



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

(11) PI 0516921-6 B1

(22) Data do Depósito: 04/10/2005

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



(54) Título: HOMOPOLÍMERO OU COPOLÍMERO DE ETILENO E PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO COM INICIAÇÃO VIA RADICAL LIVRE

(51) Int.Cl.: C08F 10/00; C08F 10/02

(30) Prioridade Unionista: 02/11/2004 US 60/624,434

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

(72) Inventor(es): CHRISTOPHER W. CONRAD, DAVID T. GILLESPIE, CHRISTOPHER R. EDDY

"HOMOPOLÍMERO OU COPOLÍMERO DE ETILENO E PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO COM INICIAÇÃO VIA RADICAL LIVRE"

[0001] A presente invenção refere-se aos homopolímeros e copolímeros de etileno, e mais particularmente, às resinas tipo LDPE (polietileno de baixa densidade). Cada tipo de reator tem suas vantagens, mas a economia e o design de produto criam a necessidade de melhoramentos. A operação e os tipos de reatores empregados podem afetar dramaticamente as propriedades físicas do LDPE resultante. Tais melhoramentos são desejados em aplicações tais como, película vazada e expandida, onde se desejam, especialmente, boas propriedades ópticas (por exemplo, géis baixos, especialmente microgéis). Descobrimos um novo processo de polimerização para produzir LDPE, e que o próprio LDPE resultante, tem uma combinação de propriedades físicas até agora desconhecida.

[0002] Um primeiro objetivo da presente invenção é prover homopolímeros e copolímeros de etileno caracterizados por terem ramificação de cadeia longa, e por terem uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , e um GPC-LALLS CDF que satisfaçam a seguinte relação: $y \geq 0,0663x - 0,015$, na qual $y = \text{GPC-LALLS CDF}$ e $x = M_w/M_n$ medido por GPC convencional, e sendo que uma linha traçada de onde o cromatograma de LS cruza com peso molecular 350.000 e peso molecular 1.150.000 tem uma inclinação positiva.

[0003] Os polímeros da invenção têm uma ramificação de cadeia longa evidenciada por ter uma relação de M_w GPC e uma viscosidade de cisalhamento zero (η_0) (Pa*s) de $\log(\eta_0 \text{ (Pa*s)}) \leq 3,6607 * \log (M_w \text{ GPC}) - 14,678$. Determina-se a viscosidade de cisalhamento zero por deformação tal como discutido em Karjala, T.P., R.L. Sammler, W. Huang, M.A. Mangnus, e M.S.

Johnson, "Rheological Methods for the Detection of Low Levels of Long-Chain Branching in Polyolefins", SPE ANTEC Proceedings, Chicago, p. 1018, 17-20 de maio (2004), e em Sammler R.L., T.P. Karjala, W. Huang, M.A. Mangnus, L.G. Hazlitt, e M.S. Johnson, "Zero-Shear Viscosity/Molecular Weight Method for the Detection of Long-Chain Branching in Polyolefins", SPE ANTEC Proceedings, Chicago, p. 1023, 17-20 de maio (2004). Os homopolímeros e copolímeros de etileno têm, preferivelmente um conteúdo de microgel menor ou igual a 3.000 contagens (tendo um diâmetro médio de 200 a 400 micrometros/50.000 polegadas quadradas de área de película). Os homopolímeros e copolímeros de etileno podem ter um índice de fusão de 0,15 a 2000 g/10 minutos, preferivelmente de 0,15 a 20, e especialmente de 0,2 a 8 g/10 minutos.

[0004] Os homopolímeros e copolímeros de etileno da invenção podem ter uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , entre 2 e 7, preferivelmente de 4 a 7.

[0005] Outro objetivo da presente invenção é prover um processo de polimerização com iniciação por radicais livres para a preparação de polímeros e copolímeros de etileno, compreendendo reagir etileno e, opcionalmente, um ou mais comonômeros numa pressão elevada, convenientemente entre 13.000 psig e 100.000 psig, e em temperatura de reator de 115°C a 400°C, preferivelmente de 125-400°C, mais preferivelmente de 140-350°C, especialmente de 165-320°C, num sistema de reatores compreendendo pelo menos um reator tubular, e pelo menos um reator autoclave, sendo que a carga de monômeros nos reatores divide-se em múltiplas correntes de carga de monômero, e sendo que pelo menos uma corrente de carga de monômero no reator tubular compreende monômero não

reagido ou preferivelmente consiste essencialmente de monômero não reagido. O processo pode usar uma combinação de reatores tubulares e autoclaves, operados em série, no sentido da ordem seqüencial (isto é, o reator autoclave seguido pelo reator tubular) sendo que a carga de monômeros em cada reator divide-se em múltiplas correntes de carga de monômero.

[0006] O processo também pode usar uma combinação de reatores tubulares e autoclaves, preferivelmente operados em série no sentido da ordem seqüencial, sendo que a carga de monômeros em cada reator divide-se em múltiplas correntes de carga de monômero, sendo que cada corrente de carga de monômero está numa temperatura menor que a temperatura do reator.

[0007] A divisão máxima de corrente de carga de monômero para o reator tubular pode ser definida por $y = 1 - (0,35)^x$ onde y representa a carga máxima de monômero para o reator tubular como uma fração da carga total de reator e x representa o número de total de cargas para o reator tubular.

[0008] De acordo com um aspecto adicional, provê-se um processo de polimerização com iniciação por radicais livres para a preparação de homopolímeros e copolímeros de etileno, usando combinações de reatores tubulares e autoclaves onde a carga de monômeros divide-se para a seção tubular do reator numa fração maximamente definida por $y = 1 - (0,35)^x$ onde y representa a carga máxima de monômero para o reator tubular como uma fração da carga total de reator e x representa o número de total de cargas para o reator tubular. O polímero produzido nestas condições dá vantagens em flexibilidade de produto e pode aumentar a conversão dependendo do tipo de

produto.

[0009] A Figura 1 é uma representação gráfica do processo usado para determinar diâmetro circular equivalente para géis de formas irregulares;

[00010] A Figura 2 é um exemplo de cromatograma de espalhamento de luz apropriado para a verificação de separação de coluna apropriada e taxa apropriada de cisalhamento para GPC;

[00011] A Figura 3 é um gráfico da fração máxima de monômeros preferidos que podem ser alimentados no tubo como uma função de injeções de monômero no tubo;

[00012] A Figura 4 representa graficamente a resposta ao espalhamento de luz (resposta LS) contra log de peso molecular (por cromatografia de permeação em gel (GPC)) para os Exemplos 1, 2 e 3;

[00013] A Figura 5 representa graficamente a resposta ao espalhamento de luz (resposta LS) contra log de peso molecular (por cromatografia de permeação em gel (GPC)) para os Exemplos 2 e 4, assim como para os Exemplos Comparativos 1 e 2; e

[00014] A Figura 6 representa graficamente a fração cumulativa de detector (CDF) de espalhamento de luz laser (LALLS) contra distribuição de peso molecular (GPC) para os Exemplos 1-4, assim como para os Exemplos Comparativos 1 e 2.

[00015] A presente invenção refere-se a um processo de homopolimerização ou de copolimerização de etileno em alta pressão mantendo uma relação de CDF contra M_w/M_n (também conhecida como polidispersão ou PDI) de $y \geq 0,0663x - 0,015$, na qual $y = \text{GPC-LALLS CDF}$ e $x = M_w/M_n$ medido por GPC convencional, e sendo que uma linha traçada de onde o

cromatograma de LS cruza com peso molecular 350.000 e peso molecular 1.150.000 tem uma inclinação positiva, tendo ramificação de cadeia longa e mantendo um conteúdo de microgel abaixo de 3.000 contagens, onde os microgéis são definidos como estando na faixa de 200-400 microns por 50.000 polegadas quadradas de área de película.

[00016] Estes polímeros podem, por exemplo, ser preparados em processos de polimerização iniciados por radicais em alta pressão, sendo que pode ser usada uma ampla variedade de agentes de transferência e/ou comonômeros. Os agentes de transferência típicos que podem ser usados incluem, mas não se limitam a propileno, isobutano, n-butano, 1-butenos, metil etil cetona, aldeído propiônico, isopar e isopropanol. Os comonômeros típicos que podem ser usados incluem, mas não se limitam a propileno, 1-butenos, ácido acrílico, ácido metacrílico, acetato de vinila, silano, estireno, acrilato de etila, e monóxido de carbono.

[00017] Usam-se os agentes de transferência de cadeia ou telógenos para controlar o índice de fusão num processo de polimerização. A transferência de cadeia envolve a terminação de cadeias poliméricas em crescimento, limitando assim o peso molecular final do material polimérico. Tipicamente, os agentes de transferência de cadeia são doadores de átomos de hidrogênio que reagirão com uma cadeia polimérica em crescimento interrompendo a reação de polimerização da dita cadeia. Estes agentes podem ser de muitos tipos diferentes, de hidrocarbonetos saturados ou insaturados a aldeídos, cetonas ou álcoois.

