



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

**(11) PI 0806778-3 B1**



**(22) Data do Depósito: 15/01/2008**

**(45) Data de Concessão: 26/03/2019**

---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE RESINA DE ETILENO MOLDADA A SOPRO, ARTIGO MOLDADO A SOPRO E TANQUE DE COMBUSTÍVEL

**(51) Int.Cl.:** C08L 23/04; B29C 49/00; B29C 49/22; B65D 1/00; B29K 23/00; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 16/01/2007 JP 2007-007312.

**(73) Titular(es):** PRIME POLYMER CO., LTD; MITSUI CHEMICALS, INC..

**(72) Inventor(es):** YOSHIYUKI HIRASE; KENJI IWAMASA.

**(86) Pedido PCT:** PCT JP2008050373 de 15/01/2008

**(87) Publicação PCT:** WO 2008/087945 de 24/07/2008

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 16/07/2009

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÃO DE RESINA DE ETILENO DE MOLDAGEM A SOPRO E ARTIGO MOLDADO A SOPRO A PARTIR DA MESMA. Uma composição da resina de etileno moldada a sopro satisfaz os seguintes requisitos [a] , [b] , [c] e [d] ao mesmo tempo: [a] a taxa de fluxo do fundido (MFR) em uma temperatura de 190 198>C sob uma carga de 21,6 kg está na faixa de 1,0 a 15 g/O1 min; [b] a densidade está na faixa de 955 a 970 kg/m<sup>3</sup>; [c] a quantidade de ramificações metil por 1000 átomos de carbono é menor do que 0,1 de acordo com RMN <sup>13</sup>C; [d] a força de impacto elástica medida a -40 198>C de acordo com JIS K 7160 não é menor do que 270 kJ/m<sup>2</sup>.

**COMPOSIÇÃO DE RESINA DE ETILENO MOLDADA A SOPRO, ARTIGO  
MOLDADO A SOPRO E TANQUE DE COMBUSTÍVEL**

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção ser refere às composições de  
5 resina de polietileno moldadas a sopro e artigos moldados a  
sopro compreendendo as composições. Artigos moldados a  
sopro adequados na invenção incluem tanques de combustível.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Recipientes moldados a sopro, tais como recipientes de  
10 combustível incluindo tanques de gasolina, são produzidos  
por moldagem a sopro. Moldagem a sopro é um processo no  
qual uma resina é fundida em um extrusor e extrusada em um  
tubo de sopro tubular; o tubo de sopro é firmado entre  
15 moldes e um gás pressurizado é soprado no tubo de sopro  
através de um pino e sopro para expandir e modelar o tubo  
de sopro para equiparar a cavidade no molde; e a resina é  
esfriada. O processo de moldagem a sopro é fácil e pode ser  
aplicado a uma variedade de artigos moldados variando desde  
20 formas complexas, tais como tanques de gasolina, e vasilhas  
de tambores para artigos em forma de painel. Esse processo  
é deste modo usado amplamente na indústria.

Tanques combustíveis para motores de combustão interna  
tais como motores automotivos, são feitos tipicamente de  
metais. Nos últimos anos, entretanto, tem surgido uma  
25 tendência a usar tanques de combustível plásticos devido à  
necessidade de deixar o automóvel mais leve, objetivando a  
economia de energia, assim como eliminar ferrugem e a fácil  
moldagem no formato desejado. Entretanto, nenhuma técnica  
foi estabelecida em relação aos tanques de combustível  
30 plástico aptos a apresentarem características suficientes e

balanceadas mesmo com espessuras reduzidas, e processos para a produção de tais tanques com boa produtividade. Concordantemente, novas técnicas são constantemente desejadas na indústria de tanques de combustível plásticos.

5           Em geral, tanques de combustível plásticos tipicamente têm um grande volume de aproximadamente 60 litros. Para atingir esse requisito de volume enquanto correspondendo à necessidade de redução de espessura que se espera aumentar progressivamente no futuro, propriedades de material muito  
10 nobre serão requisitadas para tanques de combustível plásticos. Detalhadamente, os tanques de combustível serão requisitados para ter uma boa resistência à quebra por pressão ambiental, resistência ao arraste e resistência ao impacto.

15           O Documento Patente 1 revela composições de polietileno adequadas para moldagem por sopro de tanques de gasolina. A composição é uma mistura de um polímero de alto peso molecular e de um polímero de baixo peso molecular e é produzida com um catalisador de Ziegler. Entretanto, é  
20 concebível que as composições não possam atender aos requisitos de propriedade anteriormente mencionados. Nos exemplos que funcionam dos Documentos de Patentes 2 e 3, tanques de combustível são revelados, os quais são produzidos a partir de polímeros de etileno catalisado por  
25 catalisador de titânio e apresentam excelente resistência a impacto mesmo com pequena espessura. Os Documentos de Patentes 4 e 5 revelam materiais de moldagem por polietileno multimodais produzidos com um catalisador de titânio e melhorados em equilíbrio ESCR-rigidez e na  
30 proporção de inchaço, e também revelam artigos moldados a

sopro, tais como tanques combustíveis produzidos a partir dos materiais moldados a sopro.

Documento Patente 1: JP-A-H06-172594

Documento Patente 2: JP-A-H07-090021

5 Documento Patente 3: JP-A-H07-101433

Documento Patente 4: JP-A-2003-510429

Documento Patente 5: JP-A-2006-193671

Documento Patente 6: JP-A-2005-523968

Documento Patente 7: WO 2004/083265

10 Documento Patente 8: WO 2006/019147

#### RESUMO DA INVENÇÃO

Esses materiais têm excelente força de impacto, porém podem não apresentar resistência suficiente à do deformação térmica sob estresse prolongado tal como a redução elástica sob alta temperatura.

15

Documento Patente 6 revela polietilenos multimodais que são preparado com um catalisador de titânio ou um catalisador de metaloceno e que tem uma força de arraste elástica a 80 °C não maior do que 2,4% e uma força de impacto Charpy a -40 °C não menor do que 15 kJ/m<sup>2</sup>. Os Exemplos funcionais desse documento patente, entretanto, não revelam ou sugerem polietilenos com uma densidade de 955 a 970 kg/m<sup>3</sup>, e uma excelente força de impacto elástica. Um dos requerentes da presente invenção depositou pedidos de patente direcionados aos polímeros de etileno com excelente capacidade de fluxo, de moldagem e outras propriedades, tais como força mecânica (Documentos Patente 7 e 8). Os presentes requerentes estudaram ainda diligentemente polímeros de etileno e composições de resina que são adequadamente usadas para tanques de combustível,

25

30

completando deste modo a presente invenção.

Conforme descrito aqui acima, os materiais de resina de poliolefina são necessários para ter propriedades de longa duração melhoradas, tais como resistência ao impacto e resistência ao arraste a partir dos níveis convencionais para reduzir a espessura dos artigos moldados, tais como artigos moldado a sopro e tanques de combustível. Entretanto, não é ainda possível melhorar tanto as propriedades de moldagem, tal como capacidade de moldagem fina, e as propriedades mecânicas de longa duração de modo equilibrado.

É conseqüentemente, um objeto da presente invenção fornecer materiais de resina poliolefínica que têm propriedades de moldagem melhoradas e bem equilibradas, tais como capacidade de moldagem fina e propriedades mecânicas de longa duração.

Os presentes inventores estudaram diligentemente e descobriram que os problemas precedentes estão solucionados pelas composições de resinas poliméricas de etileno satisfazendo requisitos específicos. A presente invenção foi completamente baseada na descoberta.

Uma composição de resina de etileno moldada a sopro de acordo com a presente invenção compreende um polímero com um ou dois ou mais etilenos e satisfaz os requerimentos [a], [b], [c] e [d] descritos abaixo ao mesmo tempo. No relatório descritivo, as "composições de resina de etileno moldadas a sopro" podem ser compostas de polímeros de etileno somente ou podem ser misturas de polímeros de etileno e não mais do que 1% em peso baseando-se na composição, de aditivos conhecidos descritos recentemente.

Quando as composições são compostas de polímeros de etileno somente, elas podem ser formadas de um polímero de etileno individual ou de dois ou mais polímeros de etileno. Os parâmetros [a] até [g] definidos nas reivindicações da presente invenção em relação às composições de resina de etileno formada por moldagem a sopro são valores medidos em péletes granulados de uma mistura, conforme será descrito nos exemplos funcionais posteriores. Detalhadamente, 100 partes em peso de um polímero de etileno foram misturadas com 0,10 partes em peso de um antioxidante secundário e 0,10 partes em peso de um estabilizante térmico, e a mistura foi granulada em péletes e testada.

[a] A taxa de fluxo do fundido (MFR) em uma temperatura de 190 °C sob uma carga de 21,6 kg está na faixa de 1,0 a 15 g/10 min.

[b] A densidade está na faixa de 955 a 970 kg/m<sup>3</sup>.

[c] A quantidade de ramificações metil por 1000 átomos de carbono é menor do que 0,1 de acordo com RMN <sup>13</sup>C.

[d] A força de impacto elástica medida a -40 °C de acordo com JIS K 7160 não é menor do que 270 kJ/m<sup>2</sup>.

A composição de resina de etileno por moldagem a sopro da presente invenção satisfaz preferivelmente o requisito [a] além dos requerimentos [a] até [d].

[e] O módulo de dobramento medido de acordo com JIS K 7171 está na faixa de 1.100 a 1.700 MPa.

A composição a resina de etileno moldada a sopro da presente invenção satisfaz preferivelmente o requisito [f] além dos requisitos [a] até [e].

[f] Em um teste de fadiga elástica de chanfro completo (FNFT, temperatura de teste: 80 °C, velocidade de teste:

0,5 Hz) de acordo com JIS K 6774, o estresse efetivo está na faixa de 5 a 12 MPa quando a quantidade de ciclo para fraturar é 10.000 e o estresse efetivo está na faixa de 4 a 8 MPa quando a quantidade de ciclos para fraturar é 100.000.

Em uma modalidade particularmente preferida, a composição e resina de etileno moldada a sopro satisfaz o requisito [g] além dos requisitos [a] até [f].

[g] Em um teste de arraste elástico (temperatura de teste: 80 °C) de acordo com JIS K 7115, a força de arraste em uma força de teste de 6 MPa depois de 100 horas não é maior do que 10%.

De acordo com outro aspecto da presente invenção, artigos moldados a sopro e compreendem as composições de resina de etileno moldada a sopro, e tanques combustíveis têm os artigos moldados a sopro.

Detalhadamente, um artigo moldado a sopro de acordo com a presente invenção inclui uma camada compreendendo a composição da resina de etileno moldada a sopro.

Um tanque combustível de acordo com a presente invenção é um artigo moldado a sopro compreendendo uma estrutura laminada com uma camada de polietileno (I) compreendendo a composição da resina de etileno moldada a sopro, uma camada de barreira (II), uma camada reciclada (III) e uma camada adesiva (IV).

No tanque combustível, é preferível que a camada de polietileno (I) e a camada de barreira (II) sejam laminadas juntas através de uma camada adesiva (IV). Também é preferível que a camada reciclada (III) e a camada de barreira (II) sejam laminadas juntas através de uma camada

adesiva.

No tanque combustível, é preferível que a camada de barreira (II) compreenda um copolímero de etileno/álcool vinílico.

#### 5 VANTAGENS DA INVENÇÃO

Os artigos moldados por sopro compreendendo as composições de resina da invenção, e tanques combustíveis que são uma aplicação preferida dos artigos moldados a sopro mostram excelentes propriedades de longo prazo, tais como resistência a impacto e resistência ao arraste enquanto asseguram a rigidez necessária para artigos moldados mesmo quando eles são produzidos com espessura reduzida.

#### MELHORES MANEIRAS DE EXECUTAR A INVENÇÃO

15 As composições de resina de etileno moldadas a sopro de acordo com a presente invenção são principalmente 99% em peso ou mais compostas de polímeros de etileno. Os polímeros de etileno contêm no máximo 2,0 % em mol de unidades estruturais derivadas de uma  $\alpha$ -olefina C6-10.

20 As  $\alpha$ -olefinas C6-10 (de agora em diante também referidas como " $\alpha$ -olefinas") incluem 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno e 1-deceno. Das  $\alpha$ -olefinas, pelo menos uma selecionada de 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno é preferivelmente usada.  $\alpha$ -olefinas com 5 átomos de carbono ou menos são mais prováveis de serem incorporadas no cristal (Polymer, Vol. 31, p. 1999, 25 1990) e a força tende a ser reduzida como resultado. Se  $\alpha$ -olefinas com mais de 10 átomos de carbono são usadas, a energia de ativação do fluxo é aumentada e a viscosidade tende a mudar muito durante a moldagem. Além disso, o uso 30

de  $\alpha$ -olefinas com mais de 10 átomos de carbono pode resultar na cristalização das cadeias laterais (ramificações formadas pelas  $\alpha$ -olefinas copolimerizadas com etileno) e, conseqüentemente, as partes amorfas tendem a serem fracas.

