



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÕES DE POLIETILENO**".

Referência Cruzada aos Pedidos Relacionados

Este pedido reivindica o benefício do Serial Nº 61/135.036, depositado em 16 de Julho de 2008, a descrição do qual é incorporada por referência em sua totalidade.

Campo da Invenção

A presente invenção geralmente refere-se a composições contendo polietileno, particularmente composições de polietileno bimodais.

10 Antecedentes

Esforços contínuos foram dirigidos para a fabricação de composições de tubo de poliolefina, particularmente composições de tubo de polietileno de densidade alta. Um objetivo é que a resina seja fabricada econômica e eficientemente, enquanto fornecendo um tubo com um equilíbrio desejável de propriedades.

15 As Patentes U.S. Nºs 7.037.977, 6.090.893, e 7.193.017, e Publicações de Pedido de Patente U.S. Nºs US 2007/027611, US 2004/0157988, e US 2005/0234197 referem-se a resinas de tubo de polietileno. Existe uma necessidade para uma composição de polietileno de resistência alta exibindo um equilíbrio desejável de propriedades incluindo em uma classe de modalidades uma força de fusão mais alta.

Sumário

De acordo com um aspecto da invenção, é fornecida uma composição de polietileno bimodal de densidade alta tendo uma densidade de 25 0,940 g/cc ou mais, a composição compreendendo um componente de polietileno de peso molecular alto e um componente de polietileno de peso molecular baixo, em que: a composição qualifica-se como um material de PE 100 tal que de acordo com ISO 1167 um tubo formado da composição que é submetida à resistência interna do tubo tem uma tensão extrapolada de 10 30 MPa ou mais quando a curva de resistência interna do tubo é extrapolada para 50 ou 100 anos de acordo com ISO 9080:2003(E); e a composição tem uma força de fusão que é maior do que 18 cN.

Em uma modalidade, os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados em um único reator.

Em uma modalidade, a força de fusão é maior do que 20 cN. Em uma outra modalidade, a força de fusão é maior do que 22 cN.

5 Em uma modalidade, a viscosidade complexa em  $0,01 \text{ s}^{-1}$  é maior do que  $3,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Em uma outra modalidade, a viscosidade complexa em  $0,1 \text{ s}^{-1}$  é maior do que  $1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .

Em uma modalidade, o PDI global é de 15 a 40.

10 Em uma modalidade, o componente de peso molecular alto está presente em uma quantidade de 45 a 60% em peso com base no peso total da composição.

Em uma modalidade, o peso molecular médio ( $M_w$ ) do componente de polietileno de peso molecular baixo é de 5.000 a 35.000.

15 Em uma modalidade, o peso molecular médio ( $M_w$ ) do componente de polietileno de peso molecular alto é de 400.000 a 700.000.

Em uma modalidade, a razão do peso molecular médio ponderado do componente de peso molecular alto para o peso molecular médio ponderado do componente de peso molecular baixo ( $M_w\text{HMW}:M_w\text{LMW}$ ) é 15 a 40 : 1.

20 Em uma modalidade, o FI ( $I_{21}$ ) da composição é de 4 a 10 g/10 min.

Em uma modalidade, o componente de polietileno de peso molecular alto tem uma densidade de 0,945 ou menos.

25 Em uma modalidade, o componente de polietileno de peso molecular baixo tem uma densidade de 0,940 ou mais.

Em uma modalidade, o componente de polietileno de peso molecular alto inclui um polietileno que inclui um comonômero sendo buteno, hexeno, octeno, ou misturas dos mesmos, em que o comonômero está presente na quantidade de mais do que 1,0% em peso do polietileno.

30 Em uma modalidade, o componente de polietileno de peso molecular baixo inclui um polietileno que inclui um comonômero sendo buteno, hexeno, octeno, ou misturas destes, em que o comonômero está presente

na quantidade de menos do que 3,0% em peso do polietileno.

Em uma modalidade, a tensão extrapolada é 10,5 MPa ou mais quando extrapolada para 50 ou 100 anos de acordo com ISO 9080:2003(E).

Em uma modalidade, em que os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados por polimerização de fase gasosa.

Em uma modalidade, os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados por polimerização de fase de pasta fluida.

Em uma modalidade, a composição é fabricada a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que inclui um catalisador com base em metaloceno.

Em uma modalidade, os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que compreende bis(2-trimetilfenilamido)etil)amina zircônio dibenzila.

Em uma modalidade, os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que compreende bis(2-(pentametil-fenilamido)etil)amina zircônio dibenzila.

Em uma modalidade, os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que compreende dicloreto de (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil) zircônio.

Em uma modalidade, os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que compreende dicloreto de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zircônio ou (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zircônio dimetila.