[00018] Controla-se o índice de fusão (ou MI ou I_2), que se relaciona com o peso molecular, controlando a concentração do

agente de transferência de cadeia. Após a doação de um átomo de hidrogênio, o agente de transferência de cadeia forma um radical que pode reagir com os monômeros, ou com polímeros ou oligômeros já formados, iniciando uma nova cadeia polimérica. Isto significa que quaisquer grupos funcionais presentes nos agentes de transferência de cadeia serão introduzidos nas cadeias poliméricas.

[00019] Um grande número de agentes de transferência de cadeia, por exemplo, propileno e 1-butenos, que têm uma ligação insaturada olefinicamente, também podem ser incorporados, eles próprios, na cadeia polimérica, via uma reação de copolimerização. Em muitos processos, usam-se dois tipos de agentes de transferência de cadeia de modo a controlar tanto o índice de fusão como a densidade dos polímeros preparados.

[00020] O índice de fusão do polímero produzido pode ser controlado variando a quantidade de agente de transferência de cadeia presente durante a polimerização, usualmente, misturando quantidades variáveis de agente de transferência de cadeia com o monômero ou mistura de monômeros antes da polimerização. Os polímeros produzidos na presença de agentes de transferência de cadeia são modificados em várias das propriedades físicas tais como processabilidade, propriedades ópticas tais como névoa e claridade, densidade, dureza, ponto de escoamento, resistência ao estiramento e ao dilaceramento de película. Tais produtos poliméricos tendo uma MWD estreita são muito apropriados para a produção de películas vazadas e expandidas de LDPE de alta claridade, entretanto aplicações de revestimento por extrusão requerem, freqüentemente, polímeros tendo distribuições de peso molecular mais largas.

O processo típico conhecido na técnica para produzir material de MWD estreita envolve o uso de reatores tubulares com taxas de conversão de no máximo 30-40 por cento devido às altas temperaturas de reação e altas pressões de reação para produzir estes produtos. Reatores autoclaves convencionais também podem produzir MWD estreita em conversão de no máximo 15-19 por cento. O processo da presente invenção é, portanto um pouco contra-intuitivo.

Determinação de gel

[00021] O procedimento seguinte pode ser usado para determinar o conteúdo de gel de polímeros:

[00022] Extrudam-se pelotas de polímero numa película. O contador de gel forma imagens, detecta e depois classifica os géis presentes na película. O contador de gel consiste de uma fonte de luz, câmara de exploração linear (detector de CCD) e um processador de imagem. O contador de gel é configurado em modo de transmissão, com a película passando entre a fonte de luz e a câmara. Usa-se uma câmara de sistemas de controle óptico (OSC) FS3.

[00023] Ilumina-se a película com a fonte de luz. A câmara mede a intensidade da luz transmitida. Os géis refratarão a luz reduzindo a quantidade de luz que alcança a câmara. Cria-se uma imagem digitalizada do gel. Determina-se sua área somando os elementos de imagem (pixels) que ela inclui. Determina-se o diâmetro do gel calculando o diâmetro de um círculo com uma área equivalente à área de gel medida (diâmetro circular equivalente). Este processo está representado graficamente na Figura 1.

[00024] Baseado no diâmetro derivado mostrado na Figura 1, os géis são agrupados em classes de tamanho tal como segue:

Parâmetro	Faixa de diâmetro
Microgéis	200-400 μm
Géis pequenos	400-800 μm
Géis médios	800-1600 μm
Géis grandes	> 1600 μm

[00025] Gel: um nódulo de qualquer material presente na película de polímero. As propriedades do nódulo são tais que ele não se mistura na matriz polimérica. O presente método não distingue nódulos poliméricos de nódulos não poliméricos.

[00026] A câmara detectará qualquer gel médio ou grande que passe. Entretanto, tais géis são raros. Conseqüentemente, os números observados de géis mostrarão flutuações estatísticas significativas.

[00027] Um ciclo de análise inspeciona 50.000 polegadas² de película. A espessura de película é de 3 milésimo de polegada e o diâmetro de bolha é de 6 polegadas.

[00028] Fabricação de película: As contagens de gel baseiam-se em película expandida. A bolha deve ser mantida com diâmetro de 6 polegadas e espessura de 3 milésimos de polegada. Todas as contagens de gel são classificadas por tamanho e informadas por 50.000 polegadas².

Determinação da arquitetura molecular

[00029] De modo a determinar a arquitetura molecular de várias composições poliméricas, usa-se o seguinte procedimento:

[00030] O sistema cromatográfico consiste de um cromatógrafo de alta temperatura Waters 150C (Milford, CA) equipado com um detector de espalhamento de luz laser de 2 ângulos Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, MA). Para os propósitos de cálculo usa-se o ângulo de 15 graus do detector de espalhamento de luz. Executa-se a coleta de dados usando o software Viscotek TriSEC versão 3 e um gerenciador

de dados Viscotek DM400 de 4 canais. O sistema é equipado com um dispositivo degaseificador de solvente na linha de Polymer Laboratories.

[00031] O compartimento de carrossel foi operado a 140°C e opera-se o compartimento de coluna a 150°C. As colunas usadas são 4 colunas de 13 microns 30 cm Shodex HT 806M e uma coluna de 13 microns 15 cm Shodex HT 803. O solvente usado é 1,2,4-tricloro-benzeno. As amostras são preparadas numa concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente. O solvente cromatográfico e o solvente de preparação de amostra contêm 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas as fontes de solvente são pulverizados com nitrogênio. Agitam-se suavemente as amostras de polietileno a 160°C por 4 horas. O volume de injeção usado é de 200 microlitros e a taxa de fluxo é de 0,67 mililitro/minuto.

[00032] A calibração do conjunto de coluna de GPC é executada com 21 padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, arrançados em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma dezena de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados a 0,025 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares maiores ou iguais a 1.000.000 e 0,05 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com agitação suave por 30 minutos. Usam-se primeiro as misturas com padrões estreitos e em ordem decrescente do componente de peso molecular máximo para minimizar a

degradação. Os pesos moleculares picos de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a seguinte equação (tal como descrito em Williams e Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B$$

onde M é o peso molecular, A tem um valor de 0,41 e B é igual a 1,0.

[00033] Usa-se um polinômio de quarta ordem para ajustar os respectivos pontos de calibração de polietileno equivalente.

[00034] A contagem de placa total do conjunto de coluna de GPC é executada com eicosano (preparado a 0,04 g em 50 mililitros de TCB e dissolvido por 20 minutos com agitação suave). A contagem de placa e simetria são medidas numa injeção de 200 microlitros de acordo com as seguintes equações:

$$\text{Contagem de placa} = 5,54 \times (\text{RV em pico máximo} / (\text{largura de pico em meia altura}))^2$$

onde RV é o volume de retenção em mililitros e a largura de pico está em mililitros.

$$\text{Simetria} = (\text{largura de pico posterior em um décimo de altura} + \text{RV em pico máximo}) / (\text{RV em pico máximo} - \text{largura de pico frontal em um décimo de altura})$$

onde RV é o volume de retenção em mililitros e a largura de pico está em mililitros.

[00035] A abordagem sistemática para a determinação de deslocamentos de multi-detectores é feita de maneira consistente com aquela publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey e Balke, Chromatography Polym., capítulo 12 (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym., capítulo 13 (1992)), otimizando resultados de log de

detector dual de poliestireno amplo Dow 1683 para resultados de calibração de coluna de padrão estreito da curva de calibração de padrões estreitos usando software interno. Os dados de peso molecular para determinação de ordenada são obtidos de maneira consistente com aquela publicada por Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) e Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987). A concentração injetada global usada para a determinação do peso molecular é obtida da área de índice de refração da amostra de da calibração de detector de índice de refração de um homopolímero de polietileno linear de peso molecular 115.000. As concentrações cromatográficas presumidas suficientemente baixas para eliminar efeitos de 2º coeficiente virial de endereçamento (efeitos de concentração sobre o peso molecular).

[00036] De modo a monitorar os desvios durante o tempo, que podem conter um componente de eluição (causados por mudanças cromatográficas) e um componente de taxa de fluxo (causados por mudanças de bomba), um pico estreito eluindo no fim do período é geralmente usado como "pico marcador". Portanto, estabelece-se um marcador de taxa de fluxo baseado no desequilíbrio de pico de ar entre o solvente de sistema cromatográfico degaseificado e a amostra de eluição numa das misturas de coquetel de poliestireno. Este marcador de taxa de fluxo é usado para corrigir linearmente a taxa de fluxo para todas as amostras por alinhamento dos picos de ar. Quaisquer mudanças no tempo do pico de marcador são então presumidas para estarem relacionadas à alteração tanto na taxa de fluxo como no declive cromatográfico.

[00037] Para facilitar a precisão máxima de uma medida RV

do pico de marcador de fluxo, usa-se uma rotina de ajustes por mínimos quadrados para ajustar o pico do cromatograma de concentração de marcador de fluxo para uma equação quadrática. A derivada primeira da equação quadrática é então usada para descobrir a verdadeira posição de pico. Após calibrar o sistema baseado num pico de marcador de fluxo, a taxa de fluxo efetiva (como uma medida de declive de calibração) é calculada como Equação 1. Num sistema SEC em alta temperatura, um pico de desequilíbrio de antioxidante ou um pico de ar (se a fase móvel está suficientemente desgaseificada) pode ser usado como um marcador de fluxo efetivo. As características principais de um marcador de taxa de fluxo efetivo são as seguintes: o marcador de fluxo deve ser monodisperso; o marcador de fluxo deve eluir próximo ao volume total de permeação de coluna; o marcador de fluxo não deve interferir com a janela de integração cromatográfica da amostra.