O conteúdo das unidades estruturais derivado das  $\alpha$ -olefinas é geralmente não maior do que 2,0 mol%, preferivelmente na faixa de 0,02 a 1,5% em mol, e mais preferivelmente de 0,02 a 1,30% em mol baseando-se nas unidades estruturais.

Quando o polímero de etileno é produzido continuamente em dois ou mais estágios, conforme será descrito recentemente, etileno pode ser homopolimerizado no primeiro estágio e a  $\alpha$ -olefina pode ser copolimerizada no segundo estágio. Nesse caso, as palavras "todas as unidades estruturais" se referem a todas as unidades estruturais do polímero final obtido a partir da polimerização contínua em dois ou mais estágios.

As composições de resina de etileno moldadas a sopro da presente invenção podem ser monomodais ou multimodais, porém são preferivelmente multimodais porque os parâmetros definidos na invenção podem ser controlados mais facilmente.

As composições de resina de etileno moldadas a sopro satisfazem os seguintes requerimentos [a] até [d] ao mesmo tempo.

[a] A taxa de fluxo do fundido (MFR) em uma temperatura de 190 °C sob uma carga de 21,6 kg está na faixa de 1,0 a 15 g/10 min, preferivelmente de 2,0 a 10 g/10 min, e mais preferivelmente de 4,0 a 9,0 g/10 min.

Se a MFR for menor do que 1,0 g/10 min, uma carga pesada é induzida ao extrusor quando a composição é extrusada em um tubo de sopro e uma produção suficiente não pode ser garantida. Se MFR exceder 15 g/10 min, a forma de um tubo de sopro fundido pode ser instável devido á  
5 viscosidade insuficiente do fundido ou tração do fundido.

[b] A densidade está na faixa de 955 a 970 kg/m<sup>3</sup>, preferivelmente de 955 a 965 kg/m<sup>3</sup>, e mais preferivelmente de 955 a 960 kg/m<sup>3</sup>.

10 Se a densidade for menor do que 955 kg/m<sup>3</sup>, a rigidez dos artigos moldados a sopro obteníveis pode ser insuficiente ou o uso como tanques de combustível será encontrado com a redução na rigidez por aumento de tamanho. Se a densidade exceder 965 kg/m<sup>3</sup>, os artigos moldados a  
15 sopro irão quebrar e não apresentarão resistência ao impacto.

[c] A quantidade de ramificações metil por 1000 átomos de carbono é menor do que 0,1, e preferivelmente menor do que 0,08 de acordo com RMN <sup>13</sup>C. Polímeros satisfazendo este  
20 requisito têm uma estrutura cristalina sólida e alcançam uma resistência mecânica superior.

Polímeros de etileno que são produzidos com sistemas catalisadores conforme será descrito mais tarde têm uma variedade de ramificações metil abaixo do limite de  
25 detecção (0,08 por 1000 átomos de carbono) de modo que as ramificações metil não sejam detectadas.

[d] A resistência de impacto elástica medida a -40 °C de acordo com JIS K 7160 não é menor do que 270 kJ/m<sup>2</sup>, preferivelmente de 290 kJ/m<sup>2</sup>, e mais preferivelmente de 300  
30 a 500 kJ/m<sup>2</sup>.

Essa resistência de impacto elástica assegura que os artigos moldados a sopro obteníveis suportam impactos ou impactos de queda causador, por exemplo, por vibração ou acidentes veiculares.

5 As composições de resina de etileno moldadas a sopro preferivelmente satisfazem o requisito [e] além dos requisitos [a] até [d].

[e] Os módulos flexurais medidos de acordo com JIS K 7171 estão na faixa de 1.100 a 1.700 MPa, preferivelmente  
10 1.100 a 1.600 MPa, mais preferivelmente 1.100 a 1.400 MPa, e particularmente preferivelmente 1.100 a 1.300 MPa.

Esse módulo flexural assegura que os artigos moldados a sopro apresentam excelente rigidez particularmente em temperatura ambiente. Detalhadamente, os artigos moldados  
15 são duros e resistentes, e conseqüentemente a sua espessura pode ser reduzida em comparação com os artigo moldado convencionais.

As composições de resina de etileno moldadas a sopro preferivelmente satisfazem o requisito [f] ou [g], e mais  
20 preferivelmente ambos os requisitos [f] e [g] além dos requisitos [a] até [e].

[f] Em um teste de fadiga elástica de chanfro completo (FNFT, temperatura de teste: 80 °C, velocidade de teste: 0,5 Hz) de acordo com JIS K 6774, a pressão atual está na  
25 faixa de 5 a 12 MPa, preferivelmente de 7 a 12 MPa, e mais preferivelmente de 8 a 12 MPa quando a quantidade de ciclos para fraturar é de 10.000 e o estresse atual está na faixa de 4 a 8 MPa, preferivelmente de 5 a 8 MPa, e mais preferivelmente de 6 a 8 MPa quando a quantidade de ciclos  
30 para fraturar é de 100.000.

Quando a força de fadiga elástica medida nas amostras entalhadas a 80 °C está na faixa acima, as composições de resina de etileno moldadas a sopro apresentam um modo de fratura quebradiço e têm excelentes propriedades de longa  
5 duração.

[g] Em um teste de arraste elástico (temperatura de teste: 80 °C) de acordo com JIS K 7115, a força de arraste em uma pressão de teste de 6 MPa depois de 100 horas não é maior do que 10%, preferivelmente não é maior do que 9,5%,  
10 e mais preferivelmente não é maior do que 9,0%.

As composições de etileno de moldagem a sopro com essa força de arraste apresentam excelente resistência ao arraste, particularmente em altas temperaturas. Detalhadamente, as composições de resina superamos  
15 materiais convencionais na resistência à do mesmorção de calor em altas temperaturas que são prováveis de serem alcançadas durante o uso efetivo, e a espessura dos artigos moldados pode ser reduzida.

Além dos requerimentos [a] até [f], as composições de  
20 resina de etileno moldadas a sopro preferivelmente têm uma viscosidade intrínseca  $[\eta]$  de 2,5 a 6,0 (dL/g), e mais preferivelmente de 3,0 a 5,0 (dL/g). As composições da resina de etileno por moldagem a sopro com essa viscosidade intrínseca apresentam rigidez superior e resistência ao  
25 impacto em baixa temperatura.

Os polímeros de etileno que são componentes principais constituindo 99% em peso ou mais das composições de resina de etileno moldada a sopro podem ser adequadamente preparadas pela homopolimerização de etileno ou  
30 copolimerização de etileno e a  $\alpha$ -olefina C6-10 descrita

acima usando um catalisador de polimerização de metalenolefina tal como:

um catalisador de polimerização de olefina contendo:

(A) Um composto de metal de transição no qual um grupo 5 ciclopentadienil e um grupo fluorenil são ligados juntos com uma ponte de ligação covalente contendo um átomo do grupo 14 da tabela periódica (de agora em diante, também referidos como o "composto metalloceno em ponte");

(B) pelo menos um composto (de agora em diante, também 10 referido como o "co-catalisador") selecionado de:

(B-1) compostos organometálicos;

(B-2) oxicompostos de organoalumínio; e

(B-3) compostos capazes de reagir com o composto de metal de transição para formar um par iônico; e 15 opcionalmente

(C) um veículo.

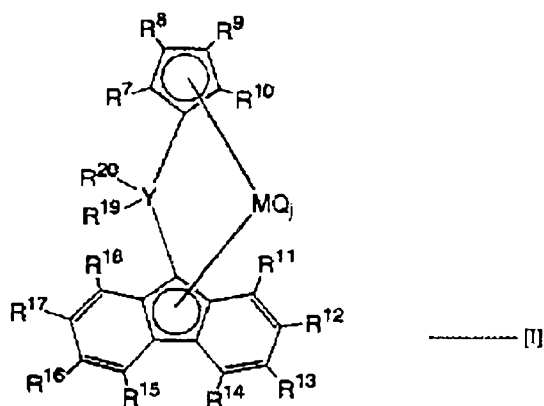
Os componentes (A), (B) e (C) serão descritos aqui abaixo.

(A) Compostos de metais de transição

20 Os compostos de metais de transição (A) são representados pela Fórmula [I] ou [II] abaixo:

[Substância Química 1]

25



30

[Substância Química 2]



[I], os compostos nos quais  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{16}$  e  $R^{17}$  são todos grupos hidrocarbonetos são preferivelmente usados.

Nos compostos de metais de transição (A) representados pela Fórmula [I], o átomo de ponte Y na ponte de ligação covalente preferivelmente tem o mesmo ou diferentes grupos aril (isto é,  $R^{19}$  e  $R^{20}$  são grupos aril que podem ser os mesmos ou diferentes uns dos outros). Exemplos dos grupos aril incluem grupos fenil, naftil e antracênil, e grupo substituídos desses grupos aril, em que pelo menos um hidrogênio aromático (hidrogênio  $sp^2$ ) é substituído com um grupo substituinte. Exemplos dos grupos substituintes incluem grupos hidrocarbonetos de 1 a 20 átomos de carbono totais (f1), grupos contendo silício de 1 a 20 átomos de carbono totais (f2) e átomos de halogênio. Exemplos dos grupos de hidrocarbonetos com de 1 a 20 átomos de carbono totais (f1) incluem grupos alquil, grupos alquenil, grupos alquinil e grupos aril consistindo unicamente de carbono e hidrogênio; grupos de hidrocarboneto contendo hetroátomos em que parte dos átomos de hidrogênio diretamente ligados aos átomos de carbono nos grupos de hidrocarboneto acima são substituídos por átomos de halogênio, grupos contendo oxigênio, grupos contendo nitrogênio ou grupos contendo silício; e grupos de hidrocarboneto em que quaisquer dois átomos de hidrogênio adjacentes nos grupos hidrocarboneto acima são substituídos por uma estrutura alicíclica. Exemplos específicos dos grupos hidrocarboneto (f1) incluem grupos de hidrocarboneto lineares tais como grupos metil, etil, n-propil, alil, n-butil, n-pentil, n-hexil, n-heptil, n-octil, n-nonil e n-decanil; grupos de hidrocarboneto ramificados tais como grupos isopropil, terc-butil, amil,

3-metilpentil, 1,1-dietilpropil, 1-dimetilbutil, 1-metil-1-propilbutil, 1,1-propilbutil, 1,1-dimetil-2-metilpropil e 1-metil-1-isopropil-2-metilpropil; grupos de hidrocarboneto saturados cíclicos tais como grupos ciclopentil, cicloexil, 5 cicloeptil, cicloetil, norbornil e adamantil; grupos de hidrocarboneto insaturados cíclicos tais como grupos fenil, naftil, bifenil, fenantril e antracenil e seus produtos nucleares alquil-substituídos; grupos de hidrocarbonetos saturados com um grupo aril tal como grupo benzil ou cumil; 10 e grupos de hidrocarbonetos contendo hetroátomos tais como grupos metóxi, etóxi, fenóxi, N-metilamino, trifluormetil, tribromometil, pentafluoretil e pentafluorfenil.

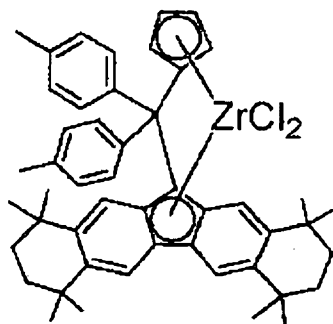
Os grupos contendo silício (f2) incluem grupos que são diretamente ligado ao anel do carbono do anel do grupo 15 ciclopentadienil através de uma ligação covalente direta através de um átomo de silício, com exemplos incluindo grupos alquilsilil e grupos arilsilil. Exemplos específicos dos grupos contendo silício de 1 a 20 átomos de carbono total (f2) incluem grupos trimetilsilil e trifenilsilil.

20 Exemplos específicos dos grupos aril de Fórmula [I] que são os mesmos ou diferentes uns dos outros e que são ligados ao átomo em ponto Y na ponte de ligação covalente incluem grupos fenil, tolil, terc-butilfenil, dimetilfenil, bifenil, cicloexilfenil, (trifluormetil)fenil, 25 bis(trifluormetil)fenil, clorofenil e diclorofenil.

Os compostos de metais de transição (A) usados nos exemplos funcionais descritos recentemente são representados pela Fórmula [III] abaixo, porém os compostos de metais de transição úteis na invenção não estão 30 limitados a estes.

