro-remoção de solvente sob pressão reduzida. O catalisador sólido resultante é então convertido pasta semifluida fluente líquida com um hidrocarboneto alifático tal como descrito acima de modo a ser capaz de bombear como um líquido no processo. Os precursores de catalisadores tais como aqueles descritos na patente U.S. nº 5.290.745 e no pedido de patente européia 771 820 são particularmente úteis no processo da invenção objeto quando colocados numa pasta semifluida no estado não ativado.

[0050] Tal como mencionado, ativa-se parcialmente o precursor antes da polimerização. Preferivelmente, adiciona-se o co-catalisador separadamente puro ou como uma solução num solvente inerte, tal como isopentano, no reator de polimerização simultaneamente com o início do fluxo de etileno.

[0051] Numa incorporação separada, usa-se um segundo tipo de catalisador baseado em cromo numa configuração de reator único, embora não se limite a reator único e pode ser usado em dois ou mais reatores em série.

[0052] Resinas de polietileno polimerizadas a partir

destes catalisadores baseados em cromo e métodos para produzi-los, são geralmente conhecidos na técnica. Estes incluem processos de polimerização em fase de pasta semifluida, fase solução e fase gasosa. São de interesse particular para a invenção presente as resinas produzidas no processo em fase gasosa, aquelas produzidas usando catalisador de cromo, e em particular, catalisador de titanato de cromo.

[0053] Os catalisadores úteis típicos consistem de composto de cromo (VI) (tipicamente como óxido) suportado num suporte de óxido refratário de elevada área superficial. Geralmente o suporte é uma sílica micro-esférica amorfa, sílica alumina, sílica titânia ou fosfato de alumínio. Prepara-se o catalisador ativando o suporte contendo cromo em temperaturas de 400-1000°C, numa atmosfera seca contendo oxigênio. Materiais modificadores tais como titânio e fluoreto são geralmente adicionados antes da ativação.

[0054] Geralmente, preparam-se is catalisadores usando sílica obtenível comercialmente na qual se adicionou uma fonte de cromo. O substrato de sílica pode ser tratado com um éster de titânio (usam-se, tipicamente, tetra-isopropilato de titânio ou tetra-etóxido de titânio) ou após o composto de Cr depositar-se ou antes desta deposição. Geralmente, seca-se previamente o suporte a cerca de 150-200°C para remover água fisicamente adsorvida. O titanato pode ser adicionado como uma solução a uma pasta semifluida da sílica em solvente isopentano ou diretamente num leito fluidizado de suporte. Se adicionado na forma de pasta semifluida, seca-se a pasta semifluida. Geralmente, o composto de Cr que é conversível a Cr^{+6} já terá sido adicionado ao suporte. Depois se converte o

suporte em catalisador ativo por calcinação em ar em temperaturas de até 1000°C.

[0055] Durante a ativação, o titânio é convertido em algum tipo de óxido superficial. O composto de cromo (geralmente acetato de cromo (III)) é convertido num óxido de Cr^{+6} de alguma espécie. Agentes de fluoração também podem ser adicionados durante o processo de ativação para colapsar seletivamente alguns poros no suporte, modificando a resposta de peso molecular do catalisador. O catalisador ativado também pode ser tratado com agentes redutores antes de usá-lo, tal como monóxido de carbono num leito fluidizado, ou outros agentes redutores, tais como alquila de alumínio ou alquila de boro, alquilas de lítio e similares.

[0056] Catalisadores deste tipo estão descritos em numerosas patentes, tais como WO 2004 4094489, EP 0640625, US 4.100.105, e nas referências aqui citadas. Cada uma destas referências aqui se incorpora em sua totalidade por referência. Por exemplo, um catalisador útil é um catalisador de titânio suportado em cromo (ou catalisador de óxido de cromo com titânio) que tem forma substancialmente não esférica ou irregular, e tem uma ampla distribuição de tamanho de partícula, com pelo menos 70% de seu volume de poro variando em poros de diâmetro entre cerca de 200 a 500 Angstroms. Tal complexo suportado pode ser ativado aquecendo na presença de oxigênio, numa temperatura de cerca de 850°C até a temperatura de sinterização do complexo suportado. Catalisadores tais como aqueles descritos em US 6.022.933, contendo também um componente de Cr^{+6}, também são úteis na invenção. Esta referência também se incorpora aqui, em sua totalidade, por referência.

Descrição de catalisador específico para a composição de mistura

[0057] Para preparar os componentes de mistura, prepara-se um precursor de catalisador de tricloreto de titânio produzindo, primeiramente, uma solução de cloreto de magnésio e tricloreto de titânio em tetraidrofurano. Mantém-se sempre uma atmosfera de nitrogênio (menos que 5 ppm de H_2O).

[0058] Adiciona-se, no recipiente, tetraidrofurano (THF) contendo menos que 200 ppm de H_2O. Analisa-se o nível de umidade e adiciona-se uma quantidade suficiente de trietil alumínio para reagir com a água. Aquece-se o THF a uma temperatura de 50°C, adicionam-se tetracloreto de titânio e magnésio metálico granulado. Adiciona-se tetracloreto de titânio para produzir uma solução com um conteúdo de Ti de 0,09-0,10 milimol/grama de solução. Adiciona-se magnésio metálico numa razão molar de 0,5/1 para o tetracloreto de titânio. Adiciona-se o tetracloreto de titânio durante um período de cerca de meia hora.

[0059] Agita-se continuamente a mistura. Mantém-se a temperatura em cerca de 70°C aquecendo por aproximadamente outras quatro horas. No final deste tempo, adiciona-se dicloreto de magnésio essencialmente anidro tal que a solução terá um conteúdo de Mg de 0,45 a 0,60 milimol/grama de solução. O aquecimento com agitação continua a 70°C por outras oito horas. Depois, filtra-se a mistura (solução) através de filtro de 100 mícrons para remover dicloreto de magnésio que não se dissolveu e magnésio que não reagiu.

[0060] Adiciona-se, na mistura preparada acima, uma sílica vaporizada nominalmente hidrofóbica tendo um tamanho de partícula na faixa de 0,1 a 1 mícron durante um período de

cerca de duas horas. Agita-se a mistura por meio de um agitador de turbina durante este tempo e por várias horas depois deste para dispersar totalmente a sílica na solução. A solução pode ser resfriada a aproximadamente 35gx antes da adição da sílica vaporizada. Usa-se Cab-O-Sil TS 610, como a sílica vaporizada. Adiciona-se sílica vaporizada suficiente pra prover um conteúdo total de Cab-O-Sil de cerca de 6% em peso.