Equação 1

[00038] Taxa de fluxo efetivo = taxa de fluxo nominal * calibração de marcador de fluxo / marcador de fluxo observado.

[00039] O conjunto de coluna preferido é o de tamanho de partícula de 13 microns e porosidade "mista" para separar adequadamente as frações de peso molecular máximo apropriadas para as reivindicações.

[00040] A verificação de separação de coluna adequada e da taxa de cisalhamento apropriada pode ser feita observando o ângulo baixo (menos que 20 graus) do detector de espalhamento de luz na linha num padrão de polietileno de baixa densidade em alta pressão NBS 1476. O cromatograma de espalhamento de

luz apropriado deve aparecer bimodal (pico de NW muito elevado e pico de peso molecular moderado) como mostrado na Figura 2 abaixo. Haverá separação adequada demonstrando uma altura de vala entre os dois picos menor que metade da altura de pico LS total. A contagem de placa para o sistema cromatográfico (baseada em eicosano discutido anteriormente) deve ser maior que 32.000 e a simetria deve estar entre 1,00 e 1,12. A fração CDF (LS) de NBS 1476 entre pesos moleculares 350.000 e 1.150.000 é calculada como aproximadamente 0,175. Deve-se notar que 1.150.000 ocorre aproximadamente na posição de pico de peso molecular elevado de LALLS.

Deteção por LS de NBS 1476

[00041] Os cálculos das frações cumulativas de detector e do detector de espalhamento de luz de baixo ângulo ("CFD LS") são executados através das seguintes etapas: (1) corrigir o cromatograma de fluxo linearmente baseado na razão de volume de retenção relativo do pico de ar entre a amostra e aquela de uma mistura de coquetel de padrões estreitos; (2) Corrigir o deslocamento de detector de espalhamento de luz em relação ao refratômetro tal como descrito na seção de calibração; (3) Subtrair linhas de base dos cromatogramas de espalhamento de luz e de refratômetro e ajustar janelas de integração certificando-se integrar toda a faixa de volume de retenção de baixo peso molecular no cromatograma de espalhamento de luz que é observável do cromatograma de refratômetro; (4) calcular os pesos moleculares em cada fatia de dados baseado na curva de calibração de poliestireno, modificada pelo fator de conversão de poliestireno para polietileno (0,41) tal como descrito na seção de calibração; (5) calcular a fração cumulativa de detector (CDF) do cromatograma de LALLS (CDFLS)

baseado em sua altura de pico subtraído de linha de base (H) de alto para baixo peso molecular (de baixo para alto volume de retenção) em cada fatia de dados (i) de acordo com a seguinte equação:

$$CDF_i = \frac{\sum_{j=\text{índice de RV mínimo}}^i H_j}{\sum_{j=\text{índice de RV mínimo}}^{\text{índice de RV máximo}} H_j}$$

onde i está entre a índice de RV mínimo e o índice de RV máximo; (6) obtém-se um gráfico de CDF contra peso molecular calculando a CDF em cada fatia de dados integrados da etapa (5) e plotando-os contra o log do peso molecular equivalente de polietileno em cada fatia de dados integrados da etapa (4); (7) a faixa através da qual se seleciona a "CDF" (fração cumulativa de detector) para esta invenção particular é de peso molecular de 350.000 a 1.150.000. O declive desta região também é importante para esta invenção; determina-se o declive por uma linha traçada de onde o cromatograma de LS intercepta com o peso molecular 350.000 e com o peso molecular 1.150.000 e necessita ser positivo. A CDF para NBS 1476 é de cerca de 0,175 para a faixa de peso molecular de 350.000 a 1.150.000 e NBS também tem um declive positivo entre estes dois pontos de peso molecular.

[00042] Determina-se o índice de fusão (I_2) (gramas/10 minutos) de acordo com ASTM D 1238, Condição E (190°C/2,16 kg). Determinam-se as densidades dos produtos poliméricos de acordo com ASTM D-792.

[00043] Os polímeros da invenção têm, preferivelmente, uma resistência à fusão (em centiNewtons) maior ou igual a $7,5 \cdot (\text{índice de fusão (medido em gramas/10 minutos)})^{-0,6}$, preferivelmente maior ou igual a $9,5 \cdot (\text{índice de fusão})^{-0,6}$

mais preferivelmente maior ou igual a $11,5 \cdot (\text{índice de fusão})^{-0,6}$, e preferencialmente têm uma distribuição de peso molecular entre 2 e 7.

[00044] "Resistência à fusão" que também se refere na técnica relevante como "tensão de fusão" é aqui definida e quantificada para significar a solicitação ou força (aplicada por um tambor terminal equipado com uma célula de deformação) requerida para estirar um extrudado fundido numa velocidade de tração na qual os platôs de resistência à fusão antes da taxa de ruptura acima de seu ponto de fusão quando ele passa através da matriz de um plastômetro padrão tal como um descrito em ASTM D 1238-E. Determinam-se os valores de resistência à fusão, que são aqui informados em centiNewtons (cN), usando um Gottfert Rheotens a 190°C.

[00045] O termo "copolímero de etileno", tal como usado na presente descrição e nas reivindicações, refere-se aos polímeros de etileno e, opcionalmente, a um ou mais comonômeros. Os comonômeros apropriados para serem usados nos polímeros de etileno da presente invenção e dando as mesmas tendências nas propriedades dos polímeros são, por exemplo, monômeros insaturados etilenicamente e especialmente alfa-olefinas de C_3 a C_{20} , compostos acetilênicos, dienos conjugados e não conjugados, polienos, monóxido de carbono, ácido (met)acrílico, acetato de vinila, estireno e acrilatos de alquil de C_2 a C_6 .

[00046] O termo "polímero", tal como usado aqui, refere-se a um composto polimérico preparado polimerizando monômeros, sejam eles do mesmo tipo ou de tipos diferentes. O termo genérico polímero inclui o termo "homopolímero", usualmente empregado referindo-se ao polímero preparado a partir de

apenas um tipo de monômero assim como "copolímero" que se refere aos polímeros preparados a partir de dois ou mais monômeros diferentes.

[00047] O termo "LDPE" também pode referir-se a "polímero de etileno de alta pressão" ou "polietileno altamente ramificado" e é definido para significar que o polímero é parcialmente ou inteiramente homopolimerizado ou copolimerizado em reatores tubulares e autoclaves em pressões acima de 13.000 psig com o uso de iniciadores de radicais livres, tais como peróxidos (vide, por exemplo, U.S. 4.599.392, que aqui se incorpora por referência).

[00048] Os polímeros da presente invenção têm um peso molecular médio ponderal entre menos que 5.000 até 500.000 e mais preferivelmente entre 10.000 e 250.000.

[00049] Executa-se o processo da presente invenção numa pressão elevada, o que significa no contexto da presente invenção que a pressão de reação é de pelo menos 13.000 psig, convenientemente entre 17.000 psig e 45.000 psig.

[00050] O processo da presente invenção é um processo de polimerização via radicais livres. No presente processo, não é crítico o tipo de iniciador de radicais livres a ser usado. Geralmente, os iniciadores de radicais livres que se usam em tais processos são oxigênio, que é utilizável em reatores tubulares em quantidades convencionais entre 0,0001 e 0,005 por cento em peso relativas ao peso de monômero polimerizável, e peróxidos orgânicos. Os iniciadores preferidos são peroxi pivalato de terciobutila, peróxido de diterciobutila, peroxi acetato de terciobutila e peroxi-2-hexanoato de terciobutila ou misturas dos mesmos. Estes iniciadores de peróxidos orgânicos são usados em quantidades

convencionais entre 0,005 e 0,2 por cento em peso relativas ao peso de monômeros polimerizáveis. A quantidade de agente de transferência de cadeia usada no processo da presente invenção fica, geralmente entre 0,03 e 10,0 por cento em peso as mistura reagente total, e preferivelmente entre 0,5 e 3,5 por cento em peso.

[00051] Para processos de polimerização iniciados por radicais livres em alta pressão são conhecidos, da técnica anterior, dois tipos de reatores. No primeiro tipo, se usa um recipiente de autoclave agitado tendo uma ou mais zona de reação: o reator autoclave. No segundo tipo, usa-se um tubo encamisado como um reator, sendo que o tubo tem uma ou mais zonas de reação: o reator tubular. Define-se o início de uma zona de reação pela injeção lateral qualquer iniciador de reação, etileno, telômero, comonômeros assim como qualquer combinação dos mesmos. O processo em alta pressão da presente invenção dando homopolímeros ou copolímeros de etileno tendo as propriedades vantajosa encontradas de acordo com a invenção, pode ser executado numa reator autoclave tendo pelo menos uma zona de reação ou numa combinação de um reator tubular e um reator autoclave, cada um compreendendo uma ou mais zonas de reação.