[Substância Química 3]

5



----- [III]

Os compostos de metais de transição de Fórmula [III] foram identificados por RMN  $^1\text{H}$  270 MHz (GSH-270 produzido por JEOL Ltd.) e FD-espectrometria de massa (SX-102A produzido por JEOL Ltd.).

(B) Cocatalisadores

[(B-1) Compostos organometálicos]

Exemplos dos compostos organometálicos (B-1) incluem compostos organometálicos contendo elementos dos grupos 1, 2, 12 ou 13 da tabela periódica, conforme descrito abaixo:

Compostos de organoalumínio representados por:



em que  $\text{R}^a$  e  $\text{R}^b$  podem ser os mesmos ou diferentes e são cada um grupo hidrocarboneto de 1 a 15, e preferivelmente de 1 a 4 átomos de carbono; X é um átomo de halogênio;  $0 < m \leq 3$ ,  $0 \leq n < 3$ ,  $0 \leq p < 3$ ,  $0 \leq q < 3$  e  $m + n + p + q = 3$ .

Os compostos de alumínio usados nos exemplos funcionais descrito recentemente são triisobutilalumínio e trietilalumínio.

[(B-2) Oxicompostos de organoalumínio]

Os oxicompostos de organoalumínio (B-2) usados conforme necessário na presente invenção podem ser aluminóxanos convencionais ou oxicompostos de organoalumínio insolúveis em benzeno conforme descrito em

JP-A-H02-78687.

O oxicomposto de organoalumínio usado nos exemplos funcionais descritos recentemente é uma solução de tolueno de MAO (= metilalumoxano) disponível de Nippon Aluminum  
5 Alkyls, Ltd.

[(B-3) Compostos reagindo com compostos de metais de transição para formar par iônico]

Exemplos dos compostos (B-3) capazes de reagir com os compostos de metaloceno em ponte (A) para formar um par  
10 iônico (de agora em diante, também referido como os "compostos iônicos ionizantes") incluem ácidos de Lewis, compostos iônicos, compostos de borano e compostos de carborano conforme descrito em JP-A-H01-501950, JP-A-H01-502036, JP-A-H03-179005, JP-A-H03-179006, JP-A-H03-207703,  
15 JP-A-H03-207704 e Patente Americana No. 5.321.106. Heteropolicompostos e isopolicompostos também podem ser empregados. Os compostos iônicos ionizantes (B-3) podem ser usados individualmente, ou dois ou mais tipos podem ser usados em combinação.

20 Os componentes (B) não são particularmente limitados, e os compostos (B-1) e (B-2) são usados em combinação nos exemplos funcionais descritos recentemente.

(C) Carreadores de particulados finos

O carreador de particulado fino (C) opcionalmente  
25 usado na invenção é um composto inorgânico ou orgânico na forma de sólido particulado fino ou granular. Compostos inorgânicos preferidos incluem óxidos porosos, haletos inorgânicos, argilas, minerais de argila e compostos em camadas de troca iônica. Os óxidos porosos têm diferentes  
30 propriedades dependendo dos tipos e processos de

preparação. Os carreadores usados na invenção preferivelmente têm um diâmetro de partícula de 1 a 300  $\mu\text{m}$ , preferivelmente de 3 a 200  $\mu\text{m}$ , e uma área superficial de 50 a 1.000 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), preferivelmente de 100 a 800 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), e um volume de poro de 0,3 a 3,0 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ). Caso necessário, o veículo pode ser calcinado de 80 a 1.000  $^{\circ}\text{C}$ , e preferivelmente de 100 a 800  $^{\circ}\text{C}$  antes do uso.

Os catalisadores de polimerização de olefina podem ainda conter os componentes de compostos orgânicos (D) descritos abaixo conforme necessário além dos compostos de metalloceno em ponte (A), pelo menos um composto (B) selecionado dos compostos organometálicos (B-1), oxicompostos de organoalumínio (B-2) e compostos iônicos ionizantes (B-3), e opcionalmente veículos particulados finos (C).

(D) Componentes de compostos orgânicos

Na presente invenção, os componentes dos compostos orgânicos (D) podem ser opcionalmente usados para melhorar o desempenho da polimerização e as propriedades dos polímeros obteníveis. Exemplos dos compostos orgânicos incluem alcoois, compostos fenólicos ácidos carboxílicos, compostos de fósforo e sulfonatos.

Os polímeros de etileno da presente invenção podem ser preparados pela homopolimerização de etileno, pela copolimerização de etileno e  $\alpha$ -olefina C6-10, ou efetuando a homopolimerização e a copolimerização continuamente em uma ordem arbitrária usando o catalisador de polimerização de olefina conforme descrito acima.

Na polimerização, os componentes podem ser usados ou adicionados de qualquer forma ou ordem sem limitação.

Métodos de polimerização exemplares são os (P1) a (P10) a seguir.

(P1) O componente (A) e pelo menos um componente (B) selecionados dos compostos organometálicos (B-1), os  
5 oxicompostos de organoalumínio (B-2) e os compostos iônicos ionizantes (B-3) (de agora em diante também referidos como o componente (B)) são adicionados a um reator de polimerização em qualquer ordem.

(P2) Um catalisador obtido pela ligação em ponte do  
10 componente (A) e do componente (B) em contato entre si é adicionado a um reator de polimerização.

(P3) O componente (A) e o componente (B) são colocados em contato entre si. O componente catalisador resultante e o componente (B) são adicionados a um reator de  
15 polimerização em qualquer ordem. Neste caso, os componentes (B) podem ser os mesmos ou diferentes.

(P4) Um componente catalisador no qual o componente (A) é sustentado no carreador particulado fino (C), e o componente (B) são adicionados a um reator de polimerização  
20 em qualquer ordem.

(P5) Um catalisador no qual os componentes (A) e (B) são sustentados no carreador particulado fino (C) é adicionado a um reator de polimerização.

(P6) Um componente catalisador no qual os componentes  
25 (A) e (B) são sustentados no veículo particulado fino (C), e o componente (B) são adicionados a um reator de polimerização em qualquer ordem. Nesse caso, os componentes (B) podem ser os mesmos ou diferentes.

(P7) Um componente catalisador no qual o componente  
30 (B) é sustentado no carreador particulado fino (C), e o

componente (A) são adicionados a um reator de polimerização em qualquer ordem.

(P8) Um componente catalisador no qual o componente (B) é sustentado no carreador particulado fino (C), e o  
5 componente (A) e o componente (B) são adicionado a um reator de polimerização em qualquer ordem. Nesse caso, os componentes (B) podem ser os mesmos ou diferentes.

(P9) Um componente catalisador no qual os componentes (A) e (B) são sustentados no veículo particulado fino (C) é  
10 colocado em contato com o componente (B), e o catalisador resultante é adicionado ao um reator de polimerização. Nesse caso, os componentes (B) podem ser os mesmos ou diferentes.

(P10) Um componente catalisador no qual os componentes  
15 (A) e (B) são sustentados no carreador particulado fino (C) é colocado em contato com o componente (B). O catalisador resultante e o componente (B) são adicionados a um reator de polimerização em qualquer ordem. Nesse caso, os componentes (B) podem ser os mesmos ou diferentes.

20 Nos métodos (P1) a (P10), dois ou mais dos componentes catalisadores podem ser colocados em contato entre si antecipadamente.

Nos métodos nos quais os componentes (A) e (B) são sustentados no carreador particulado fino (C), a saber, nos  
25 métodos (P5), (P6), (P9) e (P10), tal componente catalisador pode ser pré-polimerizado com uma olefina. O componente catalisador sólido pré-polimerizado é geralmente pré-polimerizado com de 0,1 a 1000 g, preferivelmente de 0,3 a 500 g, e particularmente preferivelmente de 1 a 200 g  
30 de uma olefina por 1 g do componente catalisador sólido.

Exemplos das olefinas a serem pré-polimerizadas incluem etileno e as  $\alpha$ -olefinas C6-10 precedentes, e etileno pode ser preferivelmente usado. Na presente invenção, os polímeros de etileno são geralmente produzidos pelos método  
5 envolvendo o carreador particulado fino (C). Em métodos de polimerização preferidos, um componente catalisador no qual os componentes (A) e (B) são sustentados no carreador particulado fino (C) é pré-polimerizado com etileno; e esse componente catalisador e o componente (B) são adicionados a  
10 um reator de polimerização em qualquer ordem.

Para permitir que a polimerização ocorra brandamente, agentes antiestáticos ou agentes anti-sujeira podem ser usados ou suportados nos carreadores.

A polimerização pode ser efetuada por um processo de  
15 polimerização em fase líquida, tal como polimerização em solução ou polimerização em suspensão, ou por um processo de polimerização em fase de gás. Do ponto de vista da produtividade, a polimerização em suspensão ou polimerização em fase de gás pode ser preferivelmente  
20 adotada.

O processo de polimerização em fase líquida pode envolver solventes de hidrocarbonetos inertes. Exemplos dos solventes de hidrocarbonetos inertes incluem hidrocarboneto alifáticos tais como propano, butano, pentano, hexano,  
25 heptano, octano, decano, dodecano e querosene; hidrocarbonetos alicíclicos tais como ciclopentano, cicloexano e metilciclopentano; hidrocarbonetos aromáticos, tais como benzeno, tolueno e xileno; hidrocarbonetos halogenados tais como cloreto de etileno, clorobenzeno e  
30 diclorometano; e misturas desses solventes. As olefinas

podem ser usadas como solventes. Nos exemplos funcionais descritos recentemente, hexano é usado como o solvente de hidrocarboneto inerte em polimerização de suspensão; entretanto, o escopo da presente invenção não está limitado a este.

Na (co)polimerização com o catalisador de polimerização de olefina, o componente (A) é geralmente usado de forma que a sua quantidade por litro de volume reacional esteja na faixa de  $10^{-12}$  a  $10^{-2}$  mol, e preferivelmente de  $10^{-10}$  a  $10^{-3}$  mol.

Quando o componente (B-1) é usado, a sua quantidade é tal que a proporção molar [(B-1)/M] do componente (B-1) em relação aos átomos dos metais de transição (M) no componente (A) está geralmente na faixa de 0,1 a 100.000, e preferivelmente de 0,05 a 50.000.

Quando o componente (B-2) é usado, a sua quantidade é tal que a proporção molar [(B-2)/M] dos átomos de alumínio no componente (B-2) em relação aos átomos dos metais de transição (M) no componente (A) está geralmente na faixa de 10 a 500.000, e preferivelmente de 20 a 100.000.

Quando o componente (B-3) é usado a sua quantidade é tal que a proporção molar [(B-3)/M] do componente (B-3) em relação aos átomos dos metais de transição (M) no componente (A) está geralmente na faixa de 1 a 100, e preferivelmente de 2 a 80.

O componente (D) pode ser opcionalmente usado em quantidades tais que: quando o componente (B) é o componente (B-1), a proporção molar [(D)/(B-1)] está geralmente na faixa de 0,01 a 10, e preferivelmente de 0,1 a 5; quando o componente (B) é o componente (B-2), a

proporção molar [(D)/(B-2)] está geralmente na faixa de 0,001 a 2, e preferivelmente de 0,005 a 1; e quando o componente (B) é o componente (B-3), a proporção molar [(D)/(B-3)] está geralmente na faixa de 0,01 a 10, e  
5 preferivelmente de 0,1 a 5.

A temperatura de polimerização está geralmente na faixa de -50 a +250 °C, preferivelmente de 0 a 200 °C, e particularmente preferivelmente de 60 a 170 °C. A pressão de polimerização é geralmente desde a pressão atmosférica  
10 até 100 (kg/cm<sup>2</sup>) e preferivelmente desde a pressão atmosférica até 50 (kg/cm<sup>2</sup>). A reação de polimerização pode ser efetuada em lote, semicontinuamente ou continuamente. Geralmente, a polimerização pode ser efetuada em uma fase de gás ou em uma fase de pasta na qual as partículas  
15 poliméricas são precipitadas no solvente. No caso da polimerização da pasta ou polimerização em fase de gás, a temperatura de polimerização é preferivelmente de 60 a 90 °C, e mais preferivelmente de 65 a 85 °C. A polimerização nessa faixa de temperaturas produz polímeros de etileno com  
20 uma distribuição de composição mais estreita.

Os polímeros de etileno que são os componentes principais constituindo 99% em peso ou mais das composições da resina de etileno moldadas a sopro podem apresentar uma curva de eluição monomodal ou multimodal de acordo com a  
25 cromatografia de permeação em gel (GPC), contanto que as composições da resina de etileno moldadas a sopro satisfaçam os requisitos anteriores. Entretanto, polímeros de etileno multimodais são preferíveis, e polímeros de etileno bimodais são mais preferíveis do ponto de vista de  
30 que os requisitos [a] até [g] podem ser facilmente

adaptados nas faixas reivindicadas.