Em uma modalidade, os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que compreende bis(2-pentametilfenilamido)etil)zircônio dibenzila ou bis(2-

pentametilfenilamido)etil)zircônio dimetila.

Qualquer um dos catalisadores descritos acima pode ser combinado para formar um sistema de catalisador bimodal ou multimodal como debatido em mais detalhe abaixo.

5                    Breve Descrição dos Desenhos

A figura 1 é um gráfico que mostra a viscosidade dinâmica de três amostras de acordo com uma classe de modalidades da invenção e de cinco amostras comerciais.

10                    A figura 2 é um gráfico que mostra a força de fusão de Rheotens *versus* velocidade de deslocamento para duas amostras de acordo com uma classe de modalidades da invenção e de quatro amostras comerciais.

15                    A figura 3 é um gráfico que mostra uma curva de distribuição de peso molecular (MWD) tomada de um produto bimodal (amostra 1163-18-1) de acordo com uma modalidade da invenção, usando a técnica de SEC descrita aqui (método de GPC).

Descrição Detalhada

20                    Antes que os presentes compostos, componentes, composições, e/ou métodos sejam divulgados e descritos, deve ser entendido que a menos que de outro modo indicado esta invenção não é limitada aos compostos específicos, componentes, composições, reagentes, condições de reação, ligantes, estruturas de metaloceno, ou similares, visto que tal pode variar, a menos que de outro modo especificado. Também deve ser entendido que a terminologia usada aqui é para o propósito de descrever modalidades particulares apenas e não é intencionada a ser limitante.

25                    Também deve ser observado que, como usado no relatório descritivo e nas reivindicações anexas, as formas singulares "um/uma" e "o/a" incluem referentes no plural a menos que de outro modo especificado. Assim, por exemplo, referência a "um grupo de partida" como em uma porção "substituída com um grupo de partida" inclui mais do que um grupo de parti-  
30                    da, tal que a porção pode ser substituída com dois ou mais tais grupos. Similarmemente, referência a "um átomo de halogênio" como em uma porção "substituída com um átomo de halogênio" inclui mais do que um átomo de halogê-

nio, tal que a porção pode ser substituída com dois ou mais átomos de halogênio, referência a "um substituinte" inclui um ou mais substituintes, referência a "um ligante" inclui um ou mais ligantes, e similares.

Para propósitos de conveniência, vários procedimentos de teste  
5 específicos são identificados para determinar propriedades tais como peso molecular médio, tensão extrapolada, índice de polidispersidade (PDI), índice de fluxo (FI) e razão de fluxo de fusão (MFR). Entretanto, quando um versado lê esta patente e deseja determinar se uma composição ou polímero tem uma propriedade particular identificada em uma reivindicação, então  
10 qualquer método ou procedimento de teste publicado ou bem reconhecido pode ser seguido para determinar esta propriedade (embora o procedimento especificamente identificado seja preferido, e que qualquer procedimento especificado em uma reivindicação seja mandatório, não meramente preferido). Cada reivindicação deve ser interpretada para abranger os resultados  
15 de qualquer um de tais procedimentos, ainda à medida que procedimentos diferentes possam produzir resultados ou medidas diferentes. Assim, um versado na técnica deve esperar variações experimentais em propriedades medidas que são refletidas nas reivindicações. Todos os valores numéricos podem ser considerados "cerca de" ou "aproximadamente" o valor estabelecido, devido à natureza do teste em geral.  
20

Densidade é uma propriedade física de uma composição, é determinada de acordo com ASTM-D-1505, e é expressa como gramas por centímetro cúbico (ou gramas por mililitro).

Exceto à medida que a densidade real é especificada, o termo  
25 "densidade alta" significa qualquer densidade de 0,940 g/cc ou acima, alternativamente 0,945 g/cc ou acima, alternativamente 0,950 g/cc ou acima, e alternativamente ainda 0,960 g/cc ou acima, e uma faixa ilustrativa de uma composição de densidade alta é de 0,945 g/cc a 0,967 g/cc.

O termo "polietileno" significa um polímero fabricado de pelo  
30 menos 50% de unidades derivadas de etileno, preferivelmente pelo menos 70% de unidades derivadas de etileno, mais preferivelmente pelo menos 80% de unidades derivadas de etileno, ou 90% de unidades derivadas de

etileno, ou 95% de unidades derivadas de etileno, ou ainda 100% de unidades derivadas de etileno. O polietileno pode ser assim um homopolímero ou um copolímero, incluindo um terpolímero, tendo outras unidades monoméricas. Um polietileno descrito aqui, por exemplo, pode incluir unidades derivadas de um comonômero que é preferivelmente uma  $\alpha$ -olefina, por exemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, ou misturas dos mesmos. Outras modalidades podem incluir dienos, etacrilato, ou metacrilato.