[00052] No presente processo, a pressão no reator autoclave, que contém mais do que uma zona de reação é relativamente alta quando comparada com processos de técnicas anteriores usando reatores autoclaves, e preferivelmente está entre 17.000 e 45.000 psig. Numa incorporação muitíssimo preferida, a pressão de reator é de pelo menos 24.000 psig, por exemplo, 26.500 psig.

[00053] Os valores elevados de pressão usados no processo

da invenção têm um efeito direto na distribuição de peso molecular do polímero e na fração GPC-LALLS CDF. Geralmente, quanto maior for a pressão de reação menor a distribuição de peso molecular provida pela reação ocorrendo em condições de fase única. Numa incorporação preferida do processo da invenção usa-se uma combinação de um reator autoclave compreendendo pelo menos uma zona de reação e um reator tubular convencional tendo pelo menos uma zona de reação. Tal reator tubular convencional é resfriado por uma camisa de água externa e tem pelo menos um ponto de injeção para iniciador e/ou monômero e/ou agente de transferência de cadeia.

[00054] Os comprimentos apropriados, mas não limitativos, de reator podem estar entre 100 e 3000 metros, preferivelmente entre 200 e 300 metros. Normalmente, o reator autoclave tem vários pontos de injeção para iniciador e/ou monômero. A particular combinação de reatores usada permite taxas de conversão de cerca de 20 por cento ou maior, que é significativamente maior que as taxas de conversão obtidas para reatores autoclaves padrões, que permitem taxas de conversão típicas de 16 a 18 por cento, expressas como conversão de etileno, para a produção de polímeros na faixa de distribuição de peso molecular de 2 a 7. Atribui-se esta taxa de conversão relativamente baixa de 16 a 18 por cento ao fato de que os reatores autoclaves devem operar tipicamente em temperaturas relativamente baixas e/ou temperaturas de alimentação baixas para obter polímeros com estas frações GPC-LALLS CDF em dadas distribuições de peso molecular.

[00055] Quando se usa uma combinação de reator tubular e autoclave, é possível prover polímeros que são utilizáveis

para aplicações de película expandida ou vazada (M_w/M_n entre 2 a 7), aplicações de película de contração, aplicações de misturas com outros polímeros naturais ou sintéticos, aplicações de reticulação com ou sem estar misturados com outros polímeros naturais ou sintéticos, e aplicações de moldagem por injeção, dependendo das condições de reação. Os polímeros apropriados para estas aplicações podem ser obtidos controlando a temperatura nas duas zonas de reação da autoclave entre 140 e 220°C, enquanto a temperatura de entrada das correntes de carga de monômero para ambas as zonas de reação está entre 0 e 110°C, preferivelmente entre 0 e 80°C, mais preferivelmente entre 0 e 40°C; e controlando uma temperatura máxima no reator tubular num valor entre 160 e 360°C, enquanto a temperatura de iniciação no tubo está entre 120 e 200°C. O produto polimérico obtido num tal processo, preferivelmente entre 3 e 12 por cento em peso de monômero, baseado na quantidade total de monômero introduzido no reator, é polimerizado no reator autoclave e preferivelmente entre 10 e 15 por cento em peso do monômero é polimerizado no reator tubular, tem um índice de fusão entre 0,15 e 2000, preferivelmente entre 0,15 e 20, mais preferivelmente entre 0,2 e 8 g/10 minutos. As taxas de conversão do monômero descrito nos exemplos são de 17 a 24 por cento em peso.

[00056] Os produtos que podem ser misturados ou combinados com estes novos polímeros de LDPE incluem polímeros de etileno Ziegler-Natta convencionais (por exemplo, copolímeros de etileno/alfa-olefina de C_3 - C_{20}), polímeros de propileno e etileno metalocênicos, incluindo homopolímeros e copolímeros de etileno de geometria constrita (tais como aqueles

descritos em U.S. 5.272.236, U.S. 5.278.272, e U.S. 5.665.800, que aqui se incorporam por referência em sua totalidade), outros polímeros de LDPE, e catalisadores misturados e/ou reatores mistos produzindo outros polímeros de etileno e propileno. Exemplos comerciais de copolímeros Ziegler-Natta tradicionais incluem DOWLEX (produzido por The Dow Chemical Company), SCLAIR e ASTUTE (ambos produzidos por Nova Chemical), e ESCORENE produzido por Exxon-Mobil. Exemplos de alguns polietilenos metalocênicos apropriados para misturar com estas resinas incluem SURPASS de Nova, EXACT e EXCEED (ambos de Exxon-Mobil), AFFINITY produzido por Dow e ENGAGE produzido por DuPont-Dow Elastomers. Outros polímeros que podem ser misturados com o novo LDPE incluem copolímeros de etileno/acetato de vinila e de etileno/ácido carboxílico (tais como PRIMACOR de Dow, ou NUCREL de DuPont, ou ESCOR de Exxon-Mobil), polipropileno, poliestireno e outros polímeros termoplásticos. Ionômeros tal como SURLIN (de DuPont) também podem se beneficiar da mistura com os novos polímeros LDPE.

[00057] Quando se usa um reator autoclave contendo pelo menos uma zona de reação, podem ser preparados produtos semelhantes, embora com uma taxa de conversão menor dos monômeros a serem polimerizados, usando as condições de reação indicadas nos parágrafos anteriores para as zonas de autoclave.

[00058] Noutra incorporação preferida, o processo da presente invenção é um processo de alta pressão para a produção de resinas de polietileno onde o reator autoclave compreende pelo menos duas zonas de reação, enquanto que o reator tubular compreende pelo menos uma zona de reação com a

temperatura nas duas zonas de reação de autoclave entre 160 e 200°C, enquanto que a temperatura de entrada das correntes de carga de monômero para ambas as zonas de reação está entre 0 e 110°C, preferivelmente entre 20 e 80°C, mais preferivelmente entre 30 e 80°C; e controlando uma temperatura máxima no reator tubular num valor entre 160 e 320°C, enquanto que a temperatura de iniciação está entre 120 e 190°C.

[00059] Numa incorporação muito preferida, o reator autoclave compreende pelo menos duas zonas de reação, enquanto que o reator tubular compreende pelo menos uma zona de reação com a temperatura nas duas zonas de reação de autoclave entre 160 e 200°C, enquanto que a temperatura de entrada das correntes de carga de monômero para ambas as zonas de reação está entre 0 e 110°C, preferivelmente entre 20 e 80°C, mais preferivelmente entre 30 e 80°C; e controlando uma temperatura máxima no reator tubular num valor entre 160 e 320°C, enquanto que a temperatura de iniciação está entre 120 e 190°C. Há uma ou mais injeções de monômeros na seção tubular do reator onde a temperatura de monômero está abaixo daquela da mistura polímero/monômero, preferivelmente abaixo de 120°C, mais preferivelmente abaixo de 50°C, muitíssimo preferivelmente abaixo de 30°C. A divisão de monômero para a seção tubular do reator segue maximamente $y = 1 - (0,35)^x$ onde y é o monômero total injetado no tubo como uma fração da carga total de monômero e x é o número total de injeções de monômero no tubo. Assim, para 1 injeção no tubo, a divisão de monômero para o tubo não será maior que 0,65. A Figura 3 é um gráfico da fração máxima de monômeros que podem ser carregados no tubo como uma função do número

total de injeções no tubo nesta incorporação preferida.

[00060] O produto polimérico obtido em tal processo, preferivelmente entre 3 e 12 por cento em peso de monômero, baseado na quantidade total de monômero introduzido no reator, é polimerizado no reator autoclave e preferivelmente entre 10 e 30 por cento em peso do monômero é polimerizado no reator tubular, tem um índice de fusão entre 0,15 e 2000, preferivelmente entre 0,15 e 20, mais preferivelmente entre 0,2 e 8 g/10 minutos.

[00061] Noutra incorporação muito preferida do processo, a invenção é um processo de polimerização com iniciação via radicais livres para a preparação de polímeros ou copolímeros de etileno, compreendendo reagir etileno e opcionalmente um ou mais comonômeros numa pressão elevada, convenientemente entre 13.000 psig e 100.000 psig, e temperaturas de reator de 115°C a 400°C, preferivelmente de 125-400°C, mais preferivelmente de 140-350°C, especialmente de 165-320°C, enquanto que a temperatura de entrada das correntes de carga de monômero para todas as zonas de reação está entre 0 e 110°C, preferivelmente entre 0 e 80°C, mais preferivelmente entre 0 e 40°C, especialmente entre 0 e 30°C. O sistema de reatores compreendendo pelo menos um reator tubular, e pelo menos um reator autoclave, sendo que a carga de monômeros nos reatores é dividida em múltiplas correntes de carga de monômero, e sendo que pelo menos uma corrente de carga no reator tubular consiste essencialmente de monômero não reagido. Preferivelmente, o reator autoclave e o reator tubular são operados em série naquela ordem seqüencial, onde a corrente máxima de carga de monômero dividida para o reator tubular é definida por $y = 1 - (0,35)^x$ onde y representa a

fração máxima de carga para o reator e x representa o número total de cargas para o reator tubular, especialmente onde cada corrente de carga de monômero está numa temperatura menor que a temperatura de reator.