Os polímeros de etileno bimodais podem ser preparados pela produção separada de dois ou mais tipos de polímeros nos respectivos reatores de polimerização e misturando uma  
5 variedade de polímeros de modo que a composição de resina de etileno moldada a sopro obtenível alcançará os requisitos precedentes. Alternativamente, eles podem ser preparado pela polimerização contínua usando dois ou mais reatores de polimerização em série sob diferentes condições  
10 reacionais. Este processo contínuo é preferivelmente usado a partir dos pontos de vista de que ele elimina a mistura dos polímeros e é adequado para a produção em massa. Em uma modalidade, o polímero de etileno pode ser preparado por um processo de dois estágios, no qual um homopolímero de  
15 etileno com uma viscosidade intrínseca de 0,6 a 1,8 (dL/g), preferivelmente 0,7 a 1,5 (dL/g) é sintetizado no primeiro estágio do reator de polimerização em uma quantidade correspondendo a 50 a 75% em peso, preferivelmente de 55 a 70% em peso com base no polímero final, e um copolímero de  
20 etileno com uma viscosidade intrínseca de 5,5 a 15 (dL/g), preferivelmente de 6,5 a 13 (dL/g) é sintetizado no segundo estágio do reator de polimerização em uma quantidade correspondendo de 25 a 50% em peso, preferivelmente de 30 a 45% em peso baseando-se no polímero final. A síntese do  
25 homopolímero de etileno e do copolímero de etileno pode ser revertida. Entretanto, é preferível que o homopolímero de etileno seja produzido primeiramente do ponto de vista de que os requisitos para que a composição de resina de etileno de moldada a sopro possa ser facilmente controlada.  
30 Em um método de polimerização preferido usando o

carreador particulado fino (C), o polímero obtido está na forma de partículas com diâmetros de aproximadamente várias dezenas até vários milhares de  $\mu$ metros. Quando o polímero é produzido por um processo contínuo com dois ou mais

5 reatores de polimerização, pode ser necessário que o polímero seja dissolvido em um bom solvente e precipitado em um solvente fraco, ou que o polímero seja suficientemente misturado por fundição em um misturador específico.

10 O peso molecular das partículas de polímero de etileno pode ser controlado pela presença de moléculas de hidrogênio no sistema de polimerização ou pela alteração da temperatura de polimerização. Alternativamente, o peso molecular pode ser controlado pela seleção do tipo dos

15 componentes (B) usados.

As partículas poliméricas da reação de polimerização são geralmente peletizadas das seguintes formas.

(1) As partículas de polímero de etileno e opcionalmente outros componentes desejados são

20 mecanicamente misturados usando um extrusor, um misturador ou semelhante e a mistura é cortada até um tamanho predeterminado.

(2) As partículas de polímero de etileno e opcionalmente outros componentes desejados são dissolvidos

25 em um solvente bom apropriado (por exemplo, solventes de hidrocarboneto tais como hexano, heptano, decano, cicloexano, benzeno, tolueno e xileno), o solvente é então removido, e o resíduo é mecanicamente misturado usando um extrusor, um misturador ou semelhante e é cortado até um

30 tamanho predeterminado.

Uma composição de resina de etileno moldada a sopro contendo dois ou mais tipos de resinas de etileno pode ser produzida pela mistura de dois ou mais tipos de resinas de etileno moldadas a sopro de acordo com o método (1) ou (2).

5 As composições de polímero de etileno da presente invenção podem conter outros componentes conforme necessário, enquanto ainda atingem o objeto da invenção. Componentes adicionais exemplares são aditivos tais como estabilizantes de desgaste, estabilizantes de calor,  
10 agentes antiestáticos, agentes antideslizantes, agentes antibloqueadores, agentes antinebulosidade, lubrificantes, corantes, agentes nucleadores, plastificantes, agentes antienvelhecimento, absorvedores de ácido clorídrico e antioxidantes; e pigmentos tais como negro de carbono,  
15 óxido de titânio, amarelo titânio, ftalocianina, isoindolinona, compostos de quinacridona, azo compostos condensados, azul ultramarino e azul cobalto.

Artigos moldados a sopro de acordo com a presente invenção compreendem as composições de resina de etileno  
20 conforme descrito acima. Tanques combustíveis são uma modalidade preferida dos artigos moldados a sopro.

Os artigos moldados a sopro incluem uma camada formada a partir da composição da resina de etileno moldada a sopro. Detalhadamente, os artigos moldados a sopro da  
25 invenção podem ser compostos de monocamadas como recipientes de monocamadas ou podem ser compostos de duas ou mais camadas como recipientes com múltiplas camadas. A espessura dos artigos moldados a sopro pode ser livremente determinada na faixa de 100  $\mu\text{m}$  a 5 mm dependendo do uso.

30 Por exemplo, um recipiente com múltiplas camadas pode

ser formado de duas camadas, em que a primeira camada pode ser formada a partir da composição de resina de polietileno da invenção e a outra camada pode ser formada a partir de uma composição contendo uma resina diferente que difere da  
5 composição da resina de polietileno formando a primeira camada ou pode ser formada a partir da composição de resina de polietileno da invenção que tem propriedades diferindo da composição da resina de polietileno formando a primeira camada.

10 Exemplos das "resinas diferentes" incluem poliamidas (por exemplo, náilon 6, náilon 66, náilon 12, náilons copolimerizados), copolímeros de etileno/álcool vinílico, poliésteres (por exemplo, tereftalato de polietileno) e poliolefinas modificadas. Destes, copolímeros de  
15 etileno/álcool vinílico e resinas de poliamida são preferíveis porque elas têm função de barreira de gás que não são alcançadas por polietileno sozinho. Para aumentar a força de ligação entre as camadas, é preferível que uma camada da resina da barreira de gás, tal como copolímero de  
20 etileno/álcool vinílico ou resina de poliamida seja laminada e integrada com a camada da resina de polietileno através de uma camada de resina adesiva, por meio do que recipientes com excelente resistência de impacto e propriedades de barreira de gás podem ser produzidos.  
25 Exemplos preferidos das resinas adesivas são resinas de poliolefina adesiva tais como poliolefinas enxertadas com ácido carboxílico e copolímeros de etileno em ponto com íon metálico/ácido carboxílico insaturado.

Tanques combustíveis são uma modalidade preferida dos  
30 artigos moldados a sopro da presente invenção. De acordo

com uma modalidade mais preferida, tanques combustíveis têm uma estrutura laminada que inclui, de dentro para fora, uma camada (I) compreendendo a composição de resina de etileno moldada a sopro, uma camada adesiva (IV), uma camada de  
5 barreira (II) conforme descrito acima e uma camada reciclada (III).

Em outra modalidade preferida dos tanques combustíveis, uma camada de polietileno (I) compreendendo a composição da resina de etileno moldada a sopro e uma  
10 camada de barreira (II) são eliminadas juntamente por uma camada adesiva (IV). Em ainda outra modalidade preferida, uma camada reciclada (III) e uma camada de barreira (II) são laminadas juntas através de uma camada adesiva. Detalhadamente, um tanque combustível de acordo com uma  
15 modalidade mais preferida da invenção tem uma estrutura laminada: camada da composição da resina de etileno moldada a sopro (I)/camada adesiva (IV)/camada de barreira (II)/camada adesiva (IV)/camada reciclada (III)/camada da composição de resina de etileno moldada a sopro (I). As  
20 camadas recicladas são conhecidas como camadas remoídas, e são preferivelmente produzidas a partir de fragmentos, chamados rebarbas, dos materiais usados na produção de artigos plásticos moldados a sopro.

Os artigos moldados a sopro da invenção podem ser  
25 fabricados por processos de moldagem a sopro conhecidos. Os processos de moldagem a sopro são amplamente classificados em moldagem a sopro e extrusão, moldagem a sopro em dois estágios e moldagem por injeção. Na presente invenção, a moldagem a sopro e extrusão é particularmente adequado.

30 [EXEMPLOS]

A presente invenção será agora detalhadamente descrita baseando-se nos exemplos abaixo sem limitar o escopo da invenção. As amostras de propriedades e medições foram avaliadas ou preparadas conforme a seguir.

5 (1) Preparação de amostras de medição

100 partes em peso de partículas de polímero de etileno foram misturadas com 0,10 parte em peso de tri(2,4-di-terc-butilfenil)fosfato como um antioxidante secundário e 0,10 parte em peso de tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-  
10 hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol como um estabilizador térmico. A mistura foi granulada usando um extrusor de hélice única produzido por Placo Co., Ltd. (diâmetro da hélice: 65 mm, L/D = 28, malhas da tela: 40/60/300 x 4/60/40) em uma temperatura de 200 °C e uma  
15 produção de resina de 25 kg/h. Uma amostra de medição foi então preparada.

(2) Viscosidade intrínseca ( $[\eta]$ )

A viscosidade intrínseca foi medida a 135 °C em uma solução de decalina. Detalhadamente, aproximadamente 20 mg  
20 dos péletes granulados foram dissolvidos em 15 mL de decalina, e a viscosidade específica  $\eta_{sp}$  foi medida em um banho de óleo a 135 °C; depois da solução de decalina ser diluída com 5 mL de decalina, a viscosidade específica  $\eta_{sp}$  foi medida da mesma forma. A diluição foi repetida outras  
25 duas vezes. A concentração (C) foi extrapolada até a concentração zero (0), e o valor  $\eta_{sp}/C$  foi obtido como a viscosidade intrínseca. (Ver a equação abaixo.)

$$[\eta] = \lim(\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

(3) Densidade (d)

30 Os péletes foram formados em folhas de 0,5 mm de

espessura com uma prensa quente hidráulica (produzida por SHINTO Metal Industries Corporation) ajustada a 190 °C sob uma pressão de 100 kg/cm<sup>2</sup>. (O espaçador consistia de uma placa de 240 x 240 x 0,5 mm com espaços para fazer nove (9) espécimes de teste, cada uma com tamanho de 45 x 45 x 0,5 mm). As folhas foram então esfriadas durante a compressão em outra prensa quente hidráulica (produzida por SHINTO Metal Industries Corporation) ajustada a 20 °C sob uma pressão de 100 kg/cm<sup>2</sup>, preparando dessa forma as espécimes de medição. A placa quente foi uma placa SUS de 5 mm de espessura. As folhas prensadas foram tratadas com aquecimento a 120 °C por 1 hora e foram gradualmente esfriadas até a temperatura ambiente em 1 hora com redução de temperatura linear. A densidade foi a seguir determinada pelo uso de um tubo de gradiente de densidade.

(4) Taxa de fluxo do fundido (MFR)

MFR foi determinado de acordo com o ASTM D 1238-89 a 190 °C e sob uma carga de 2,16 kg, 5 kg ou 21,6 kg.

(5) Quantidade de ramificações metila

A quantidade de ramificações metila por 1000 átomos de carbono na cadeia molecular do polietileno foi determinada por RMN <sup>13</sup>C. O aparelho de ressonância magnética nuclear EPC 500 (<sup>1</sup>H: 500 MHz) produzido por JEOL Ltd. foi usado. A quantidade de varreduras foi de 10.000 a 30.000. A mudança química usada foi um pico de cadeia metilênica principal (29,97 ppm). Em um tubo de vidro e quartzo para RMN comercialmente disponível com um diâmetro de 10 mm, 250 a 400 mg da amostra e 3 mL de uma mistura líquida consistindo de o-diclorobenzeno grau especial (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.):benzeno-d<sub>6</sub> (ISOTEC) (= 5:1 em volume)

foram adicionados. A mistura foi aquecida a 120 °C para produzir uma dispersão uniforme, a qual foi analisada. As absorções no espectro de RMN foram marcadas de acordo com kagaku no Ryouiki Zoukan (Region of chemistry, edição  
5 extra) No. 141, NMR - Sousetsu de Jikken Gaido (Review and Experimental Guide) [I], PP. 132-133. A quantidade de ramificações metil por 1000 átomos de carbono foi calculada a partir da proporção de intensidade integrada da intensidade de absorção (19,9 ppm) atribuída aos grupo  
10 metil das ramificações metil em relação ao total integrado das intensidades de absorção a 5 - 45 ppm. O limite de detecção foi de 0,08, e algumas poucas ramificações metil por 1000 átomos de carbono não foram detectadas.

(6) Teste do módulo de dobramento para a folha  
15 prensada

O módulo de dobramento foi avaliado pelo procedimento para determinar as propriedades de dobramento conforme descrito em JIS K 7171, de acordo com JIS K 6922-2 (Tabela 3) "General Properties and testing conditions".  
20 Detalhadamente, uma folha prensada de 4 mm de espessura foi formada em uma temperatura de moldagem de 180 °C, esfriada em uma taxa de esfriamento média de 15 °C/min, e removida a 40 °C. Uma peça de teste de 80 mm de comprimento, 10 mm de largura e 4 mm de espessura foi perfurada da folha. A peça  
25 de teste foi testada a 23 °C, uma distância entre os suportes de 64 mm, e em uma taxa de teste de 2,0 mm/min.