[0061] A pasta semifluida resultante é seca por aspersão usando um secador de aspersão de ciclo fechado equipado com um pulverizador rotatório. A velocidade do pulverizador rotatório é ajustada para dar partículas de catalisador com o D_{50} desejado. A temperatura de entrada de gás de secagem é ajustada para obter o conteúdo de tetraidrofurano desejado final do precursor de catalisador. Temperaturas de entrada típicas variam de 120-165°C. A porção de purificador do secador por aspersão é mantida numa temperatura de 0 a -10°C para recuperar solvente evaporado.

[0062] O precursor de catalisador seco por aspersão contém 2 a 5 por cento em peso de Ti,5,5 a 7 por cento em peso de Mg, e 22 a 30 por cento em peso de THF. As partículas discretas de precursor de catalisador são misturadas com óleo mineral numa atmosfera de nitrogênio num recipiente equipado com um agitador de turbina para formar um pasta semifluida contendo aproximadamente 28 por cento em peso do precursor de catalisador sólido.

[0063] Para ativar parcialmente a pasta semifluida de catalisador, adiciona-se uma solução a 50 por cento em peso de tri-n-hexilalumínio (TnHAl) em óleo mineral quando a pasta semifluida estiver sendo bombeada para o reator. Esta mistura

é mantida num recipiente de tempo de permanência por aproximadamente 1-4 horas, dependendo da taxa de alimentação absoluta do catalisador. Emprega-se a solução de TnHAl numa quantidade suficiente para prover a razão molar desejada de TnHAl por mol de THF no catalisador.

[0064] Subsequentemente, adiciona-se uma solução a 30 por cento em peso de cloreto de dietilalumínio (DEAC) em óleo mineral e a mistura é mantida em outro recipiente de tempo de permanência por aproximadamente 1-4 horas, dependendo novamente da taxa de alimentação absoluta do catalisador. Emprega-se o DEAC numa quantidade suficiente para prover a razão molar desejada de DEAC por mol de THF no catalisador. Então, o catalisador parcialmente ativado deixa o segundo recipiente de tempo de permanência e vai diretamente para o reator de polimerização onde ele é completamente ativado com a quantidade final de co-catalisador.

[0065] Como notado, o precursor é parcialmente ativado antes da polimerização. A ativação é completada no reator via o co-catalisador. Preferivelmente, o co-catalisador é adicionado separadamente adicionado puro ou como uma solução num solvente inerte, tal como isopentano, no reator de polimerização no mesmo tempo em que se inicia o fluxo de etileno.

[0066] Todo o sistema catalisador, o qual inclui o precursor parcialmente ativado e o co-catalisador, é adicionado no primeiro reator. O sistema catalisador, isto é, o precursor parcialmente ativado e o co-catalisador, são misturados com o copolímero ou homopolímero produzido no primeiro reator, e a mistura é transferida para o segundo reator. Visto que o sistema catalisador está envolvido,

somente o co-catalisador, se desejado, é adicionado no segundo reator a partir de uma fonte externa.

[0067] Executa-se a polimerização em cada reator na fase gasosa usando um processo de leito fluidizado contínuo, mas também pode ser executada em solução ou em pasta semifluida. Por exemplo, as patentes U.S. n°s 5.844.045, 5.869.575, e 6.448.341, inter alia, descrevem interpolimerizações em solução de etileno e alfa-olefinas de C_3-C_{20} usando um catalisador homogêneo em pelo menos um reator e um catalisador heterogêneo em pelo menos um outro reator. As patentes U.S. n°s 6.566.446 (Parikh et al.) e 6.538.070 (Cardwell et al.) divulgam interpolimerizações de etileno usando um catalisador homogêneo em dois reatores diferentes, onde as condições de polimerização variam a fim de afetar a reatividade dos catalisadores. Em todos estes casos, os reatores podem ser operados sequencialmente ou em paralelo. Todas estas patentes são totalmente incorporadas aqui por referência.

[0068] As composições também podem ser produzidas fracionando um polímero de etileno/alfa-olefina heterogêneo em frações poliméricas específicas com cada fração tendo uma distribuição de composição (isto é, ramificação) estreita, selecionado a fração possuindo as propriedades específicas, e misturando a fração selecionada nas quantidades apropriadas com outro polímero de etileno. Obviamente, este método não é tão econômico quanto a interpolimerização no sítio das patentes U.S. n°s 5.844.045, 5.869.575 e 6.448.341, mas pode ser usado para obter as composições da invenção. Todas estas patentes se incorporam totalmente aqui por referência.

[0069] Várias outras patentes também divulgam técnica de

polimerização, incluindo USP 4.076.698 (Andersen et al.), USP 5.977.251 (Kao et al.) e WO 97/36942 (Kao et al.), cujas divulgações se incorporam totalmente aqui por referência.

[0070] As composições divulgadas aqui também podem ser formadas por qualquer método conveniente, incluindo misturação seca dos componentes individuais e subsequentemente misturação fundida ou por misturação pré-fundida numa extrusora separada (por exemplo, um misturador Banbury, um misturador Haake, um misturador interno Brabender, ou uma extrusora de duas hélices em co-rotação ou em contra-rotação).

[0071] Usualmente, prepara-se um copolímero de densidade relativamente baixa no primeiro reator. Preferivelmente, transfere-se a mistura de polímero e de um catalisador ativo do primeiro reator para o segundo reator via um dispositivo de interligação usando nitrogênio ou gás de reciclagem de segundo reator como um meio de transferência. Prepara-se um copolímero de densidade relativamente alta no segundo reator. Alternativamente, o copolímero de alta densidade pode ser preparado no primeiro reator e o copolímero de baixa densidade pode ser preparado no segundo reator.

[0072] As composições têm uma distribuição de peso molecular ampla as quais, como notado, podem ser caracterizadas como bimodais. A distribuição de peso molecular ampla reflete-se numa razão Mw/Mn de cerca de 3 a cerca de 10, preferivelmente de cerca de 3 a cerca de 8. Mw é o peso molecular médio ponderal; Mn é o peso molecular médio numérico; e a razão Mw/Mn pode ser referida como o índice de polidispersão, que é uma medida da largura da distribuição de peso molecular.