O termo "composição" (por exemplo, composição de polietileno) por si só amplamente significa qualquer material que inclui polietileno, e pode abranger qualquer composição combinada que inclui não apenas o polietileno bimodal descrito aqui, mas também outros polímeros e opcionalmente aditivos, por exemplo, negro de fumo, e preferivelmente inclui aditivos usados na fabricação de resina de tubo. Uma composição pode ser uma composição de "combinação" (combinada), que pode incluir outros polímeros, por exemplo, outros polietilenos ou não polietilenos, ou uma composição "não combinada", que não inclui outros polímeros. Em certas modalidades, o termo "composição de polietileno" consiste no polietileno bimodal sozinho, enquanto em outras modalidades, o termo "composição de polietileno" consiste essencialmente no polietileno bimodal, isto é, carecendo de quantidades significantes de outros materiais, por exemplo, menos do que 5% em peso de outros polímeros. Entretanto, uma composição que inclui aditivos não poliméricos tais como negro de fumo é ainda considerada como uma composição consistindo essencialmente em um polietileno bimodal.

O termo "bimodal," quando usado aqui para descrever um polímero ou composição polimérica, por exemplo, polietileno, significa "distribuição de peso molecular bimodal," termo este que é entendido como tendo a definição mais ampla, versados na técnica têm fornecido este termo como refletido em uma ou mais publicações impressas ou patentes publicadas. Pelo menos um exemplo de um polietileno bimodal é mostrado na figura 3, em que o eixo horizontal é expresso como o log do peso molecular (Log MW). Por exemplo, uma composição que inclui um componente de polietileno com pelo menos um peso molecular mais alto identificável e um compo-

nente de polietileno com pelo menos um peso molecular mais baixo identificável, por exemplo, dois picos (como exibido na figura 3), é considerado ser um polietileno "bimodal", conforme este termo é usado aqui. Um material com mais do que dois picos de distribuição de peso molecular diferentes será considerado "bimodal" conforme este termo é usado aqui embora o material também possa ser referido como uma composição "multimodal", por exemplo, uma composição trimodal ou ainda tetramodal, etc. Como observado abaixo, vários tipos diferentes de processos, e configurações do reator, podem ser usados para produzir uma composição de polietileno bimodal, incluindo combinação por fusão, reatores em série (isto é, reatores sequencialmente configurados) e reatores únicos usando sistemas de catalisador bimetálico. Qualquer composição de polietileno considerada como uma composição "multimodal" na Patente U.S. Nº 6.579.922 é considerada cair dentro do significado amplo do termo "composição de polietileno bimodal" aqui, embora diferenças importantes existem entre as composições bimodais reivindicadas aqui e as composições bimodais descritas nesta patente. Assim, por exemplo, uma modalidade de composição bimodal é uma combinação de reator (também algumas vezes referida como uma combinação química), é uma que é formada (polimerizada) em um único reator, por exemplo, usando um sistema de catalisador bimodal (por exemplo, um catalisador de sítio duplo) enquanto pelo menos uma outra modalidade de uma composição bimodal é uma combinação física, por exemplo, uma composição formada pela combinação ou mistura entre si pós-polimerização de duas composições de polietileno unimodais.

O termo "sistema de catalisador bimodal" inclui qualquer composição, mistura ou sistema que inclui pelo menos dois compostos de catalisador diferentes, todos tendo o mesmo ou um grupo metálico diferente mas geralmente ligantes ou estrutura de catalisador diferentes, incluindo um "catalisador duplo." Alternativamente, cada composto de catalisador diferente do sistema de catalisador bimodal consiste em uma única partícula de suporte, por exemplo, caso este em que um catalisador duplo é considerado ser um catalisador sustentado. Entretanto, o termo catalisador bimetálico tam-

bém amplamente inclui um sistema ou mistura em que um dos catalisadores consiste em uma coleção de partículas de suporte, e um outro catalisador consiste em uma outra coleção de partículas de suporte. Preferivelmente, neste último exemplo, os dois catalisadores sustentados são introduzidos a um único reator, simultânea ou sequencialmente, e a polimerização é conduzida na presença das duas coleções de catalisadores sustentados. Alternativamente, o sistema de catalisador bimodal inclui uma mistura de catalisadores não sustentados na forma de pasta fluida.

O termo "FI" como usado aqui significa  $I_{21}$ , que é medido de acordo com ASTM-1238, Condição E, a 190 graus C.

O termo "MFR ( $I_{21}/I_2$ )" como usado aqui significa a razão de  $I_{21}$  (também referida como FI) para  $I_2$ , e tanto  $I_{21}$  quanto  $I_2$  são medidos de acordo com ASTM-1238, Condição E, a 190 graus C.