(7) Teste de impacto elástico a -40 °C

A força de impacto elástica foi testada de acordo com JIS K 7160 "Plastics - Determination of tensile impact  
30 strenght". Detalhadamente, uma folha prensada de 4 mm de

espessura foi formada em uma temperatura de moldagem de 180 °C, esfriada em uma taxa de esfriamento médio de 15 °C/min, e removida a 40 °C. Uma peça de teste tipo 4 descrita em JIS K 7160 foi perfurada da folha. A peça de teste foi testada em uma temperatura de teste de -40 °C, uma energia de martelamento de 7,5 L e um ângulo de oscilação de 148,8° para determinar a força elástica de impacto.

(8) Força de arraste elástica a 80 °C

O arraste elástico foi testado de acordo com JIS K 7115 "Plastics - Determination of creep behavior - Part 1: Tensile creep". Detalhadamente, uma folha prensada de 4 mm de espessura foi formada em uma temperatura de moldagem de 180 °C, esfriada em uma taxa de esfriamento médio de 15 °C/min e removida a 40 °C. Uma peça de teste tipo-1B descrita em JIS K 7162 foi perfurada da folha. Uma carga inicial de 6 MPa foi aplicada na peça de teste a 80 °C, e a quantidade de força depois de 100 horas foi medida.

(9) Força de fadiga elástica a 80 °C

Os péletes foram formados em folhas de 6 mm de espessura com uma prensa quente hidráulica (produzida por SHINTO Metal Industries Corporation) ajustada a 190 °C sob uma pressão de 100 (kg/cm<sup>2</sup>). (O espaçador consistia de uma placa de 200 x 200 x 6 mm com espaços para fazer quatro (4) espécimes de teste, cada uma com tamanho de 30 x 60 x 6 mm). As folhas foram a seguir esfriadas durante a compressão em outra prensa quente hidráulica (produzida por SHINTO Metal Industries Corporation) ajustada a 20 °C sob uma pressão de 100 (kg/cm<sup>2</sup>), preparando deste modo espécimes de medição para testar a força de fadiga elástica a 80 °C. As folhas prensadas de 30 x 60 x 6 mm foram maquinadas para

colunas retangulares de 5 - 6 mm x 6 mm x 60 mm retangulares em peças de teste efetivas.

A força elástica de fadiga (forma da peça de teste) foi testada de acordo com JIS K 6774 (chanfro em círculo, profundidade do chanfro: 1 mm) usando ServoPulser EHF-ER1KNX4-40L produzido por Shimadzu Corporation. As condições de avaliação foram resumidas abaixo.

Forma da peça de teste: coluna retangular de 5 - 6 mm x 6 mm x 60 mm chanfrada

10 Forma de onda e frequência do teste: onda quadrada, 0,5 Hz

Temperatura de teste: 80 °C

Sob as condições acima, as medições foram efetuadas em valores de pressão efetivos na faixa de 10 a 18 MPa, e a quantidade de ciclos para fraturar foi determinada. Detalhadamente, as medições foram executadas em relação à pelo menos seis (6) pontos diferentes na pressão efetiva entre si, com um quantidade de pelo menos três dígitos de ciclos para fraturar ou com uma pressão efetiva de pelo menos 3 MPa. Uma fórmula de aproximação foi preparada pela aproximação dos quadrados mínimos logarítmicos, e a pressão efetiva correspondendo a uma quantidade de ciclos para fraturar de 10.000 a 100.000 foi obtida.

[Exemplo Sintético 1]

25 [Preparação do componente catalisador sólido ( $\alpha$ )]

8,5 kg de sílica seca a 200 °C por 3 horas foram suspensos em 33 L de tolueno. 82,7 L de uma solução e metilaluminoxano (Al = 1,42 mol/L) foi adicionada gota a gota à suspensão por um período de 30 minutos. A mistura 30 foi aquecida a 115 °C em 1,5 hora, e reagiu na temperatura

de 4 horas. A partir daí, a temperatura foi reduzida para 60 °C e o líquido sobrenadante foi removido por decantação. O componente catalisado sólido resultante foi lavado com tolueno três vezes, e foi ressuspenso em tolueno para  
5 produzir um componente de catalisador sólido ( $\alpha$ ) (volume total: 150 L).

[Exemplo Sintético 2]

[Preparação do composto de metalloceno suportando o componente catalisador sólido ( $\gamma$ )]

10 Um reator completamente purgado com nitrogênio foi carregado com 19,60 mol em termos de átomos de alumínio da suspensão de tolueno do componente catalisador sólido ( $\alpha$ ) do Exemplo Sintético 1. Durante a agitação da suspensão, 2 L (61,12 mmol) de uma solução 31,06 (mmol/L) de cloridrato  
15 de di(p-tolil)metileno(ciclopentadienil) (octametiloctaidrodibenzofluorenil)zircônio foi adicionada em temperatura ambiente (20 a 25 °C) seguido por agitação por 60 minutos. Depois da agitação, o líquido sobrenadante foi removido por decantação. O resíduo foi lavado com 40 L  
20 de n-hexano duas vezes, e um catalisador suportado foi produzido. O catalisador foi ressuspenso em n-hexano para produzir 25 L de um componente catalisador sólido ( $\gamma$ ) como uma suspensão catalisadora.

[Preparação do componente catalisador sólido ( $\delta$ ) por  
25 pré-polimerização no componente catalisador sólido ( $\gamma$ )]

Em atmosfera de nitrogênio um reator equipado com um agitador foi carregado com 15,8 L de n-hexano purificado e o componente catalisador sólido ( $\gamma$ ) e foi ainda carregado com 5 mol de triisobutilalumínio. Durante a agitação do  
30 sistema reacional, a pré-polimerização foi efetuada pela

alimentação de etileno em uma quantidade de modo que 3 g de polietileno pudessem ser formadas em 4 horas por 1 g do componente catalisado sólido ( $\gamma$ ). A temperatura de polimerização foi mantida na faixa de 20 a 25 °C. Depois da  
5 polimerização, a agitação foi descontinuada e o sobrenadante líquido foi removido por decantação. O resíduo foi lavado com 35 L de n-hexano quatro vezes, e um catalisador suportado foi produzido. O catalisador foi ressuspenso em 20 L de n-hexano para produzir um componente  
10 catalisador sólido ( $\delta$ ).

#### EXEMPLO 1

[Polimerização]

Um primeiro frasco de polimerização foi continuamente carregado com 45 (L/h) de hexano, 0,07 (mmol/h) em termos  
15 de átomo de zircônio do componente catalisador sólido ( $\delta$ ) do Exemplo Sintético 2, 20 (mmol/h) de trietilalumínio, 7,0 (kg/h) de etileno e 40 (N-L/h) de moléculas de hidrogênio. Além disso, 0,5 g/h de copolímero em bloco de (polietilenoglicol) (propilenoglicol) foi continuamente  
20 alimentado (EPAN 720 produzido por DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO, LTD) com uma viscosidade de 500 (mPa.s) conforme medido com um viscosímetro tipo B a 25 °C. A polimerização foi efetuada em uma temperatura de polimerização de 80 °C, uma pressão reacional de 7,6 (kg/cm<sup>2</sup>G) e um tempo de residência  
25 médio de 2,6 horas enquanto o conteúdo no frasco de polimerização foi continuamente descarregado para manter o nível do líquido no frasco de polimerização constante.

O conteúdo continuamente descarregado do primeiro frasco de polimerização foi alimentado em um tambor de  
30 esguicho mantido em uma pressão interna de 0,30 (kg/cm<sup>2</sup>G) e

em uma temperatura de 60 °C onde etileno não-reagido e moléculas de hidrogênio foram substancialmente removidas.

O conteúdo foi então continuamente alimentado em um segundo frasco de polimerização juntamente com 43 (L/h) de  
5 hexano, 3,0 (kg/h) de etileno, 5,5 (N-L/h) de moléculas de hidrogênio e 110 (g/h) de 1-hexeno, e a polimerização foi continuamente efetuada em uma temperatura de polimerização de 75 °C, em uma pressão reacional de 3,3 (kg/cm<sup>2</sup>G) e em um tempo de residência médio de 1,4 horas.

10 O conteúdo no segundo frasco de polimerização foi continuamente descarregado para manter o nível do líquido no frasco de polimerização constante. Para evitar a polimerização não-intencional, tal como a formação de polímeros contendo grandes quantidades de 1-hexeno, 2 (L/h)  
15 de metanol foram adicionados ao conteúdo descarregado do segundo frasco de polimerização para desativar o catalisador de polimerização. A partir daí, hexano e monômeros não-reagidos no conteúdo foram removidos com um aparelho de separação de solvente, e o resíduo foi seco até  
20 produzir um polímero. O polímero obtido no primeiro frasco de polimerização tinha uma densidade de 969 (kg/m<sup>3</sup>), MFR sob carga de 2,16 kg de 11 (g/10 min) e  $[\eta]$  de 1,29 (dL/g). As condições operacionais foram controladas de modo que o polímero do primeiro frasco de polimerização e o polímero  
25 do segundo frasco de polimerização poderiam responder por 65% em peso e 35% em peso do polímero final, respectivamente. Como resultado, um polímero com uma densidade de 955 (kg/m<sup>3</sup>), MFR sob 21,6 kg de carga de 4,8 (g/10 min) e  $[\eta]$  de 3,72 (dL/g) foi obtido.

30 100 partes em peso das partículas do polímero foram

misturadas com 0,10 parte em peso de tri(2,4-di-terc-butilfenil)fosfato como um antioxidante secundário e 0,10 parte em peso de tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol como um estabilizador térmico. A mistura foi granulada usando um extrusor de hélice única produzido por Placo Co., Ltd. (diâmetro da hélice: 65 mm, L/D = 28, malhas da tela: 40/60/300 x 4/60/40) em uma temperatura de 200 °C e uma produção de resina de 25 kg/h. Uma amostra de medição foi então preparada. A amostra de medição foi formada em uma folha prensada, e as suas propriedades foram medidas. Os resultado estão apresentados na Tabela 1. De acordo com RMN <sup>13</sup>C, a quantidade de ramificações metil por 1000 átomos de carbono foi menor do que 0,08. O polímero foi considerado como sendo muito bom no equilíbrio entre a rigidez e a força de impacto e o equilíbrio entre a rigidez e a força de fadiga em comparação com os Exemplos Comparativos. Além disso, o polímero apresentou fora de arraste elástica muito pequena e alcançou excelente resistência de do mesmorção térmica (arraste) em comparação com os Exemplos Comparativos.

#### EXEMPLO 2

##### [Polimerização]

Um primeiro frasco de polimerização foi continuamente carregado com 45 (L/h) de hexano, 0,2 (mmol/h) em termos de átomo de zircônio do componente catalisador sólido ( $\delta$ ) do Exemplo Sintético 2, 20 (mmol/h) de trietilalumínio, 11,0 (kg/h) de etileno e 75 (N-L/h) de moléculas de hidrogênio. Além disso, 0,8 g/h de copolímero em bloco de (polietilenoglicol) (propilenoglicol) foi continuamente

alimentado (ADEKA PLURONIC L-71 produzido por ADEKA CORPORATION) com uma viscosidade de 370 (mPa.s) conforme medido com um viscosímetro tipo B a 25 °C. A polimerização foi efetuada em uma temperatura de polimerização de 85 °C, 5 uma pressão reacional de 7,5 (kg/cm<sup>2</sup>G) e um tempo de residência médio de 2,4 horas enquanto o conteúdo no frasco de polimerização foi continuamente descarregado para manter o nível do líquido no frasco de polimerização constante.

10 O conteúdo continuamente descarregado do primeiro frasco de polimerização foi alimentado em um tambor de esguicho mantido em uma pressão interna de 0,30 (kg/cm<sup>2</sup>G) e em uma temperatura de 60 °C onde etileno não-reagido e moléculas de hidrogênio foram substancialmente removidas.

15 O conteúdo foi então continuamente alimentado em um segundo frasco de polimerização juntamente com 43 (L/h) de hexano, 5,5 (kg/h) de etileno, 4,0 (N-L/h) de moléculas de hidrogênio e 98 (g/h) de 1-hexeno, e a polimerização foi continuamente efetuada em uma temperatura de polimerização de 75 °C, em uma pressão reacional de 2,9 (kg/cm<sup>2</sup>G) e em um 20 tempo de residência médio de 1,3 horas.