Descrição da reação de polimerização para a composição de mistura

[0073] A razão ponderal de copolímero preparado no reator de baixa densidade para copolímero preparado no reator de alta densidade pode estar na faixa de cerca de 10:90 a cerca de 90:10, e, preferivelmente, está na faixa de cerca de 20:80 a cerca de 80:20, muitíssimo preferivelmente na faixa de cerca de 20-30:80-70. esta também é conhecida como a divisão. Sistema catalisador baseado em metal de transição incluindo o co-catalisador, etileno, alfa-olefina, e, opcionalmente, hidrogênio são alimentados continuamente no primeiro reator; a mistura polímero/catalisador ativo é transferida continuamente do primeiro reator para o segundo reator; etileno e, opcionalmente, alfa-olefina e hidrogênio, e co-catalisador são continuamente alimentados no segundo reator. O produto final é removido continuamente do segundo reator. Um modo preferido é tirar quantidades de mistura-padrão de produto do primeiro reator, e transferir estas para o segundo reator usando a pressão diferencial gerada pelo sistema de compressão de gás de reciclo. Um sistema semelhante àquele descrito na patente U.S. n° 4.621.952 é particularmente útil.

[0074] A pressão é aproximadamente a mesma em ambos os reatores. Dependendo do método específico usado para transferir a mistura de polímero e catalisador contido do primeiro reator para o segundo reator, a pressão do segundo reator pode ser ou maior que ou um pouco menor que aquela do primeiro. Se a pressão do segundo reator for menor, este diferencial de pressão poderá ser usado para facilitar a transferência da mistura polímero/catalisador do Reator 1 para o Reator 2. Se a pressão do segundo reator for maior, a

pressão diferencial através do compressor de gás de ciclo pode ser usada como a força motriz para mover o polímero.

[0075] A pressão, isto é, a pressão total no reator, pode estar na faixa de cerca de 200 a cerca de 500 psig (manômetro de libras por polegada quadrada) e, preferivelmente, está na faixa de cerca de 280 a cerca de 450 psig. A pressão parcial de etileno no primeiro reator pode estar na faixa de cerca de 10 a cerca de 150 psig, e, preferivelmente, está na faixa de cerca de 20 a cerca de 80 psig. A pressão parcial de etileno no segundo reator é ajustada de acordo com a quantidade de polímero que se deseja produzir neste reator para atingir a divisão acima mencionada. Nota-se que o aumento da pressão parcial de etileno no primeiro reator conduz a um aumento na pressão de etileno no segundo reator. Provê-se o balanço da pressão total por alfa-olefina outra que não etileno e um gás inerte tal como nitrogênio. Outros hidrocarbonetos inertes, tal como um agente condensador induzido, por exemplo, isopentano, hexano contribuem também para a pressão global no reator de acordo com sua pressão de vapor na temperatura e na pressão experimentadas no reator.

Um reator de leito fluidizado típico pode ser descrito como se segue.

[0076] Usualmente, o leito é constituído de resina granular que será produzida no reator. Assim, durante o curso da polimerização, o leito compreende partículas poliméricas formada, partículas poliméricas crescendo, e partículas de catalisador fluidizadas por polimerização e componentes gasosos modificadores introduzidas numa taxa de fluxo ou velocidade suficiente para fazer com que as partículas se separem e ajam como um fluido. O gás fluidizante é

constituído da carga inicial, carga de composição, e gás de ciclo (ou de reciclo), isto é comonômeros e, se desejado, modificadores e/ou um gás transportador inerte.

[0077] As partes essenciais do sistema reagente são: o recipiente, o leito, a placa de distribuição de gás, tubulação de entrada e de saída, um compressor, resfriador de gás de ciclo, e um sistema de descarga de produto. No recipiente, acima do leito, há uma zona de redução de velocidade, e, no leito, uma zona reagente. Ambas estão acima da placa de distribuição de gás.

[0078] Um reator de leito fluidizado típico está descrito ainda na patente U.S. nº 4.482.687. As correntes de alimentação gasosa de etileno, de outras alfa-olefinas gasosas, e de hidrogênio, quando usadas, preferivelmente são alimentada pela linha de reciclo de reator assim como alfa-olefinas líquidas e a solução de co-catalisador. Opcionalmente, o co-catalisador líquido pode ser alimentado diretamente no leito fluidizado. O precursor de catalisador parcialmente ativado, preferivelmente, é injetado no leito fluidizado como um sólido ou como uma pasta semifluida em óleo mineral. A ativação se completa nos reatores pelo co-catalisador. A composição de produto pode variar mudando as razões molares dos comonômeros introduzidos no leito fluidizado. O produto é descarregado continuamente do reator em forma particulada ou granular quando o nível de leito compõe com polimerização. Controla-se a taxa de produção ajustando a taxa de alimentação de catalisador e/ou as pressões parciais de etileno em ambos os reatores. Esta patente se incorpora por referência em sua totalidade.

[0079] A razão molar de hidrogênio:etileno, pode ser

ajustada para controlar pesos moleculares médios. As alfa-olefinas (outras que não etileno) podem estar presentes numa quantidade total de até 15 por cento em peso do copolímero e, se usadas, preferivelmente são incluídas no copolímero numa quantidade total de cerca de 1 a cerca de 10 por cento em peso baseado no peso do copolímero.

[0080] O tempo de permanência da mistura de reagentes, incluindo reagentes líquidos e gasosos, catalisador, e resina em cada leito fluidizado, pode estar na faixa de cerca de 1 a cerca de 12 horas e, preferivelmente, está na faixa de cerca de 2 a cerca de 5 horas.

[0081] Os reatores podem ser operados no modo de condensação, se desejado. O modo de condensação está descrito nas patentes U.S. n°s 4.543.399, 4.588.790, e 5.352.749. Todas estas patentes se incorporam por referência em sua totalidade.

[0082] A mistura pode ser produzida a partir de material confeccionado em dois reatores independentes (cada um deles usando o mesmo catalisador ou catalisadores diferentes) com misturação pós-reação ou num reator com dois catalisadores compatíveis que produzam os componentes requeridos num só conjunto de condições. Para o segundo caso os catalisadores podem ser alimentados separadamente ou conjuntamente.

[0083] Tal como notado acima, os materiais gasosos usados no processo podem ser introduzidos nos reatores via um gás de reciclo. O gás de reciclo é definido como uma mistura de gases incluindo etileno per se ou etileno e uma ou mais alfa-olefinas, preferivelmente uma ou duas alfa-olefinas, como comonômeros e, opcionalmente, um ou mais gases inertes tal como nitrogênio (para obter a pressão de reator desejada),

hidrocarbonetos inertes, e hidrogênio. As alfa-olefinas podem ser, por exemplo, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Usualmente, as alfa-olefinas não têm mais que 12 átomos de carbono, e preferivelmente, de 3 a 8 átomos de carbono. O gás de reciclo podem ser referido também como o gás de entrada ou gás de ciclo.