[00062] Ilustra-se ainda a invenção por meio dos seguintes exemplos não limitativos.

Exemplo 1

[00063] Num reator autoclave de duas zonas de reação agitado seguido por um reator tubular de uma única zona de reação, polimeriza-se etileno nas seguintes condições de estado constantes: pressão de reator= 26.400 psig; tempo de permanência no reator autoclave= em torno de 30 segundos; tempo de permanência no reator tubular= em torno de 30 segundos; injeta-se peroxi pivalato de terciobutila (TBPV) como iniciador de radicais livres em cada zona de reator autoclave.

[00064] No início da zona de reação do reator tubular, injeta-se iniciador de radicais livres adicional compreendendo peroxi-2-etil-hexanoato de terciobutila (TPO), peroxi acetato de terciobutila (TPA) e peróxido de diterciobutila (DTBP).

Condições de processo, temperatura:

- Zona superior de autoclave (metade da carga de reator para a primeira zona de autoclave): entrada 75°C, controle 193°C.
- Zona inferior de autoclave (metade da carga de reator para a segunda zona de autoclave): entrada 75°C, controle 193°C.
- Controle de tubo: 282°C.
- Início de tubo: 184°C.
- Usa-se propileno como agente de transferência numa quantidade de 1,1 por cento em peso (da carga total para o

reator) na corrente de carga de monômero no reator igualmente dividida por ambas as zonas de reação de autoclave.

[00065] Neste processo contínuo obtém-se polietileno de baixa densidade para película expandida com uma taxa de conversão de etileno de cerca de 20 por cento. O produto polimérico tem um MI de cerca de 2 g/10 minutos e uma densidade de cerca de 0,922 g/cm³. Mede-se o polímero para ter um valor de Mw/Mn de cerca de 6, resistência à fusão de 9 cN, GPC-LALLS CDF de 0,39. Assim neste caso na equação $y \geq 0,0663x - 0,015$, na qual $y = \text{GPC-LALLS CDF}$ e $x = \text{Mw/Mn}$ medido por GPC convencional, $y = 0,39$ que é maior que 0,3828 e uma linha traçada de onde o cromatograma de LS cruza com peso molecular 350.000 e peso molecular 1.150.000 tem uma inclinação positiva de 26,48. O polímero não contém quaisquer aditivos.

Exemplo 2

[00066] Num reator autoclave de duas zonas de reação agitado seguido por um reator tubular de uma única zona de reação, polimeriza-se etileno nas seguintes condições de estado constantes: pressão de reator= 26.000 psig; tempo de permanência no reator autoclave= em torno de 30 segundos; tempo de permanência no reator tubular= em torno de 30 segundos; injeta-se peroxi pivalato de terciobutila (TBPV) como iniciador de radicais livres em cada zona de reator autoclave.

[00067] No início da zona de reação do reator tubular, injeta-se iniciador de radicais livres adicional compreendendo peroxi-2-etil-hexanoato de terciobutila (TPO), peroxi acetato de terciobutila (TPA) e peróxido de diterciobutila (DTBP).

Condições de processo, temperatura:

- Zona superior de autoclave (metade da carga de reator para a primeira zona de autoclave): entrada 70°C, controle 174°C.
- Zona inferior de autoclave (metade da carga de reator para a segunda zona de autoclave): entrada 35°C, controle 184°C.
- Controle de tubo: 280°C.
- Início de tubo: 182°C.
- Usa-se isobutano como agente de transferência numa quantidade de 2,8 por cento em peso (da carga total para o reator) na corrente de carga de monômero no reator igualmente dividida por ambas as zonas de reação de autoclave.

[00068] Neste processo contínuo obtém-se polietileno de baixa densidade para aplicação em película expandida com uma taxa de conversão de etileno de cerca de 21 por cento. O produto polimérico tem um MI de cerca de 2 g/10 minutos e uma densidade de cerca de 0,928 g/cm³. Mede-se o polímero para ter um valor de Mw/Mn de cerca de 4,57, resistência à fusão de cerca de 8 cN, GPC-LALLS CDF de 0,32 que é maior que 0,288 e uma linha traçada de onde o cromatograma de LS cruza com peso molecular 350.000 e peso molecular 1.150.000 tem uma inclinação positiva de 1,13. O polímero não contém quaisquer aditivos.

Exemplo 3

[00069] Num reator autoclave de duas zonas de reação agitado seguido por um reator tubular de uma única zona de reação, polimeriza-se etileno nas seguintes condições de estado constantes: pressão de reator= 26.400 psig; tempo de permanência no reator autoclave= em torno de 30 segundos; tempo de permanência no reator tubular= em torno de 30 segundos; injeta-se peroxi pivalato de terciobutila (TBPV)

como iniciador de radicais livres em cada zona de reator autoclave.

[00070] No início da zona de reação do reator tubular, injeta-se iniciador de radicais livres adicional compreendendo peroxi-2-etil-hexanoato de terciobutila (TPO), peroxi acetato de terciobutila (TPA) e peróxido de diterciobutila (DTBP).

Condições de processo, temperatura:

- Zona superior de autoclave (metade da carga de reator para a primeira zona de autoclave): entrada 77°C, controle 174°C.
- Zona inferior de autoclave (metade da carga de reator para a segunda zona de autoclave): entrada 75°C, controle 174°C.
- Controle de tubo: 248°C.
- Início de tubo: 163°C.
- Usa-se isobutano como agente de transferência numa quantidade de 2,7 por cento em peso (da carga total para o reator) na corrente de carga de monômero no reator igualmente dividida por ambas as zonas de reação de autoclave.

[00071] Neste processo contínuo obtém-se polietileno de baixa densidade para aplicação em película expandida com uma taxa de conversão de etileno de cerca de 17 por cento. O produto polimérico tem um MI de cerca de 1,5 g/10 minutos e uma densidade de cerca de 0,93 g/cm³. Mede-se o polímero para ter um valor de Mw/Mn de cerca de 4,7, resistência à fusão de cerca de 10 cN, GPC-LALLS CDF de 0,34 que é maior que 0,2966 e uma linha traçada de onde o cromatograma de LS cruza com peso molecular 350.000 e peso molecular 1.150.000 tem uma inclinação positiva de 36,33. O polímero não contém quaisquer aditivos. A Figura 4 representa graficamente a resposta de espalhamento de luz (resposta de LS) contra log de peso

molecular (por cromatografia de permeação em gel (GPC)) para os Exemplos 1, 2 e 3.

Exemplo 4

[00072] Num reator autoclave de duas zonas de reação agitado seguido por um reator tubular de uma única zona de reação, polimeriza-se etileno nas seguintes condições de estado constantes: pressão de reator= 26.400 psig; tempo de permanência no reator autoclave= em torno de 30 segundos; tempo de permanência no reator tubular= em torno de 30 segundos; injeta-se peroxi pivalato de terciobutila (TBPV) como iniciador de radicais livres em cada zona de reator autoclave.

[00073] No início da zona de reação do reator tubular, injeta-se iniciador de radicais livres adicional compreendendo peroxi-2-etil-hexanoato de terciobutila (TPO), peroxi acetato de terciobutila (TPA) e peróxido de diterciobutila (DTBP).

Condições de processo, temperatura:

- Zona superior de autoclave (metade da carga de reator para a primeira zona de autoclave): entrada 74°C, controle 193°C.
- Zona inferior de autoclave (metade da carga de reator para a segunda zona de autoclave): entrada 83°C, controle 193°C.
- Controle de tubo: 282°C.
- Início de tubo: 176°C.
- Usa-se propileno como agente de transferência numa quantidade de 0,9 por cento em peso (da carga total para o reator) na corrente de carga de monômero no reator igualmente dividida por ambas as zonas de reação de autoclave.

[00074] Neste processo contínuo obtém-se polietileno de baixa densidade para aplicação em película expandida com uma

taxa de conversão de etileno de cerca de 19 por cento. O produto polimérico tem um MI de cerca de 0,74 g/10 minutos e uma densidade de cerca de 0,9227 g/cm³. Mede-se o polímero para ter um valor de Mw/Mn de cerca de 5,48, resistência à fusão de cerca de 15 cN, GPC-LALLS CDF de 0,32 que é maior que 0,425. Assim neste caso na equação $y \geq 0,0663x - 0,015$, na qual $y = \text{GPC-LALLS CDF}$ e $x = \text{Mw/Mn medido por GPC convencional}$, $y = 0,425$ que é maior que 0,3483 e uma linha traçada de onde o cromatograma de LS cruza com peso molecular 350.000 e peso molecular 1.150.000 tem uma inclinação positiva de 58,94.

Exemplo Comparativo 1:

[00075] O Exemplo Comparativo 1 é LDPE LD 156 BW de Exxon-Mobil tendo um índice de fusão de 0,26 g/10 minutos e uma densidade de 0,9218 g/cm³ e um Mw/Mn de 4,93. Assim neste caso na equação $y \geq 0,0663x - 0,015$, na qual $y = \text{GPC-LALLS CDF}$ e $x = \text{Mw/Mn medido por GPC convencional}$, $y = 0,3331$ que é maior que 0,3119 e uma linha traçada de onde o cromatograma de LS cruza com peso molecular 350.000 e peso molecular 1.150.000 tem uma inclinação negativa de -43,93.