O conteúdo no segundo frasco de polimerização foi continuamente descarregado para manter o nível do líquido no frasco de polimerização constante. Para evitar a polimerização não-intencional, tal como a formação de 25 polímeros contendo grandes quantidades de 1-hexeno, 2 (L/h) de metanol foram adicionados ao conteúdo descarregado do segundo frasco de polimerização para desativar o catalisador de polimerização. A partir daí, hexano e monômeros não-reagidos no conteúdo foram removidos com um 30 aparelho de separação de solvente, e o resíduo foi seco até

produzir um polímero. O polímero obtido no primeiro frasco de polimerização tinha uma densidade de 972 (kg/m<sup>3</sup>) e  $[\eta]$  de 1,09 (dL/g). As condições operacionais foram controladas de modo que o polímero do primeiro frasco de polimerização e o polímero do segundo frasco de polimerização poderiam responder por 54% em peso e 46% em peso do polímero final, respectivamente. Como resultado, um polímero A com uma densidade de 957 (kg/m<sup>3</sup>) e  $[\eta]$  de 3,08 (dL/g) foi obtido.

Separadamente, as condições operacionais foram controladas, de modo que o polímero do primeiro frasco de polimerização e o polímero do segundo frasco de polimerização poderiam responder por 65% e 35% em peso do polímero final, respectivamente. Como resultado, um polímero B com uma viscosidade de 956 (kg/m<sup>3</sup>) e  $[\eta]$  de 4,50 (dL/g) foi obtido.

63 partes por peso das partículas do polímero A e 37 partes por peso das partículas do polímero B foram misturadas, baseando-se em 100 partes em peso do total dos polímeros, 0,10 parte em peso de tri(2,4-di-terc-butilfenil)fosfato como um antioxidante secundário e 0,10 parte em peso de tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol como um estabilizador térmico. A mistura foi granulada usando um extrusor de hélice única produzido por Placo Co., Ltd. (diâmetro da hélice: 65 mm, L/D = 28, malhas da tela: 40/60/300 x 4/60/40) em uma temperatura de 200 °C e uma produção de resina de 25 (kg/h). A amostra de medição foi formada em uma folha prensada, e as suas propriedades foram medidas. Os resultado estão apresentados na Tabela 1. De acordo com RMN <sup>13</sup>C, a quantidade de ramificações metil por

1000 átomos de carbono foi menor do que 0,08. Semelhantemente ao Exemplo 1, o polímero foi considerado como sendo muito bom no equilíbrio entre a rigidez e a força de impacto e o equilíbrio entre a rigidez e a força de fadiga em comparação com os Exemplos Comparativos. Além disso, o polímero apresentou força de arraste elástica muito pequena e alcançou excelente resistência de do mesmorção térmica (arraste) em comparação com os Exemplos Comparativos.

10           EXEMPLO 3

[Polimerização]

Um primeiro frasco de polimerização foi continuamente carregado com 45 (L/h) de hexano, 0,11 (mmol/h) em termos de átomo de zircônio do componente catalisador sólido ( $\delta$ ) do Exemplo Sintético 2, 20 (mmol/h) de trietilalumínio, 9,1 (kg/h) de etileno e 62,5 (N-L/h) de moléculas de hidrogênio. Além disso, 0,5 g/h de copolímero em bloco de (polietilenoglicol)(propilenoglicol) foi continuamente alimentado (EPAN 720 produzido por DAI-ICHI KOGYOSEIYAKU CO., LTD) com uma viscosidade de 500 (mPa.s) conforme medido com um viscosímetro tipo B a 25 °C. A polimerização foi efetuada em uma temperatura de polimerização de 80 °C, uma pressão reacional de 7,6 (kg/cm<sup>2</sup>G) e um tempo de residência médio de 2,6 horas enquanto o conteúdo no frasco de polimerização foi continuamente descarregado para manter o nível do líquido no frasco de polimerização constante.

O conteúdo continuamente descarregado do primeiro frasco de polimerização foi alimentado em um tambor de esguicho mantido em uma pressão interna de 0,30 (kg/cm<sup>2</sup>G) e em uma temperatura de 60 °C onde etileno não-reagido e

moléculas de hidrogênio foram substancialmente removidas.

O conteúdo foi então continuamente alimentado em um segundo frasco de polimerização juntamente com 43 (L/h) de hexano, 7,4 (kg/h) de etileno, 4,4 (N-L/h) de moléculas de hidrogênio e 22 (g/h) de 1-hexeno, e a polimerização foi continuamente efetuada em uma temperatura de polimerização de 75 °C, em uma pressão reacional de 3,3 (kg/cm<sup>2</sup>G) e em um tempo de residência médio de 1,4 horas.

O conteúdo no segundo frasco de polimerização foi continuamente descarregado para manter o nível do líquido no frasco de polimerização constante. Para evitar a polimerização não-intencional, tal como a formação de polímeros contendo grandes quantidades de 1-hexeno, 2 (L/h) de metanol foram adicionados ao conteúdo descarregado do segundo frasco de polimerização para desativar o catalisador de polimerização. A partir daí, hexano e monômeros não-reagidos no conteúdo foram removidos com um aparelho de separação de solvente, e o resíduo foi seco para produzir um polímero. O polímero obtido no primeiro frasco de polimerização tinha uma densidade de 970 (kg/m<sup>3</sup>) MFR sob 2,16 kg de carga de 28 (g/10 min) e  $[\eta]$  de 1,01 (dL/g). As condições operacionais foram controladas de modo que o polímero do primeiro frasco de polimerização e o polímero do segundo frasco de polimerização poderiam responder por 55% em peso e 45% em peso do polímero final, respectivamente. Como resultado, um polímero com uma densidade de 957 (kg/m<sup>3</sup>), MFR sob 21,6 kg de carga de 2,1 (g/10 min) e  $[\eta]$  de 4,44 (dL/g) foi obtido.

100 partes em peso das partículas do polímero foram misturadas com 0,10 parte em peso de tri(2,4-di-terc-

butilfenil)fosfato como um antioxidante secundário e 0,10 parte em peso de tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol como um estabilizador térmico. A mistura foi granulada usando um extrusor de hélice única produzido por Placo Co., Ltd. (diâmetro da hélice: 65 mm, L/D = 28, malhas da tela: 40/60/80 x 2/60/40) em uma temperatura de 200 °C e uma produção de resina de 25 (kg/h). A amostra de medição foi então preparada. A amostra de medição foi formada em uma fola prensada, e as suas propriedades foram medidas. Os resultados estão estabelecidos na Tabela 1. De acordo com RMN <sup>13</sup>C, a quantidade de ramificações metil por 1000 átomos de carbono foi menor do que 0,08. O polímero foi considerado como sendo muito bom no equilíbrio entre a rigidez e a força de impacto e o equilíbrio entre a rigidez e a força de fadiga em comparação com os Exemplos Comparativos. Além disso, o polímero apresentou força de arraste elástica muito pequena e alcançou excelente resistência de do mesmorção térmica (arraste) em comparação com os Exemplos Comparativos.

#### EXEMPLO 4

##### [Polimerização]

Um primeiro frasco de polimerização foi continuamente carregado com 45 (L/h) de hexano, 0,07 (mmol/h) em termos de átomo de zircônio do componente catalisador sólido ( $\delta$ ) do Exemplo Sintético 2, 20 (mmol/h) de trietilalumínio, 13,0 (kg/h) de etileno e 56 (N-L/h) de moléculas de hidrogênio. Além disso, 0,5 g/h de copolímero em bloco de (polietilenoglicol)(propilenoglicol) foi continuamente alimentado (EPAN 720 produzido por DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU

CO., LTD) com uma viscosidade de 500 (mPa.s) conforme medido com um viscosímetro tipo B a 25 °C. A polimerização foi efetuada em uma temperatura de polimerização de 80 °C, uma pressão reacional de 7,6 (kg/cm<sup>2</sup>G) e um tempo de 5 residência médio de 2,6 horas enquanto o conteúdo no frasco de polimerização foi continuamente descarregado para manter o nível do líquido no frasco de polimerização constante.

O conteúdo continuamente descarregado do primeiro frasco de polimerização foi alimentado em um tambor de 10 esguicho mantido em uma pressão interna de 0,30 (kg/cm<sup>2</sup>G) e em uma temperatura de 60 °C onde etileno não-reagido e moléculas de hidrogênio foram substancialmente removidas.

O conteúdo foi então continuamente alimentado em um segundo frasco de polimerização juntamente com 43 (L/h) de 15 hexano, 7,0 (kg/h) de etileno, 3,0 (N-L/h) de moléculas de hidrogênio e 42 (g/h) de 1-hexeno, e a polimerização foi continuamente efetuada em uma temperatura de polimerização de 75 °C, em uma pressão reacional de 3,3 (kg/cm<sup>2</sup>G) e em um tempo de residência médio de 1,4 horas.

20 O conteúdo no segundo frasco de polimerização foi continuamente descarregado para manter o nível do líquido no frasco de polimerização constante. Para evitar a polimerização não-intencional, tal como a formação de polímeros contendo grandes quantidades de 1-hexeno, 2 (L/h) 25 de metanol foram adicionados ao conteúdo descarregado do segundo frasco de polimerização para desativar o catalisador de polimerização. A partir daí, hexano e monômeros não-reagidos no conteúdo foram removidos com um aparelho de separação de solvente, e o resíduo foi seco 30 para produzir um polímero. O polímero obtido no primeiro

frasco de polimerização tinha uma densidade de 969 (kg/m<sup>3</sup>) MFR sob 2,16 kg de carga de 16 g/10 min e  $[\eta]$  de 1,14 (dL/g). As condições operacionais foram controladas de modo que o polímero do primeiro frasco de polimerização e o

5 polímero do segundo frasco de polimerização poderiam responder por 65% em peso e 35% em peso do polímero final, respectivamente. Como resultado, um polímero com uma densidade de 958 (kg/m<sup>3</sup>), MFR sob 21,6 kg de carga de 5,1 (g/10 min) e  $[\eta]$  de 3,86 (dL/g) foi obtido.

10 100 partes em peso das partículas do polímero foram misturadas com 0,10 parte em peso de tri(2,4-di-terc-butilfenil)fosfato como um antioxidante secundário e 0,10 parte em peso de tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol como um

15 estabilizador térmico. A mistura foi granulada usando um extrusor de hélice única produzido por Placo Co., Ltd. (diâmetro da hélice: 65 mm, L/D = 28, malhas da tela: 40/60/80 x 2/60/40) em uma temperatura de 200 °C e uma produção de resina de 25 (kg/h). A amostra de medição foi

20 então preparada. A amostra de medição foi formada em uma folha prensada, e as suas propriedades foram medidas. Os resultados estão estabelecidos na Tabela 1. De acordo com RMN <sup>13</sup>C, a quantidade de ramificações metil por 1000 átomos de carbono foi menor do que 0,08. O polímero foi

25 considerado como sendo muito bom no equilíbrio entre a rigidez e a força de impacto e o equilíbrio entre a rigidez e a força de fadiga em comparação com os Exemplos Comparativos. Além disso, o polímero apresentou força de arraste elástica muito pequena e alcançou excelente

30 resistência de do mesmorção térmica (arraste) em comparação

com os Exemplos Comparativos.

EXEMPLO 5

[Polimerização]

Um primeiro frasco de polimerização foi continuamente  
5 carregado com 45 (L/h) de hexano, 0,05 (mmol/h) em termos  
de átomo de zircônio do componente catalisador sólido ( $\delta$ )  
do Exemplo Sintético 2, 20 (mmol/h) de trietilalumínio, 9,1  
(kg/h) de etileno e 51 (N-L/h) de moléculas de hidrogênio.  
Além disso, 0,5 g/h de copolímero em bloco de  
10 (polietilenoglicol) (propilenoglicol) foi continuamente  
alimentado (EPAN 720 produzido por DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU  
CO., LTD) com uma viscosidade de 500 (mPa.s) conforme  
medido com um viscosímetro tipo B a 25 °C. A polimerização  
foi efetuada em uma temperatura de polimerização de 80 °C,  
15 uma pressão reacional de 7,6 (kg/cm<sup>2</sup>G) e um tempo de  
residência médio de 2,6 horas enquanto o conteúdo no frasco  
de polimerização foi continuamente descarregado para manter  
o nível do líquido no frasco de polimerização constante.

O conteúdo continuamente descarregado do primeiro  
20 frasco de polimerização foi alimentado em um tambor de  
esguicho mantido em uma pressão interna de 0,30 (kg/cm<sup>2</sup>G) e  
em uma temperatura de 60 °C onde etileno não-reagido e  
moléculas de hidrogênio foram substancialmente removidas.