[0084] Tal como notado, o precursor é ativado parcialmente antes da polimerização. A ativação se completa no reator via o co-catalisador. Preferivelmente, o co-catalisador é adicionado separadamente, no reator de polimerização, ou puro ou como uma solução num solvente inerte, tal como isopentano, ao mesmo tempo em que se inicia o fluxo de etileno.

[0085] Executa-se a polimerização em fase gasosa usando um processo de leito fluidizado contínuo. O índice de fusão (I_2) é determinado por ASTM D-1238 modificado por Dow, medido a 190°C e 2,16 quilogramas e relatado como gramas por 10 minutos ou decigramas por minuto. O índice de fluxo ($I_{21,6}$) é determinado por ASTM D-1238 modificado por Dow, medido a 190°C e peso de 21,6 quilogramas e relatado como gramas por 10 minutos ou decigramas por minuto. A razão de fluxo de massa fundida é a razão de índice de fluxo para índice de fusão ($I_{21,6}/I_2$). O produto, quando removido do reator, pode ter um índice de fusão na afixa de cerca de 0,02 a cerca de 300 gramas por 10 minutos, e preferivelmente tem um índice de fusão na faixa de cerca de >0,04 a cerca de 50 gramas por 10 minutos. A razão de fluxo de massa fundida está na faixa de cerca de 20 a cerca de 50, e preferivelmente está na faixa de cerca de 20 a cerca de 35. Normalmente, a densidade do polímero é de pelo menos 0,900 g/cm^3, e preferivelmente está na faixa de 0,935-0,955 g/cm^3 e muitíssimo preferivelmente na

faixa de densidade de 0,940-0,950 g/cm^3.

Determinação de distribuição de peso molecular

[0086] As distribuições de pesos moleculares de polímeros de etileno são determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) numa unidade cromatográfica de alta temperatura Waters 150C equipada com um refratômetro diferencial e três colunas de porosidade mista. As colunas são fornecidas por Polymer Laboratories e, comumente são acondicionadas com tamanhos de poros de 10^3, 10^4, 10^5 e 10^6 Å. O solvente é o 1,2,4-triclorobenzeno, a partir do qual se preparam soluções a 0,3 por cento em peso das amostras para injeção. A taxa de fluxo é de cerca de 1,0 mililitro/minuto, a temperatura operacional de unidade é de cerca de 140°C e o volume de injeção é de cerca de 100 microlitros.

[0087] A determinação de peso molecular com respeito à cadeia principal de polímero é deduzida usando padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita (de Polymer Laboratories) juntamente com seus volumes de eluição. Os pesos moleculares de polietileno equivalentes são determinados usando coeficientes de Mark-Houwink apropriados para polietileno e poliestireno (tal como descrito por Williams e Ward em "Journal of Polymer Science", Polymer Letters, volume 6, página 621, 1968) para derivar a seguinte equação:

$$M_{polietileno} = a * (M_{poliestireno})^b$$

[0088] Nesta equação, a = 0,4316 e b = 1,0. O peso molecular médio ponderal, Mw, é calculado da maneira usual de acordo com a seguinte fórmula: $M_j = (\Sigma\ w_i(M_i^j))^j$; onde w_i é a fração ponderal das moléculas com peso molecular M_i eluindo da coluna de GPC em fração i e j = 1 quando calculando Mw e j

= -1 quando calculando Mn. A nova composição tem Mw/Mn menor ou igual a 3,3, preferivelmente menor ou igual a 3, e especialmente na faixa de cerca de 2,4 a cerca de 3.

[0089] No reator para a composição de mistura:

[0090] A razão molar de alfa-olefina (se usada) para etileno pode estar na faixa de cerca de 0,01:1 a cerca de 0,8:1, e preferivelmente, está na faixa de cerca de 0,005:1 a cerca de 0,25:1. A razão molar de hidrogênio (se usado) para etileno pode estar na faixa de cerca de 0,001:1 a cerca de 2:1, e preferivelmente, está na faixa de cerca de 0,05:1 a cerca de 0,3:1. A temperatura operacional pode estar na faixa de cerca de 60 a 120°C, e preferivelmente, está na faixa de cerca de 80 a 110°C. Note que estas razões incluem somente produtos de hexeno e não cobrem um sistema catalisador dual que requererá modificação dos tipos de catalisadores e uma estimativa das condições para os tipos de catalisadores.

[0091] A pressão, isto é, a pressão total no reator, pode estar na faixa de cerca de 200 a cerca de 500 psig (manômetro de libras por polegada quadrada) e, preferivelmente, está na faixa de cerca de 280 a cerca de 450 psig. A pressão parcial de etileno pode estar na faixa de cerca de 10 a cerca de 200 psig, e, preferivelmente, está na faixa de cerca de 60 a cerca de 170 psig. Provê-se o balanço da pressão total por alfa-olefina (se usada) e um gás inerte tal como nitrogênio. Outros hidrocarbonetos inertes, tal como um agente condensador induzido, por exemplo, isopentano, hexano contribuem também para a pressão global no reator de acordo com sua pressão de vapor na temperatura e na pressão experimentadas no reator.

[0092] Um reator de leito fluidizado típico pode ser

descrito como se segue.

[0093] Usualmente, o leito é constituído de resina granular que será produzida no reator. Assim, durante o curso da polimerização, o leito compreende partículas poliméricas formada, partículas poliméricas crescendo, e partículas de catalisador fluidizadas por polimerização e componentes gasosos modificadores introduzidas numa taxa de fluxo ou velocidade suficiente para fazer com que as partículas se separem e ajam como um fluido. O gás fluidizante é constituído da carga inicial, carga de composição, e gás de ciclo (ou de reciclo), isto é comonômeros e, se desejado, modificadores e/ou um gás transportador inerte.

[0094] As partes essenciais do sistema reagente são: o recipiente, o leito, a placa de distribuição de gás, tubulação de entrada e de saída, um compressor, resfriador de gás de ciclo, e um sistema de descarga de produto. No recipiente, acima do leito, há uma zona de redução de velocidade, e, no leito, uma zona reagente. Ambas estão acima da placa de distribuição de gás.

[0095] Um reator de leito fluidizado típico está descrito ainda na patente U.S. nº 4.482.687, que se incorpora por referência em sua totalidade.