Exemplo Comparativo 2

[00076] O Exemplo Comparativo 2 é DMS LDPE 2200TC00 tendo um índice de fusão de 0,73 g/10 minutos e uma densidade de 0,9236 g/cm³ e um Mw/Mn de 5,56. Assim neste caso na equação $y \geq 0,0663x - 0,015$, na qual $y = \text{GPC-LALLS CDF}$ e $x = \text{Mw/Mn medido por GPC convencional}$, $y = 0,3355$ que é menor que 0,3536 e uma linha traçada de onde o cromatograma de LS cruza com peso molecular 350.000 e peso molecular 1.150.000 tem uma inclinação positiva de 73,97.

[00077] A Figura 5 representa graficamente a resposta de

espalhamento de luz (resposta de LS) contra log de peso molecular (por cromatografia de permeação em gel (GPC)) para os Exemplos 2 e 4, assim como para os Exemplos Comparativos 1 e 2.

[00078] A Figura 5 representa graficamente a fração cumulativa de detector (CDF) de espalhamento de luz laser (LALLS) contra distribuição de peso molecular (GPC) para os Exemplos 1-4, assim como para os Exemplos Comparativos 1 e 2.

Aplicações de produto

[00079] Produtos de uso final produzidos usando os novos LDPE's incluem todos os tipos de películas (por exemplo, expandidas, vazadas, e revestimentos por extrusão (monocamada ou multicamadas)), artigos moldados (por exemplo, artigos moldados por expansão, rotomoldados e pultrusados), formulações/revestimentos para fios e cabos, aplicações de reticulação, espumas (por exemplo, expandidas com células abertas ou fechadas) e outras aplicações termoplásticas.

REIVINDICAÇÕES

1. Homopolímero ou copolímero de etileno, caracterizado pelo fato de ter ramificação de cadeia longa, e ter uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , e uma GPC-LALLS CDF, que satisfaz a seguinte relação: $y \geq 0,0663x - 0,015$, na qual $y = \text{GPC-LALLS CDF}$ e $x = M_w/M_n$ medido por GPC convencional; e onde uma linha traçada de onde o cromatograma de LS cruza com peso molecular 350.000 e peso molecular 1.150.000 ter uma inclinação positiva.
2. Homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o homopolímero ou copolímero de etileno ter um conteúdo de microgel menor ou igual a 3000, sendo os microgéis definidos como estando na faixa de 200 - 400 microns de géis por 32,26 m² (50.000 polegadas quadradas) de uma película polimérica tendo uma espessura de 0,0762 mm (3 mil) e um diâmetro de bolha de 15,24 cm (6 polegadas).
3. Homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o homopolímero ou copolímero de etileno ter um índice de fusão de 0,15 a 2000 g/10 minutos, como determinado por ASTM D 1238, condição E (190°C, 2,16 kg).
4. Homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter uma relação de M_w por GPC e viscosidade de cisalhamento zero (η_0) (Pa*s) de $\log(\eta_0(\text{Pa*s})) \leq 3,6607 * \log(M_w \text{ GPC}) - 14,678$.
5. Homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter uma resistência à fusão maior ou igual à cerca de $7,5 * (\text{índice de fusão (medido em gramas/10 minutos)})^{-0.6}$, como determinado por

ASTM D1238, condição E (190°C, 2,16 kg).

6. Homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter uma resistência à fusão maior ou igual à cerca de $9,5 \cdot (\text{índice de fusão})^{-0.6}$, como determinado por ASTM D1238, condição E (190°C, 2,16 kg).

7. Homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter uma resistência à fusão maior ou igual à cerca de $11,5 \cdot (\text{índice de fusão})^{-0.6}$, como determinado por ASTM D1238, condição E (190°C, 2,16 kg).

8. Homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de ter uma distribuição de peso molecular entre 2 e 7.

9. Homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de ter uma distribuição de peso molecular entre 4 e 7.

10. Homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a distribuição de peso molecular, Mw/Mn, e GPC-LALLS CDF satisfazerem a seguinte relação: $y \geq 0,0663x + 0,005$.

11. Homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a distribuição de peso molecular, Mw/Mn, e GPC-LALLS CDF satisfazerem a seguinte relação: $y \geq 0,0663x + 0,025$.

12. Homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de ter um índice de fusão de 0,15 g/10 minutos a 20 g/10 minutos, como determinado por ASTM D1238, condição E (190°C, 2,16 kg).

13. Homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de ter um índice de fusão de 0,2 g/10 minutos a 8 g/10 minutos, como determinado por ASTM D1238, condição E (190°C, 2,16 kg).

14. Homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 10 ou 11, caracterizado pelo fato de ter uma densidade de 0,91 g/cm³ a 0,935 g/cm³, preferivelmente de 0,915 g/cm³ a 0,93 g/cm³, especialmente de 0,92 g/cm³ a 0,926 g/cm³.

15. Homopolímero ou copolímero de etileno, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 ou 11, caracterizado pelo fato de o homopolímero ou o copolímero de etileno ter uma Mw/Mn de 2 a 7.

16. Processo de polimerização com iniciação via radical livre, para a preparação de polímeros ou copolímeros de etileno conforme definidos pela reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender reagir etileno e opcionalmente um ou mais comonômeros numa pressão elevada e em temperaturas de 155°C a 400°C, num sistema de reatores compreendendo pelo menos um reator tubular, ou pelo menos um reator autoclave ou uma combinação de reatores tubulares e reatores autoclaves, ou em série ou em paralelo, na presença de iniciadores de radicais livres, sendo os polímeros ou copolímeros de etileno preparados usando um agente de transferência de cadeia selecionados a partir de hidrocarbonetos saturados ou insaturados.