O conteúdo foi então continuamente alimentado em um  
25 segundo frasco de polimerização juntamente com 43 (L/h) de  
hexano, 4,9 (kg/h) de etileno, 3,5 (N-L/h) de moléculas de  
hidrogênio e 26 (g/h) de 1-hexeno, e a polimerização foi  
continuamente efetuada em uma temperatura de polimerização  
de 75 °C, em uma pressão reacional de 3,3 (kg/cm<sup>2</sup>G) e em um  
30 tempo de residência médio de 1,4 horas.

O conteúdo no segundo frasco de polimerização foi continuamente descarregado para manter o nível do líquido no frasco de polimerização constante. Para evitar a polimerização não-intencional, tal como a formação de polímeros contendo grandes quantidades de 1-hexeno, 2 (L/h) de metanol foram adicionados ao conteúdo descarregado do segundo frasco de polimerização para desativar o catalisador de polimerização. A partir daí, hexano e monômeros não-reagidos no conteúdo foram removidos com um aparelho de separação de solvente, e o resíduo foi seco para produzir um polímero. O polímero obtido no primeiro frasco de polimerização tinha uma densidade de 968 (kg/m<sup>3</sup>) MFR sob 2,16 kg de carga de 14 g/10 min e  $[\eta]$  de 1,16 (dL/g). As condições operacionais foram controladas de modo que o polímero do primeiro frasco de polimerização e o polímero do segundo frasco de polimerização poderiam responder por 65% em peso e 35% em peso do polímero final, respectivamente. Como resultado, um polímero com uma densidade de 958 (kg/m<sup>3</sup>), MFR sob 21,6 kg de carga de 4,8 (g/10 min) e  $[\eta]$  de 3,63 (dL/g) foi obtido.

100 partes em peso das partículas do polímero foram misturadas com 0,10 parte em peso de tri(2,4-di-terc-butilfenil)fosfato como um antioxidante secundário e 0,10 parte em peso de tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol como um estabilizador térmico. A mistura foi granulada usando um extrusor de hélice única produzido por Placo Co., Ltd. (diâmetro da hélice: 65 mm, L/D = 28, malhas da tela: 40/60/80 x 2/60/40) em uma temperatura de 200 °C e uma produção de resina de 25 (kg/h). A amostra de medição foi

então preparada. A amostra de medição foi formada em uma folha prensada, e as suas propriedades foram medidas. Os resultados estão estabelecidos na Tabela 1. De acordo com RMN <sup>13</sup>C, a quantidade de ramificações metil por 1000 átomos de carbono foi menor do que 0,08. O polímero foi considerado como sendo muito bom no equilíbrio entre a rigidez e a força de impacto e o equilíbrio entre a rigidez e a força de fadiga em comparação com os Exemplos Comparativos. Além disso, o polímero apresentou força de arraste elástica muito pequena e alcançou excelente resistência de do mesmorção térmica (arraste) em comparação com os Exemplos Comparativos.

## EXEMPLO 6

[Polimerização]

Um primeiro frasco de polimerização foi continuamente carregado com 45 (L/h) de hexano, 0,04 (mmol/h) em termos de átomo de zircônio do componente catalisador sólido ( $\delta$ ) do Exemplo Sintético 2, 20 (mmol/h) de trietilalumínio, 13,0 (kg/h) de etileno e 51 (N-L/h) de moléculas de hidrogênio. Além disso, 0,5 g/h de copolímero em bloco de (polietilenoglicol)(propilenoglicol) foi continuamente alimentado (EPAN 720 produzido por DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD) com uma viscosidade de 500 (mPa.s) conforme medido com um viscosímetro tipo B a 25 °C. A polimerização foi efetuada em uma temperatura de polimerização de 80 °C, uma pressão reacional de 7,6 (kg/cm<sup>2</sup>G) e um tempo de residência médio de 2,6 horas enquanto o conteúdo no frasco de polimerização foi continuamente descarregado para manter o nível do líquido no frasco de polimerização constante.

O conteúdo continuamente descarregado do primeiro

frasco de polimerização foi alimentado em um tambor de esguicho mantido em uma pressão interna de 0,30 (kg/cm<sup>2</sup>G) e em uma temperatura de 60 °C onde etileno não-reagido e moléculas de hidrogênio foram substancialmente removidas.

5 O conteúdo foi então continuamente alimentado em um segundo frasco de polimerização juntamente com 43 (L/h) de hexano, 7,0 (kg/h) de etileno, 2,5 (N-L/h) de moléculas de hidrogênio e 42 (g/h) de 1-hexeno, e a polimerização foi continuamente efetuada em uma temperatura de polimerização  
10 de 75 °C, em uma pressão reacional de 3,3 (kg/cm<sup>2</sup>G) e em um tempo de residência médio de 1,4 horas.

O conteúdo no segundo frasco de polimerização foi continuamente descarregado para manter o nível do líquido no frasco de polimerização constante. Para evitar a  
15 polimerização não-intencional, tal como a formação de polímeros contendo grandes quantidades de 1-hexeno, 2 (L/h) de metanol foram adicionados ao conteúdo descarregado do segundo frasco de polimerização para desativar o catalisador de polimerização. A partir daí, hexano e  
20 monômeros não-reagidos no conteúdo foram removidos com um aparelho de separação de solvente, e o resíduo foi seco para produzir um polímero. O polímero obtido no primeiro frasco de polimerização tinha uma densidade de 969 (kg/m<sup>3</sup>) MFR sob 2,16 kg de carga de 11 g/10 min e  $[\eta]$  de 1,22  
25 (dL/g). As condições operacionais foram controladas de modo que o polímero do primeiro frasco de polimerização e o polímero do segundo frasco de polimerização poderiam responder por 65% em peso e 35% em peso do polímero final, respectivamente. Como resultado, um polímero com uma  
30 densidade de 956 (kg/m<sup>3</sup>), MFR sob 21,6 kg de carga de 5,3

(g/10 min) e  $[\eta]$  de 3,67 (dL/g) foi obtido.

100 partes em peso das partículas do polímero foram misturadas com 0,10 parte em peso de tri(2,4-di-terc-butilfenil)fosfato como um antioxidante secundário e 0,10  
5 parte em peso de tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol como um estabilizador térmico. A mistura foi granulada usando um extrusor de hélice única produzido por Placo Co., Ltd. (diâmetro da hélice: 65 mm, L/D = 28, malhas da tela:  
10 40/60/80 x 2/60/40) em uma temperatura de 200 °C e uma produção de resina de 25 (kg/h). A amostra de medição foi então preparada. A amostra de medição foi formada em uma folha prensada, e as suas propriedades foram medidas. Os resultados estão estabelecidos na Tabela 2. De acordo com  
15 RMN  $^{13}\text{C}$ , a quantidade de ramificações metil por 1000 átomos de carbono foi menor do que 0,08. O polímero foi considerado como sendo muito bom no equilíbrio entre a rigidez e a força de impacto e o equilíbrio entre a rigidez e a força de fadiga em comparação com os Exemplos  
20 Comparativos. Além disso, o polímero apresentou força de arraste elástica muito pequena e alcançou excelente resistência de do mesmorção térmica (arraste) em comparação com os Exemplos Comparativos.

#### EXEMPLO 7

25 [Polimerização]

Um primeiro frasco de polimerização foi continuamente carregado com 45 (L/h) de hexano, 0,07 (mmol/h) em termos de átomo de zircônio do componente catalisador sólido ( $\delta$ ) do Exemplo Sintético 2, 20 (mmol/h) de trietilalumínio,  
30 13,0 (kg/h) de etileno e 59 (N-L/h) de moléculas de

hidrogênio. Além disso, 0,5 g/h de copolímero em bloco de (polietilenoglicol) (propilenoglicol) foi continuamente alimentado (EPAN 720 produzido por DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD) com uma viscosidade de 500 (mPa.s) conforme medido com um viscosímetro tipo B a 25 °C. A polimerização foi efetuada em uma temperatura de polimerização de 80 °C, uma pressão reacional de 7,6 (kg/cm<sup>2</sup>G) e um tempo de residência médio de 2,6 horas enquanto o conteúdo no frasco de polimerização foi continuamente descarregado para manter o nível do líquido no frasco de polimerização constante.

O conteúdo continuamente descarregado do primeiro frasco de polimerização foi alimentado em um tambor de esguicho mantido em uma pressão interna de 0,30 (kg/cm<sup>2</sup>G) e em uma temperatura de 60 °C onde etileno não-reagido e moléculas de hidrogênio foram substancialmente removidas.

O conteúdo foi então continuamente alimentado em um segundo frasco de polimerização juntamente com 43 (L/h) de hexano, 8,7 (kg/h) de etileno, 2,9 (N-L/h) de moléculas de hidrogênio e 44 (g/h) de 1-hexeno, e a polimerização foi continuamente efetuada em uma temperatura de polimerização de 75 °C, em uma pressão reacional de 3,3 (kg/cm<sup>2</sup>G) e em um tempo de residência médio de 1,4 horas.

O conteúdo no segundo frasco de polimerização foi continuamente descarregado para manter o nível do líquido no frasco de polimerização constante. Para evitar a polimerização não-intencional, tal como a formação de polímeros contendo grandes quantidades de 1-hexeno, 2 (L/h) de metanol foram adicionados ao conteúdo descarregado do segundo frasco de polimerização para desativar o catalisador de polimerização. A partir daí, hexano e

monômeros não-reagidos no conteúdo foram removidos com um aparelho de separação de solvente, e o resíduo foi seco para produzir um polímero. O polímero obtido no primeiro frasco de polimerização tinha uma densidade de 971 (kg/m<sup>3</sup>)

5 MFR sob 2,16 kg de carga de 14 g/10 min e  $[\eta]$  de 1,16 (dL/g). As condições operacionais foram controladas de modo que o polímero do primeiro frasco de polimerização e o polímero do segundo frasco de polimerização poderiam responder por 61% em peso e 39% em peso do polímero final,

10 respectivamente. Como resultado, um polímero com uma densidade de 958 (kg/m<sup>3</sup>), MFR sob 21,6 kg de carga de 5,5 (g/10 min) e  $[\eta]$  de 3,27 (dL/g) foi obtido.

100 partes em peso das partículas do polímero foram misturadas com 0,10 parte em peso de tri(2,4-di-terc-butilfenil)fosfato como um antioxidante secundário e 0,10

15 parte em peso de tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol como um estabilizador térmico. A mistura foi granulada usando um extrusor de hélice única produzido por Placo Co., Ltd.

20 (diâmetro da hélice: 65 mm, L/D = 28, malhas da tela: 40/60/80 x 2/60/40) em uma temperatura de 200 °C e uma produção de resina de 25 (kg/h). A amostra de medição foi então preparada. A amostra de medição foi formada em uma folha prensada, e as suas propriedades foram medidas. Os

25 resultados estão estabelecidos na Tabela 2. De acordo com RMN <sup>13</sup>C, a quantidade de ramificações metil por 1000 átomos de carbono foi menor do que 0,08. O polímero foi considerado como sendo muito bom no equilíbrio entre a rigidez e a força de impacto e o equilíbrio entre a rigidez

30 e a força de fadiga em comparação com os Exemplos

Comparativos. Além disso, o polímero apresentou força de arraste elástica muito pequena e alcançou excelente resistência de do mesmorção térmica (arraste) em comparação com os Exemplos Comparativos.

5 [EXEMPLO COMPARATIVO 1]

[Polimerização]

Um primeiro frasco de polimerização foi continuamente carregado com 45 (L/h) de hexano, 0,2 (mmol/h) em termos de átomo de zircônio do componente catalisador sólido ( $\delta$ ) do Exemplo Sintético 2, 20 (mmol/h) de trietilalumínio, 11,0 10 (kg/h) de etileno e 80 (N-L/h) de moléculas de hidrogênio. Além disso, 0,8 g/h de copolímero em bloco de (polietilenoglicol) (propilenoglicol) foi continuamente alimentado (ADEKA PLURONIC L-71 produzido por ADEKA 15 CORPORATION) com uma viscosidade de 370 (mPa.s) conforme medido com um viscosímetro tipo B a 25 °C. A polimerização foi efetuada em uma temperatura de polimerização de 85 °C, uma pressão reacional de 7,6 (kg/cm<sup>2</sup>G) e um tempo de residência médio de 2,4 horas enquanto o conteúdo no frasco 20 de polimerização foi continuamente descarregado para manter o nível do líquido no frasco de polimerização constante.

O conteúdo continuamente descarregado do primeiro frasco de polimerização foi alimentado em um tambor de esguicho mantido em uma pressão interna de 0,30 (kg/cm<sup>2</sup>G) e 25 em uma temperatura de 60 °C onde etileno não-reagido e moléculas de hidrogênio foram substancialmente removidas.