[0096] As correntes de alimentação gasosa de etileno, de outras alfa-olefinas gasosas (se usadas), e de hidrogênio (se usado), preferivelmente são alimentadas pela linha de reciclo de reator assim como alfa-olefinas líquidas (se usadas). Os precursores de catalisadores ativados são preferivelmente injetados no leito fluidizado como um sólido ou como uma pasta semifluida em óleo mineral. A composição de produto pode variar mudando as razões molares dos comonômeros e de

hidrogênio introduzidos no leito fluidizado assim como a razão dos diferentes catalisadores usados num único reator. O produto é descarregado continuamente do reator em forma particulada ou granular quando o nível de leito compõe com polimerização. Controla-se a taxa de produção ajustando a taxa de alimentação de catalisador e/ou as pressões parciais de etileno.

[0097] A razão molar de hidrogênio:etileno, pode ser ajustada para controlar pesos moleculares médios. A razão molar de alfa-olefina:etileno pode ser ajustada para controlar a densidade de resina.

[0098] As alfa-olefinas (outras que não etileno) podem estar presentes numa quantidade total de até 15 por cento em peso do copolímero e, se usadas, preferivelmente são incluídas no copolímero numa quantidade total de cerca de 1 a cerca de 12 por cento em peso baseado no peso do copolímero.

[0099] O tempo de permanência da mistura de reagentes, incluindo reagentes líquidos e gasosos, catalisador, e resina em cada leito fluidizado, pode estar na faixa de cerca de 1 a cerca de 12 horas e, preferivelmente, está na faixa de cerca de 1,5 a cerca de 5 horas.

[00100] O reator pode ser operado no modo de condensação, se desejado. O modo de condensação está descrito nas patentes U.S. n°s 4.543.399, 4.588.790, e 5.352.749.

[00101] A resina pode ser extrudada numa extrusora convencional adaptada para aquele propósito. Extrusoras e processo para extrusão estão descritos nas patentes U.S. n°s 4.814.135, 4.857.600, 5.076.988, e 5.153.382. Todas estas patentes se incorporam por referência em sua totalidade.

[00102] Condições de reator para os componentes de mistura

Produto	Resina B	Resina A
Temperatura de reator, °C	88	102
Pressão de reator, psig	315	320
C2PP, psig	100	155
H_2/C_2 (razão de fluxo molar)	0,140	0,220
C_6/C_2 (razão de fluxo molar)	0,150	0,013
Al/Ti razão molar	40	50
I_2, g/10 min	1,0	4,4
Densidade, g/cm^3	0,918	0,952

[00103] Fechamentos compreendendo as composições da invenção podem ser produzidos, por exemplo, de acordo com os ensinamentos das patentes U.S. n°s 6.139.931 (Finkelstein et al.), 5.598.940 (Finkelstein et al.), 6.382.445 (McCandless), 5.000.992 (Kelch), 4.744.478 (Hahn), 4.807.772 (Schloss) e 4.846.362 (Schloss). Todas estas patentes se incorporam aqui por referência em sua totalidade.

[00104] Revestimentos internos, se usados de acordo com a invenção, podem ser produzidos de acordo com as patentes U.S. n°s 4.984.703 (Burzynski et al.), 5.137.164 (Bayer) e 4.872.573 (Johnson et al.). Todas estas patentes se incorporam aqui por referência em sua totalidade.

[00105] Com respeito às concentrações relativas dos componentes de mistura, numa incorporação, a mistura pode compreender (A) de cerca de 10 a cerca de 90 por cento em peso de um polímero de etileno tendo uma densidade na faixa de cerca de 0,947 a cerca de 962 g/cm^3, um índice de fusão de cerca de 1 a cerca de 10 g/10 minutos, preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 8 g/10 min, mais preferivelmente de cerca de 3 a cerca de 7 g/10 min., (B) de cerca de 90 a cerca de 10 por cento em peso de um polímero de etileno tendo uma densidade na faixa de cerca de 0,912 a cerca de 0,932 g/cm^3, um índice de fusão de cerca de 0,25 a cerca de 6 g/10 minutos, preferivelmente de cerca de 0,5 a cerca de 4 g/10

min, mais preferivelmente de cerca de 0,75 a cerca de 3 g/10 min., e (C) de 0 a 6 por cento em peso de aditivos selecionados do grupo consistindo de intensificadores de cor, lubrificantes, cargas, pigmentos, antioxidantes, e auxiliares de processamento, uma faixa preferida de cerca de 0,01 a 3 por cento em peso e muitíssimo preferivelmente variando de 0,015 a 0,5 por cento em peso, onde a diferença de densidades dos componentes (A) e (B) ($\Delta D = D_{(A)} - D_{(B)}$) é maior ou igual a 0,03 g/cm^3.

[00106] Faixas intermediárias, isto é, onde o componente A é de cerca de 40 a 85 por cento em peso e o componente B é de cerca de 15 a 60 por cento em peso, ou onde o componente A é de cerca de 65 a 80 por cento em peso e o componente B é de cerca de 20 a 35 por cento em peso, são expressamente parte da especificação. Aqueles com treino habitual na técnica compreenderão que as porcentagens relativas de A e B podem ser alteradas quando necessário.

[00107] Descrição de catalisador específico e condições de polimerização para a composição de resina de componente único

[00108] Produz-se uma resina unimodal isolada da seguinte maneira: num processo em fase gasosa para a manufatura de polímeros contatar comonômeros de etileno e 1-hexeno num reator de leito fluidizado com um sistema catalisador compreendendo um complexo de cromo-titânio ou de cromo cataliticamente ativo suportado em material de óxido refratário em que pelo menos setenta por cento (70%) do volume de poro total de tal material varia em poros de diâmetro entre cerca de 200 a 500 angstroms, em que o complexo suportado foi ativado por aquecimento na presença de oxigênio numa temperatura variando de cerca de 600°C até a

temperatura de sinterização do complexo suportado.

[00109] Oxigênio re-adicionado ao reator de polimerização pode ser usado numa razão de fluxo molar O_2/C_2 de até 250 ppbm para aumentar o MI e a densidade de resina, o requer então aumento de incorporação de monômero para produzir a densidade equivalente. A patente U.S. nº 6.022.033 descreve este processo em detalhes, e aqui se incorpora por referência em sua totalidade. Tipicamente, as propriedades de resina estão na faixa de MI de 0,3-1,2 (ASTM D-1238, Condição E, modificado por Dow) e na faixa de densidade de 0,935-0,955 g/cm^3 (ASTM D-1505). Podem ser usados 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, ou outros comonômeros de alfa-olefinas. No exemplo selecionou-se para avaliação um copolímero de etileno/1-hexeno de MI 0,8 e densidade 0,945 g/cm^3. Quando testado na aplicação de fechamento de garrafa de refrigerante gasoso todas as propriedades requeridas foram cumpridas após a adição de 200 ppmw de CARBOWAX™ 400, que melhora a cor em níveis aceitáveis. Opcionalmente, 1000 ppmw de HPN™ 68 podem ser adicionados na amostra de resina como um nucleante. Foram adicionados antioxidantes típicos para processabilidade e estabilidade de longo prazo.