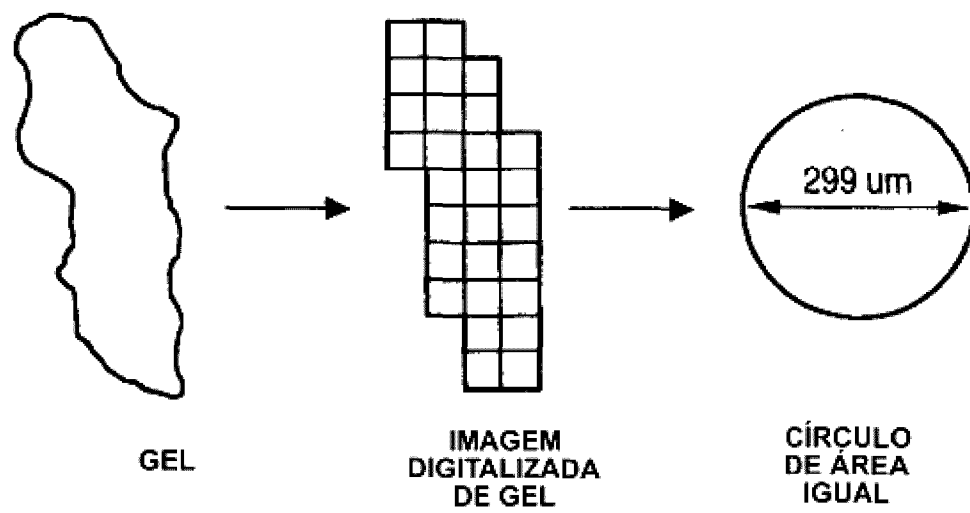


FIG.1

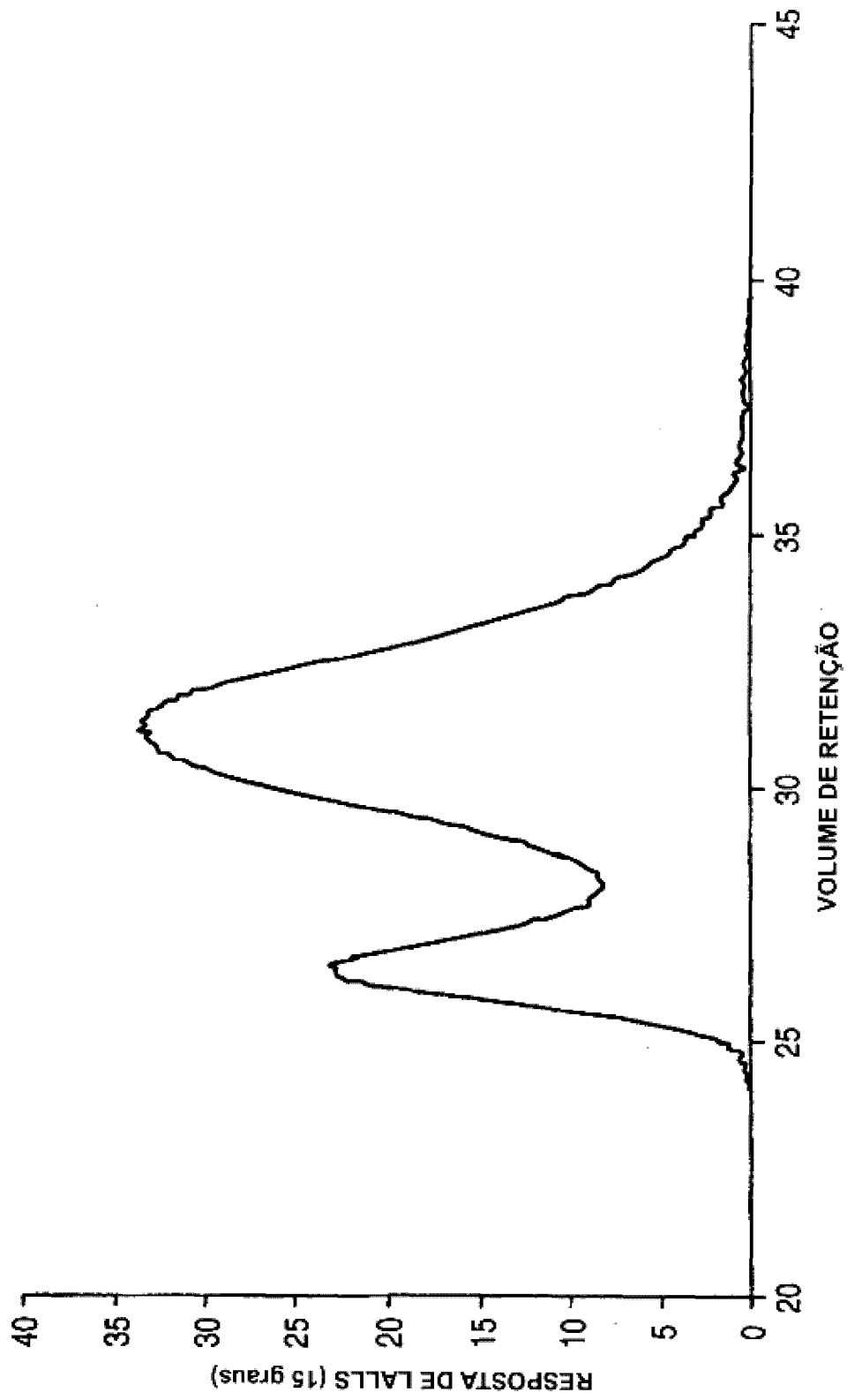


FIG.2

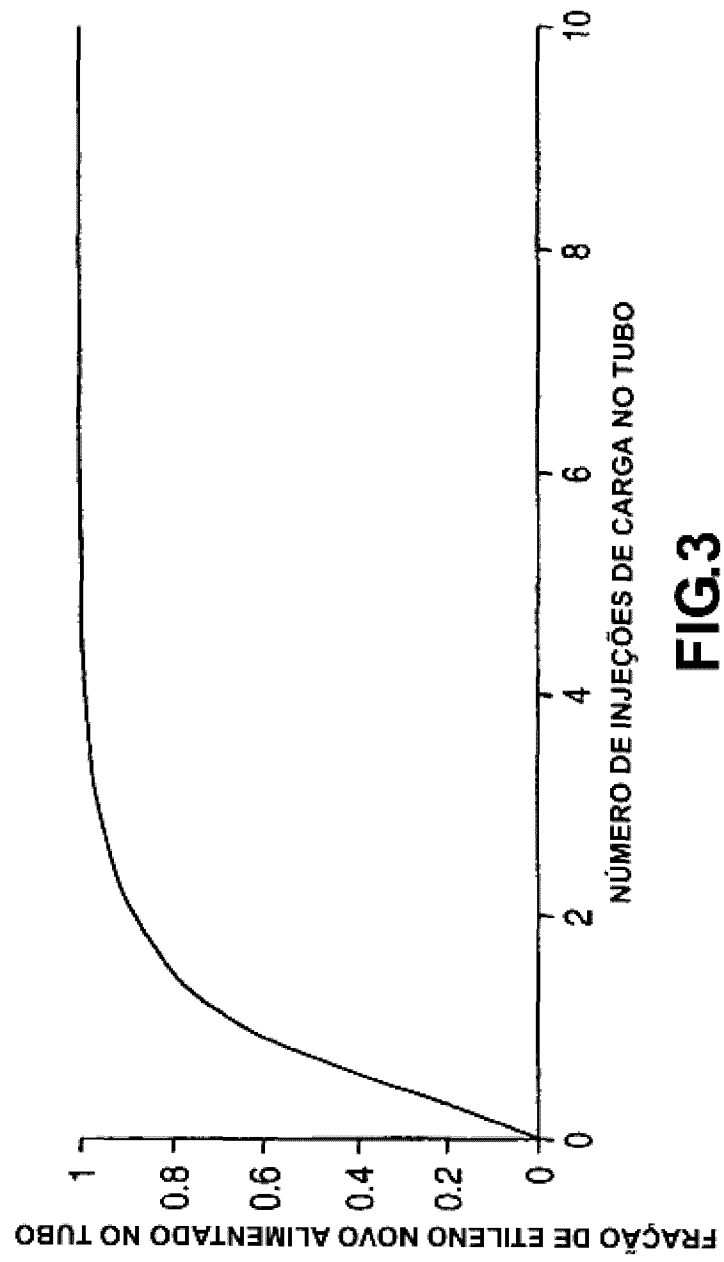


FIG.3

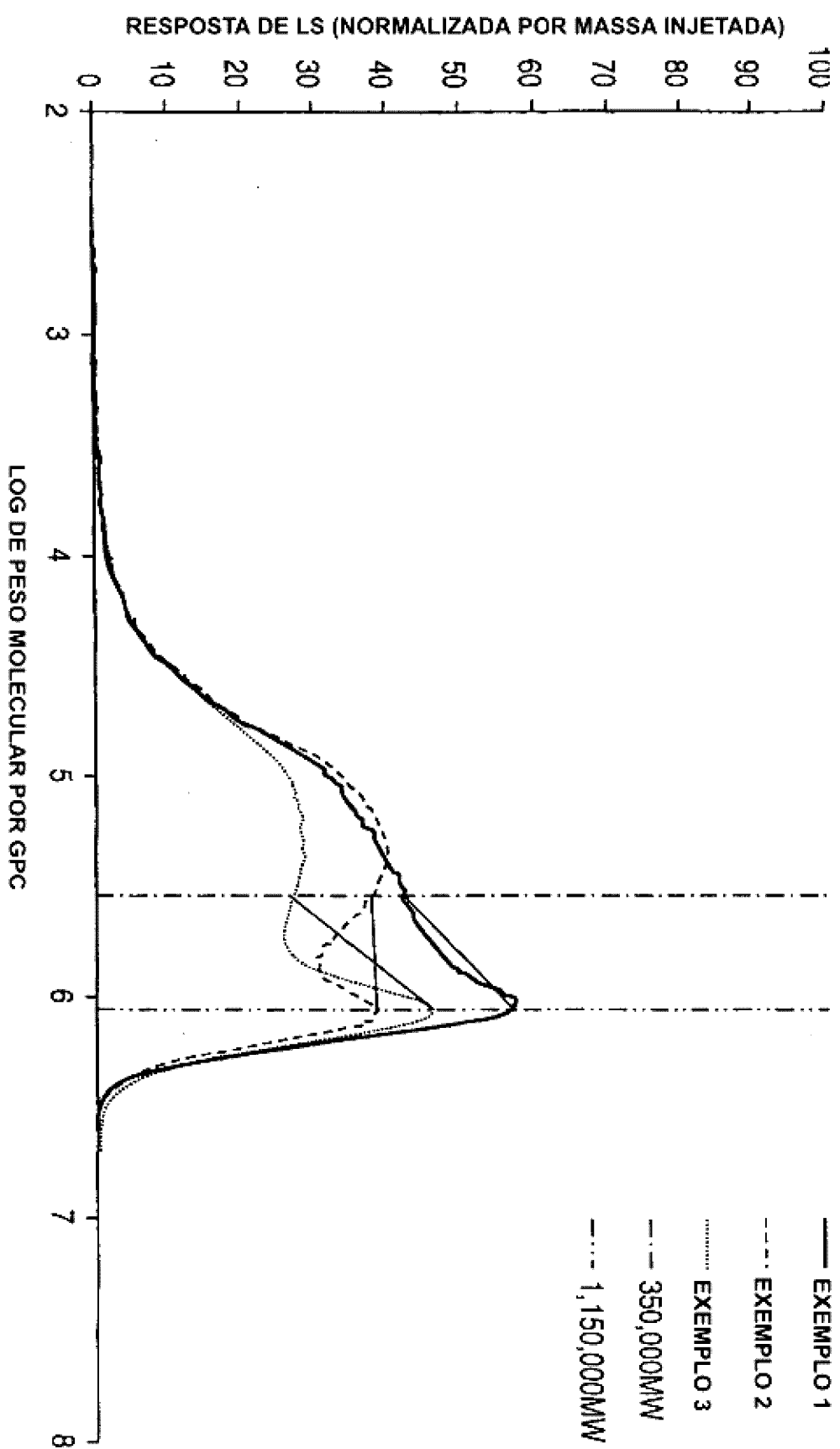


FIG.4

RESPOSTA DE LALLS (15 GRAUS) CONTRA PESO MOLECULAR POR GPC.