O conteúdo foi então continuamente alimentado em um segundo frasco de polimerização juntamente com 43 (L/h) de hexano, 5,5 (kg/h) de etileno, 3,4 (N-L/h) de moléculas de 30 hidrogênio e 66 (g/h) de 1-hexeno, e a polimerização foi

continuamente efetuada em uma temperatura de polimerização de 75 °C, em uma pressão reacional de 3,0 (kg/cm<sup>2</sup>G) e em um tempo de residência médio de 1,3 horas.

O conteúdo no segundo frasco de polimerização foi  
5 continuamente descarregado para manter o nível do líquido no frasco de polimerização constante. Para evitar a polimerização não-intencional, tal como a formação de polímeros contendo grandes quantidades de 1-hexeno, 2 (L/h) de metanol foram adicionados ao conteúdo descarregado do  
10 segundo frasco de polimerização para desativar o catalisador de polimerização. A partir daí, hexano e monômeros não-reagidos no conteúdo foram removidos com um aparelho de separação de solvente, e o resíduo foi seco para produzir um polímero. O polímero obtido no primeiro  
15 frasco de polimerização tinha uma densidade de 972 (kg/m<sup>3</sup>) e  $[\eta]$  de 0,95 (dL/g). As condições operacionais foram controladas de modo que o polímero do primeiro frasco de polimerização e o polímero do segundo frasco de polimerização poderiam responder por 70% em peso e 30% em  
20 peso do polímero final, respectivamente. Como resultado, um polímero com uma densidade de 955 (kg/m<sup>3</sup>) e  $[\eta]$  de 3,17 (dL/g) foi obtido.

100 partes em peso das partículas do polímero foram misturadas com 0,10 parte em peso de tri(2,4-di-terc-  
25 butilfenil)fosfato como um antioxidante secundário e 0,10 parte em peso de tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol como um estabilizador térmico. A mistura foi granulada usando um extrusor de hélice única produzido por Placo Co., Ltd.  
30 (diâmetro da hélice: 65 mm, L/D = 28, malhas da tela:

40/60/300 x 4/60/40) em uma temperatura de 200 °C e uma produção de resina de 25 (kg/h). A amostra de medição foi então preparada. A amostra de medição foi formada em uma folha prensada, e as suas propriedades foram medidas. Os resultados estão estabelecidos na Tabela 2. A amostra de medição foi formada em uma folha prensada, e as suas propriedades foram medidas. Os resultados estão estabelecidos na Tabela 1. Devido aos valores de MFR maiores do que aqueles dos Exemplos, a força de impacto e a força de fadiga foram menores e a força elástica de arraste foi maior do que nos Exemplos.

[EXEMPLO COMPARATIVO 2]

Péletes de polietileno de alta densidade catalisado por Ziegler (HI-ZEX 7500M produzido por Prime Polymer Co., Ltd.) (densidade = 957 (kg/m<sup>3</sup>),  $[\eta]$  = 3,90 (dL/g), quantidade de ramificações metil por 1000 [átomos de carbono de acordo com RMN <sup>13</sup>C = 0,3) foram usados diretamente como uma amostra de medição. O co-monômero foi 1-buteno. A amostra de medição foi formada em uma folha prensada, e as suas propriedades foram medidas. Os resultados estão estabelecidos na Tabela 2. O polímero foi considerado como sendo inferior no equilíbrio entre rigidez e força de impacto e no equilíbrio entre rigidez e fadiga em comparação com os polímeros dos Exemplos. Além disso, o polímero apresentou grande força de arraste elástica e fraca resistência de do mesmorção térmica (arraste) em comparação com os Exemplos.

[EXEMPLO COMPARATIVO 3]

50 partes em peso de péletes de polietileno de alta densidade catalisado por Ziegler (HI-ZEX 8200B

produzido por Prime Polymer Co., Ltd.) e 50 partes em peso de péletes de polietileno de alta densidade catalisado por Ziegler (HI-ZEX 5202B produzidos por Prime Polymer Co., Ltd.) foram misturados juntos. (A mistura tinha uma  
5 densidade de 956 (kg/m<sup>3</sup>) e  $[\eta]$  de 3,25 (dL/g), e a quantidade de ramificações metil por 1000 átomos de carbono de acordo com RMN <sup>13</sup>C foi 0,3). A mistura foi granulada usando um extrusor de hélice única produzido por Placo Co., Ltd. (diâmetro da hélice: 65 mm, L/D = 28, malhas da tela:  
10 40/60/300 x 4/60/40) em uma temperatura de 200 °C e uma produção de resina de 25 kg/h. Uma amostra de medição foi então preparada. A amostra de medição foi formada em uma lâmina prensada, e as suas propriedades foram medidas. Os resultados estão estabelecidos na Tabela 2. O polímero foi  
15 considerado como sendo inferior no equilíbrio entre rigidez e força de impacto e no equilíbrio entre rigidez e fadiga em comparação com os polímeros dos Exemplos. Além disso, o polímero apresentou grande força de arraste elástica e fraca resistência de do mesmorção térmica (arraste) em  
20 comparação com os Exemplos.

[EXEMPLO COMPARATIVO 4]

Um polietileno de alta densidade (Lupolen 4261 AG, produzido por Basell Polyolefins) foi usado diretamente como uma amostra de medição. A amostra de medição foi  
25 formada em uma lâmina prensada, e as suas propriedades foram medidas. Os resultados estão estabelecidos na Tabela 2. O polímero foi considerado como apresentando baixa rigidez, grande força de arraste elástica e fraca resistência de do mesmorção térmica (arraste) em comparação  
30 com os polímeros dos Exemplos.

## [EXEMPLO COMPARATIVO 5]

Um polietileno de alta densidade (Novatec HB111R produzido por Japan Polyethylene Corporation) foi usado diretamente como uma amostra de medição. A amostra de 5 medição foi formada em uma folha prensada, e as suas propriedades foram medidas. Os resultados estão estabelecidos na Tabela 2. O polímero foi considerado como tendo baixa rigidez, grande força de arraste elástica e fraca resistência de do mesmorção térmica (arraste) em 10 comparação com os polímeros dos Exemplos.

[Tabela 1]

	Unidade	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7
Sistema catalisador de polimerização		Metalo ceno	Metalo ceno	Metalo ceno	Metalo ceno	Metalo ceno	Metalo ceno	Metalo ceno
Densidade	kg/m <sup>3</sup>	955	955	957	958	958	956	958
[ $\eta$ ]	dL/g	3,72	3,72	4,44	3,86	3,63	3,67	3,27
MFR sob carga de 2,16 kg	g/10 min	0,020	0,027	0,010	0,017	0,020	0,024	0,028
MFR sob carga de 5 kg	g/10 min	0,15	0,18	0,07	0,13	0,15	0,17	0,19
MFR sob carga de 21,6 kg	g/10 min	4,8	4,9	2,1	5,1	4,8	5,3	5,5
Módulo flexural	MPa	1210	1210	1230	1260	1230	1260	1210
Impacto elástico a -40 °C (não-CHANFRADO)	kJ/m <sup>2</sup>	338	305	481	342	371	348	385

FNFT a 80 °C para 10.000 ciclos	MPa	10,95	8,33	9,88	11,71	9,56	10,33	8,87
FNFT a 80 °C por 100.000 ciclos	MPa	7,64	6,57	6,12	7,31	6,27	7,03	5,94
Força elástica de arraste (80 °C, 6 MPa, 100 h)	%	8,3	8,5	7,5	8,1	8,2	8,3	8,2

[Tabela 2]

	Unidade	Ex. Comp. 1	Ex. Comp. 2	Ex. Comp. 3	Ex. Comp. 4	Ex. Comp. 5
Sistema catalisador de polimerizaçã o		Metaloceno	Ziegler	Ziegler	-	-
Densidade	kg/m <sup>3</sup>	955	957	956	949	948
[η]	dL/g	3,17	3,90	3,25	3,53	3,48
MFR sob carga de 2,16 kg	g/10 min	0,005	0,025	0,12	0,05	0,04
MFR sob carga de 5 kg	g/10 min	0,34	0,20	0,62	0,32	0,24
MFR sob carga de 21,6 kg	g/10 min	9,9	7,8	11	5,9	5,5

Módulo flexural	MPa	1210	1260	1260	930	930
Impacto elástico a -40 °C (não-CHANFRADO)	kJ/m <sup>2</sup>	222	156	210	270	240
FNFT a 80 °C para 10.000 ciclos	MPa	7,56	7,76	6,23	10,13	7,75
FNFT a 80 °C por 100.000 ciclos	MPa	4,48	4,96	4,18	5,74	5,01
Força elástica de arraste (80 °C, 6 MPa, 100 h)	%	9,0	23,3	20,1	27,5	27,3

#### APLICABILIDADE INDUSTRIAL

As composições de resina de etileno da presente invenção fornecem artigos moldados a sopro, preferivelmente tanques de combustível, os quais têm excelentes propriedades de longa duração, tais como elevada resistência de impacto e resistência de arraste mesmo quando eles são produzidos com espessura reduzida. A moldagem a sopro e extrusão das composições de resina fornece tanques de combustível com excelentes propriedades inacreditáveis até agora.

**REIVINDICAÇÕES**

1. Composição de resina de etileno moldada a sopro **caracterizada** pelo fato de que compreende um polímero de etileno individual ou dois ou mais polímeros de etileno na  
5 faixa de 99% em peso ou mais, em que os polímeros de etileno satisfazem os seguintes requisitos [1], [2] e [3] ao mesmo tempo e a composição de resina de etileno satisfaz os seguintes requisitos [a], [b], [c], [d], [e], [f] e [h] ao mesmo tempo:

10 [1] o polímero de etileno é preparado por um processo de dois estágios no qual um homopolímero de etileno é sintetizado no primeiro estágio do reator de polimerização em uma quantidade correspondendo a 50 a 75% em peso e um copolímero de etileno é sintetizado no segundo estágio do  
15 reator de polimerização em uma quantidade correspondendo a 25 a 50% em peso, com base no polímero final;

[2] a viscosidade intrínseca do homopolímero de etileno medida a 135°C em uma solução de decalina está na faixa de 0,6 a 1,8 (dl/g);

20 [3] a viscosidade intrínseca do copolímero de etileno medida a 135°C em uma solução de decalina está na faixa de 6,5 a 15 (dl/g);

[a] a taxa de fluxo do fundido (MFR) em uma temperatura de 190°C sob uma carga de 21,6 kg está na faixa  
25 de 1,0 a 9,0 g/10 min;

[b] a densidade está na faixa de 955 a 970 kg/m<sup>3</sup>;

[c] a quantidade de ramificações metil por 1000 átomos de carbono é menor do que 0,1 de acordo com RMN <sup>13</sup>C;

[d] a força de impacto elástica medida a -40 °C de  
30 acordo com JIS K 7160 não é menor do que 270 kJ/m<sup>2</sup>;

[e] o módulo de dobramento medido de acordo com JIS K 7171 está na faixa de 1.100 a 1.700 Mpa;

[f] em um teste de fadiga elástica de chanfro completo (FNFT, temperatura de teste: 80°C, velocidade de teste: 0,5 Hz) de acordo com JIS K 6774, o estresse efetivo está na faixa de 5 a 12 MPa quando a quantidade de ciclos para fraturar é 10.000 e o estresse efetivo está na faixa de 4 a 8 MPa quando a quantidade de ciclos para fraturar é 100.000;

[h] a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  medida a 135°C em uma solução de decalina está na faixa de 3,0 a 5,0 (dL/g).

2. Composição de resina de etileno moldada a sopro, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de satisfazer ainda o requerimento a seguir [g]:

[g] em um teste de arraste elástico (temperatura de teste: 80 °C) de acordo com JIS K 7115, a força de arraste em uma força de teste de 6 MPa depois de 100 horas não é maior do que 10%.

3. Artigo moldado a sopro **caracterizado** pelo fato de compreender uma camada compreendendo a composição de resina de etileno moldada a sopro como definida na reivindicação 1 ou 2.

4. Tanque de combustível **caracterizado** pelo fato de compreender o artigo moldado a sopro como definido na reivindicação 3.

5. Tanque de combustível que é um artigo moldado a sopro **caracterizado** pelo fato de compreender uma estrutura laminada com uma camada de polietileno (I) compreendendo a composição da resina de etileno moldada a sopro como definida na reivindicação 1 ou 2, uma camada de barreira

(II), uma camada reciclada (III) e uma camada adesiva (IV).

6. Tanque de combustível, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que a camada de polietileno (I) e a camada de barreira (II) são laminadas  
5 juntas através da camada adesiva (IV).

7. Tanque de combustível, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **caracterizado** pelo fato de que a camada de barreira (II) compreende um copolímero de etileno/álcool vinílico.