[00110] Podem ser usados aditivos juntamente com as resinas poliméricas aqui divulgadas. Os aditivos podem ser usados para melhorar as várias propriedades (ESCR, cor, sabor, etc.). Por exemplo, no caso onde polietileno (por exemplo, copolímero de etileno/1-hexeno) é produzido com catalisador de cromo, ele exibe resistência à fissuração mecanoquímica ambiental (ESCR) e propriedades de cor melhores quando um composto de dialquil zinco, tal como dietil zinco é adicionado durante a polimerização preferivelmente numa razão

molar de Zn:Cr de 10:1 a 80:1, mais preferivelmente de 50:1 a 70:1.

[00111] Condições de reator para o produto catalisado por Cr de componente único

Condições de reator:

		Unidade
Razão de fluxo molar de O_2/C_2	280	ppbm
Temperatura de controle de leito fluidizado	103,7	°C
Razão de concentração molar de C_6/C_2	0,0040	mol/mol
Razão de fluxo molar de C_6/C_2	0,020	mol/mol
Velocidade de gás superficial	2,53	pés/s
Concentração molar de isopentano	2,7	% em mol
Produtividade de catalisador	3,800	libra/libra
Densidade aparente fluidizada superior (FDB)	15,5	libra/pé^3
Densidade aparente fluidizada inferior (FDB)	17,7	libra/pé^3
Peso de leito fluidizado	132,2	Mpph
Taxa de produção	64,8	Mpph

Propriedade	Média	Unidade
Índice de fusão, ASTM D-1238 cond.E modificado por Dow	0,86	dg/min
Índice de fusão, ASTM D-1238 cond.F modificado por Dow	59,6	dg/min
Razão de fluxo de fusão, (I_{21}/I_2)	68,7	NA
Densidade, ASTM D-792	0,9453	g/cm^3
Tamanho médio de partícula, ASTM D-1921	0,021	Polegadas

[00112] O sistema catalisador baseado em metal de transição, incluindo o precursor ativado e etileno, e opcionalmente os comonômeros de alfa-olefinas e hidrogênio, são alimentados continuamente no reator. A resina de polietileno produzida é removida de modo semicontínuo do reator.

Aditivos:

[00113] A formulação de aditivo antioxidante para a mistura inclui, mas não se limita a: 390 ppm de fosfito de tris-nonil-fenila (conhecido como WESTON™ 399), 750 ppm de estearato de zinco, 510 ppm de 3,5-di-butil-4-hidroxi-hidrocinamato de octadecila e 210 ppm de óxido de zinco.

[00114] Há muitos outros pacotes de estabilização conhecidos daqueles treinados na técnica que executam estabilização de polímero apropriada para esta aplicação.

[00115] Um aditivo de processamento de fluoro-elastômero, tal como DYNAMAR™ FX-5911 em níveis de até cerca de 500 ppmw, pode ser empregado para reduzir as imperfeições superficiais e fratura por fusão durante extrusão e moldagem por compressão.

Pacote aditivo para o produto catalisado por cromo de um só componente

[00116] Quatro formulações de aditivo antioxidante possíveis para a mistura incluem, mas não se limitam a:

[00117] Formulação 1: 350 ppm de IRGANOX™ 3114 (I-3114) e 200 ppm de CARBOWAX™ 400 (C-400).

[00118] Formulação 2: 350 ppm de IRGANOX™ 1010 (I-1010) e 200 ppm de CARBOWAX™ 400 (C-400).

[00119] Formulação 3: 350 ppm de IRGANOX™ 3114, 400 ppm de IRGAFOS™ 168 (I-168) e 200 ppm de CARBOWAX™ 400.

[00120] Formulação 4: 350 ppm de IRGANOX™ 1010, 400 ppm de IRGAFOS™ 168 e 200 ppm de CARBOWAX™ 400.

[00121] Com respeito aos aditivos, aqueles com treino habitual na técnica, compreenderão que podem ser usados um ou mais aditivos combinados. Em incorporações selecionadas, um ou mais aditivos podem constituir de cerca de 0,01 cd 6 por

cento em peso da composição. Em outras incorporações, os aditivos podem estar presentes numa quantidade de cerca de 0,01 a cerca de 3 por cento em peso. Já em outras incorporações, os aditivos podem estar presentes numa quantidade de cerca de 0,015 a cerca de 0,5 por cento em peso. Entretanto, podem ser usadas outras quantidades de aditivos de acordo com incorporações da invenção presente, desde que se mantenha o desempenho desejado.

[00122] Com respeito ao processamento, aqueles com treino habitual na técnica, compreenderão que podem se formar géis poliméricos em determinadas condições de processamento. Isto pode tornar difícil o processamento de polímeros de altos pesos moleculares. Uma solução é fundir a composição (que pode ser a mistura descrita acima); e antes da extrusão ou pelotização, passar a mistura fundida através de uma ou mais peneiras ativas, no caso de duas ou mais peneiras ativas, colocadas em série. Numa incorporação, podem ser usadas peneiras grossas (isto é, 20 a 40 mesh). Em incorporações alternativas, podem ser usadas peneiras finas (250 a 325 mesh). Já em outras incorporações, podem ser usadas combinações de peneiras grossas e finas. Este processo pode ser melhorado através do uso de modelo dinâmico fluido (CFD) computacional. O CFD pode ser usado para projetar peneiras tais que a probabilidade de uma gotícula de gel polimérico imprensar um fio metálico de uma peneira grossa, possa fazer com que a gotícula se divida. Aqueles com treino habitual na técnica reconhecerão outros filtros que podem ser usados, por exemplo, pano filtrante de "abertura zero" comumente obtenível (isto é, tecedura holandesa lisa, tecedura holandesa de sarja, etc.).