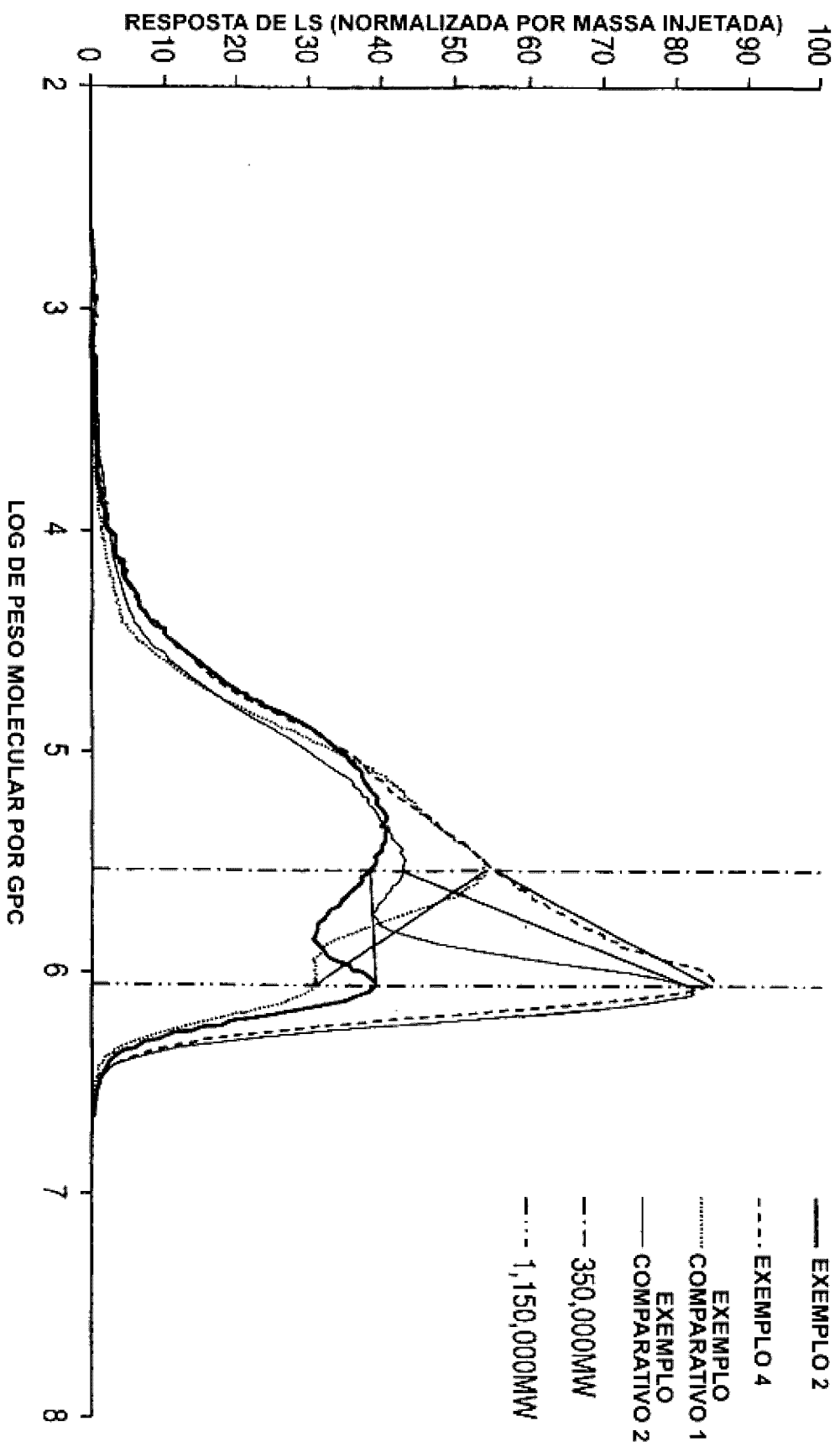


FIG.5

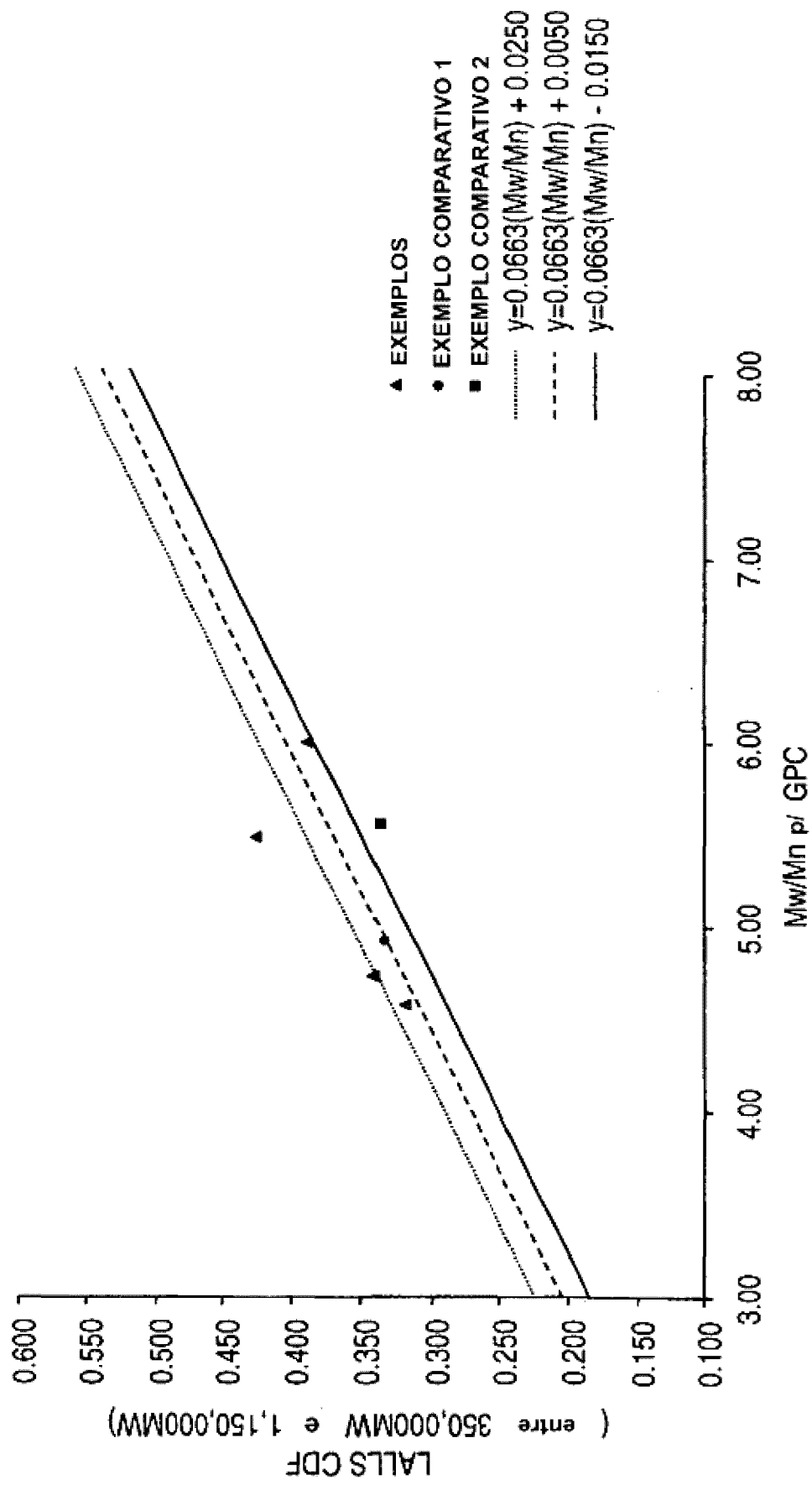


FIG.6

RESUMO

"HOMOPOLÍMERO OU COPOLÍMERO DE ETILENO E PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO COM INICIAÇÃO VIA RADICAL LIVRE"

A presente invenção refere-se a um homopolímero ou copolímero de etileno caracterizado por ter ramificação de cadeia longa, e ter uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , e uma GPC-LALLS CDF, que satisfaz a seguinte relação: $y \geq 0,0663x - 0,015$, na qual $y = \text{GPC-LALLS CDF}$ e $x = M_w/M_n$ medido por GPC convencional, uma linha traçada de onde o cromatograma de LS cruza com peso molecular 350.000 e peso molecular 1.150.000 ter uma inclinação positiva, preferivelmente com um índice de fusão entre 0,15 e 2000 g/10 minutos. Além disso, a invenção refere-se a um processo de polimerização com iniciação via radicais livres para a preparação de polímeros ou copolímeros de etileno compreendendo reagir etileno e opcionalmente um ou mais comonômeros numa pressão elevada, convenientemente entre 13.000 psig e 100.000 psig, e em temperaturas de reator de 115°C a 400°C, preferivelmente 125-400°C, mais preferivelmente 140-350°C, especialmente 165-320°C, num sistema de reatores compreendendo pelo menos um reator tubular, e pelo menos um reator autoclave, sendo que a alimentação de monômeros nos reatores é dividida em múltiplas correntes de alimentação de monômeros, e sendo que pelo menos uma corrente de alimentação de monômeros no reator tubular consiste essencialmente de monômero não reagido.