Métodos de teste

[00123] NMR de ^{13}C

[00124] Mede-se a distribuição de ramificação de cadeia curta e o conteúdo de comonômero usando NMR de ^{13}C, tal como discutido em Randall, Rev. Macromol. Chem. Chys., C29 (2&3), páginas 285-297, e em US 5.292.845, cujas divulgações aqui se incorporam por referência. As amostras foram preparadas adicionando aproximadamente 3 g de uma mistura 50/50 de tetra-cloro-etano-d2/orto-diclorobenzeno que está 0,025 M em acetil-acetonato de cromo (agente de relaxação) a 0,4 g de amostra num tubo de NMR de 10 mm. As amostras foram dissolvidas e homogeneizadas aquecendo o tubo e seus conteúdos a 150°C. Os dados foram coletados usando um espectrômetro de NMR JEOL Eclipse de 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância de ^{13}C de 100,6 MHz. Os parâmetros e aquisição foram selecionados para garantir aquisição de dados quantitativos de ^{13}C na presença do agente de relaxação. Os dados foram adquiridos usando desacoplamento de 1H provido de porta, 4000 transientes por arquivo de dados, um retardo de relaxação de 4,7 segundos e tempo de aquisição de 1,3 segundo, uma largura espectral de 24.200 MHz e um tamanho de arquivo de pontos de dados de 64K, com a cabeça de sonda aquecida a 130°C. Os espectros tiveram como referência o pico de metileno em 30 ppm. Os resultados foram calculados usando o método ASTM D 5017-91.

[00125] Mede-se e determina-se o fracionamento analítico por cristalização (CRYSTAF) de acordo com as seguintes publicações:

[00126] Um estudo numérico e experimental sobre fracionamento analítico por cristalização (CRYSTAF).

Anantawaraskul, Siripon; Soares, João B.P.; Wood-Adams, Paula M. Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, QC, Can. Macromolecular Symposia (2004), 206 (Polymer Reaction Engineering V), 57-68.

[00127] Estudo de NMR de ^{13}C, GPC e DSC num terpolímero de propileno/etileno/1-buteno fracionado por fracionamento por eluição com elevação de temperatura. Zhang, Yu-Dong; Gou, Qing-Qiang; Wang, Jun; Wu, Chang-Jiang; Qiao, Jin-Liang. Beijing Research Institute of Chemical Industry. SINOPEC, Beijing, Peop. Rep. China. Polymer Journal (Tóquio, Japão) (2003), 35 (7), 551-559.

[00128] Efeito de peso molecular e conteúdo médio de comonômero no fracionamento analítico por cristalização (CRYSTAF) de copolímeros de etileno-alfa-olefina. Anantawaraskul, Siripon; Soares, João B.P.; Wood-Adams, Paula M. Monrabal Benjamin. Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, QC, Can. Polymer (2003), 44 (8), 2393-2401.

[00129] Copolímeros de etileno/1-hexeno sintetizados com um catalisador de sítio único: Fracionamento analítico por cristalização, modelo, e estimativa de razão de reatividade. Sarzotti, Deborah M.; Soares, João B.P.; Penlidis, Alexander. Institute for Polýmer Research, Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, waterloo, ON, Can. Journal of Polymer Science, Parte B: Polymer Physics (2002), 40 (23), 2595-2611.

Cor

[00130] O método de teste ASTM usado foi D-1925-88. YI = índice de tom amarelo.

Propriedades de tração

[00131] Estas foram medidas via ASTM D-638 em corpos de prova de tipo IV quando produzidas de acordo com ASTM D-4976 na preparação de placa.

Propriedades de índice de fusão

[00132] Estas foram medidas de acordo com ASTM D-1238 modificado por Dow, condições (190, 2,16) e (190, 21,6).

[00133] MFR = MI_{21}/MI_2 ou ASTM D-1238 modificado por Dow (190, 2,16/190, 21,6).

Densidades

[00134] Estas foram medidas de acordo com ASTM D-792.

Módulo de flexão

[00135] Medido de acordo com ASTM D-790 quando as placas foram confeccionadas de acordo com D-4976 na preparação da placa.

Izod entalhado

[00136] Medido de acordo com ASTM D-256 quando as placas foram confeccionadas de acordo com D-4976 na preparação da placa.

[00137] Tamanho médio de partícula: ASTM D-1921.

Exemplos

Exemplos 1-3: As propriedades de composição de mistura

Exemplo 1

[00138] Avalia-se uma mistura de razão 3:1 de Resina A para Resina B (75 por cento em peso de Resina A para 25 por cento em peso de Resina B). Mostram-se também os Exemplos 2 e 3 na tabela abaixo:

			Exemplo 1 (3ª misturação) 75%:25% Resina A: Resina B
	Densidade média	g/cm^3	0,9452
ESCR* -100% de IGEPAL CO 630			
	1ª quebra	hora (h)	121
	2ª quebra	h	160
	3ª quebra	h	208
	4ª quebra	h	215
	5ª quebra	h	256
	6ª quebra	h	329
	7ª quebra	h	377
	8ª quebra	h	nm
	9ª quebra	h	nm
	10ª quebra	h	496
	Tempo gasto	h	496
Horas de F_{50}		h	283,5
	Índice de fusão I_2	g/10 minutos	3,13
Tração- Corpos de prova moldados por ASTM D-4976	Espessura média	polegada	0,067
	Largura média	polegada	0,25
	Deformação média de produção	%	5,868
	Resistência média de produção	psi	3271,5

∞ Resistência à fissuração mecanoquímica ambiental

Resina A = copolímero de etileno-1-hexeno tendo um índice de fusão de cerca de 4 g/10 min, Mw/Mn de cerca de 4, e densidade de cerca de 0,952 g/cm^3.

Resina A = copolímero de etileno-1-hexeno tendo um índice de fusão de cerca de 1 g/10 min, Mw/Mn de cerca de 4, e densidade de cerca de 0,918 g/cm^3.

47/50

			Exemplo 1		Ex.2	Ex.3
			Mistura de 25:75 Resina A:Resina B		Mist. de 25:75 Resina A:Resina B	Mist. de 25:75 Resina A:Resina B
	Condições de teste	Unidade	Mistura inicial	Segunda mistura		
Densidade	ASTM D 792	g/cm^3	0,944	0,945	nm	nm
I_2	ASTM D1238 modificado por Dow (190/2,16)	g/10 min	3,4	2,9	nm	nm
ESCR	ASTM D1693 cond B 10% IGEPAL	50% de probabilidade de falha (h)	168	>172	>172	>172
	ASTM D1693 cond B 10% IGEPAL	50% de probabilidade de falha (h)	168	>172	>172	>172
Tração	Produção	psi	3160	3100	nm	nm
	Alongamento em produção	%	6,2	7,7	nm	nm
Flexão	Módulo tangente	psi	nm	162.000	nm	nm
	Módulo secante 1%	psi	nm	131.000	nm	nm
	Módulo secante 2%	psi	nm	110.000	nm	nm
Izod entalhado	ASTM D-256	pé-libra/pol.	nm	7,7	nm	nm
DSC	T_m	°C	nm	130	nm	nm
Fração HD Atref (%)				72,4		
Fração de purga Atref (%)				12,4		
Fração SCBD Atref (%)				15,2		
Total				100,0		
Fração solúvel CRYSTAF(%)				3,0		

m = não medido

48/50

Exemplo 4: Composição de resina única

			Exemplo 4	Produto competitivo
				Samsung C430A
Pacote de aditivos			350 ppm de IRGANOX 3114 e 200 ppm de CARBOWAX 400	
Propriedades	Teste ASTM	Metas de clientes		
MI_2 (g/10 min)	D-1238 cond E (modificado por Dow)		0,69	1,65
Densidade ASTM (g/cm^3)	D-792		0,9465	0,9574
ESCR F_{50}(h) 10% IGEPAL 50°C	D-1963 Condição B		187	61,7
Repetição de ESCR F_{50}(h) 10% IGEPAL 50°C	D-1963 Condição B			59,7
ESCR F_{50}(h) 100% IGEPAL 50°C	D-1963 Condição B	> 80	3248	74,3
Repetição de ESCR F_{50}(h) 100% IGEPAL 50°C	D-1963 Condição B	> 80		57,1
Limite de resistência à tração na ruptura (psi)	D638 com corpo de prova de tipo IV		2217	3014
% de alongamento na ruptura	D638 com corpo de prova de tipo IV		543	935
Limite convencional elasticidade (psi)	D638 com corpo de prova de tipo IV	3000-4000	3482	4345
% de alongamento em produção	D638 com corpo de prova de tipo IV		6,6	7,7
Fração HD Atref (%)	Método Dow		78,2	85,4
Fração de purga Atref (%)	Método Dow		8,3	7,2
Fração SCBD Atref (%)	Método Dow		13,5	7,4
Total			100,0	100,0
Fração solúvel de CRYSTAF (%)	Método Dow		2,9	1,4
Cor	ASTM D-1295-88		YI = 2,47	
Sabor	Método Dow		Produto tem menos sabor que o controle não modificado	

49/50

[00139] Conjunto de dados de cor do Exemplo 4. Formulações B, D, F, e H todas contendo 200 ppm de CARBOWAX 400 têm a melhor cor. YI = índice de tom amarelo.

Formulação	Aditivos em ppm				YI médio	Desvio padrão	Leituras de YI		
	I-1010	C-400	I-168	I-3114			1	2	3
A	350				0,97	0,042	0,94	1,02	0,96
B	350	200			-2,37	0,020	-2,35	-2,39	-2,37
C	350		400		0,78	0,052	0,84	0,75	0,75
D	350	200	400		-2,35	0,042	-2,38	-2,36	-2,30
E				350	1,56	0,046	1,52	1,61	1,55
F		200		350	-2,47	0,026	-2,49	-2,44	-2,48
G			400	350	1,68	0,046	1,69	1,63	1,72
H		200	400	350	-2,28	0,020	-2,30	-2,28	-2,26

[00140] Aqueles com treino habitual na técnica perceberão que se pode usar qualquer método conveniente para formar um fechamento empregando os compostos aqui divulgados.

[00141] Vantajosamente, incorporações selecionadas da invenção presente provêm composições poliméricas tendo propriedades úteis. Em particular, em incorporações selecionadas, composições poliméricas formadas de acordo com incorporações da invenção presente têm propriedades vantajosas para uso como fechamentos, quando comparadas com composições da técnica anterior.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de compreender:

(A) de 10 a 90 por cento em peso de um polímero de etileno tendo uma densidade na faixa de 0,947 a 0,962 g/cm^3, medida de acordo com ASTM D-792, um índice de fusão de 2 a 8 g/10 minutos, medido de acordo com ASTM D-1238;

(B) de 90 a 10 por cento em peso de um polímero de etileno tendo uma densidade na faixa de 0,912 a 0,932 g/cm^3, um índice de fusão de 0,25 a 6 g/10 minutos, e

(C) de 0,01 a 3 por cento em peso de pelo menos um aditivo;

onde a diferença de densidades dos componentes (A) e (B) é: ($\Delta D = D_{(A)} - D_{(B)}$) igual ou maior que 0,03 g/cm^3, sendo que a referida composição inclui pelo menos de 0,05 a 5 por cento em peso de 1-hexeno com base no peso total da citada composição; e sendo que a citada composição tem uma resistência à fissuração mecanoquímica ambiental (ESCR) acordo com ASTM D-1693 procedimento B com 100% de etanol de octil-fenoxi-poli-etilenoxi ramificado (IGEPAL) passando de 80 horas.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o componente A estar presente numa quantidade de 40 a 85 por cento em peso e o componente B estar presente numa quantidade de 15 a 60 por cento em peso.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de o componente A estar presente numa quantidade de 65 a 80 por cento em peso e o componente B estar presente numa quantidade de 20 a 35 por cento em peso.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de lubrificantes, cargas, pigmentos,

antioxidantes, e auxiliares de processamento.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de o pelo menos um aditivo estar presente numa quantidade de 0,015 a 0,5 por cento em peso.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender menos que 80% de fração de alta densidade.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a composição do polímero de etileno ter um conteúdo de 1-hexeno de 0,5 por cento em peso a 4 por cento em peso.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter uma fração solúvel maior que 1,75% (determinada via CRYSTAF).

9. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter uma ESCR de acordo com ASTM D-1693 procedimento B com 100% de IGEPAL passando de 150 horas.

RESUMO

"COMPOSIÇÃO"

A invenção refere-se a composições formuladas que facilmente podem formar tampas de garrafas, sem a necessidade de um forro, embora ainda mantendo as exigências de pressão, tais como para bebidas carbonadas. As composições podem incluir um polímero de etileno tendo uma densidade na faixa de 0,947 a 0,962 g/cm^3, um índice de fusão de 1 a 10 g/10 min, e outro polímero de etileno tendo uma densidade na faixa de 0,912 a 0,932 g/cm^3, um índice de fusão de 0,25 a 6 g/10 min, na qual os dois polímeros têm uma diferença de densidades maior ou igual a 0,03 g/cm^3. Em outros casos, a composição pode incluir uma resina de um só componente com uma faixa de densidade de 0,935-0,955 g/cm^3 com um índice de fusão na faixa de 0,3-1,2 g/10 minutos, e na qual a resina compreende um polímero de polietileno.