O termo "resistência alta" como usado aqui amplamente refere-se a qualquer uma ou mais de uma coleção de propriedades mecânicas, por exemplo, propriedades relacionadas à resistência, por exemplo, propriedades usadas para caracterizar a resina usada na fabricação de tubo, particularmente resina que se qualificaria como resina de PE-80, ou resina de PE-100, ou preferivelmente resina de PE-100+. Em pelo menos a modalidade preferida, as composições de polietileno de resistência alta descritas aqui qualificam-se como um material de PE 100, usando qualquer um dos testes adotados pela indústria para qualificar uma resina nesta maneira. Preferivelmente, a composição de polietileno é uma que, de acordo com ISO 1167:1996/Cor.1:1997(E) (Technical Corrigendum 1, publicado em 01-03-1997), intitulado "Thermoplastics pipes for the conveyance of fluids - Resistance to internal pressure - Test method," um tubo formado a partir da composição que é submetida à resistência interna do tubo em temperaturas selecionadas tem uma tensão extrapolada de 10 Mpa ou maior quando a curva de resistência interna do tubo é extrapolada para 50 ou 100 anos de acordo com ISO 9080:2003(E).

O termo "componente de polietileno de peso molecular alto" como usado aqui significa o componente de polietileno na composição bimodal

que tem um peso molecular mais alto do que o peso molecular de pelo menos um outro componente de polietileno na mesma composição. Preferivelmente, este componente de polietileno tem um pico identificável, por exemplo, como mostrado na figura 3. Quando a composição inclui mais do que dois componentes, por exemplo, uma composição trimodal, então o componente de peso molecular alto deve ser definido como o componente com o peso molecular médio ponderado mais alto. Em certas modalidades, um componente de peso molecular alto é um componente que forma uma parte da composição bimodal que tem um peso molecular médio ponderado (Mw) de 400.000 a 700.000. Em modalidades específicas diferentes, o peso molecular médio do componente de polietileno de peso molecular alto pode variar de um nível baixo de 200.000, ou 250.000, ou 300.000, ou 350.000, ou 400.000, ou 450.000, ou 500.000, a um nível alto de 1.000.000, ou 900.000, ou 800.000, ou 700.000, ou 600.000.

O termo "componente de polietileno de peso molecular baixo" como usado aqui significa o componente de polietileno na composição que tem um peso molecular mais baixo do que o peso molecular de pelo menos um outro componente de polietileno na mesma composição. Preferivelmente, este componente de polietileno tem um pico identificável, por exemplo, como mostrado na figura 3. Quando a composição inclui mais do que dois componentes, por exemplo, uma composição trimodal, então o componente de peso molecular baixo deve ser definido como o componente com o peso molecular médio ponderado mais baixo. Em certas modalidades, um componente de peso molecular baixo é um componente formando uma parte da composição que tem um peso molecular médio ponderado (Mw) de 15.000 a 35.000. Em modalidades específicas diferentes, o peso molecular médio do componente de peso molecular baixo pode variar de um nível baixo de 3.000, ou 5.000, ou 8.000, ou 10.000, ou 12.000, ou 15.000, ou 20.000, a um nível alto de 100.000, ou 50.000, ou 40.000, ou 35.000, ou 30.000.

O termo "peso molecular médio ponderado" é um termo usado para descrever um polietileno bimodal descrito aqui, ou para descrever um componente de polietileno de peso molecular alto, e um componente de po-

5 lietileno de peso molecular baixo. Em qualquer caso, o termo "peso molecular médio" amplamente refere-se a qualquer peso molecular médio ponderado (Mw) como medido ou calculado de acordo com qualquer método publicado, que incorpora procedimentos, equipamento e condições em ASTM D 3536-91 (1991) e ASTM D 5296-92 (1992).

10 O peso molecular médio numérico, médio ponderado, e médio z "globais" são termos que referem-se aos valores de peso molecular para a composição inteira, em oposição àquele de qualquer componente individual. Valores de peso molecular global referenciados nas reivindicações abrangem qualquer valor como determinado por qualquer método publicado, incluindo aqueles mencionados no parágrafo acima; entretanto, um método preferido é usando uma curva de SEC.

15 O peso molecular médio numérico, médio ponderado e médio z (particularmente o peso molecular médio ponderado) de um componente de polietileno particular relatado nas reivindicações, por exemplo, o componente de peso molecular alto e o componente de peso molecular baixo, também podem ser determinados por qualquer método publicado, incluindo aqueles mencionados nos parágrafos acima; entretanto, um método preferido está usando qualquer procedimento de deconvolução publicado, por exemplo, qualquer técnica publicada para elucidar cada informação molecular de polímero de componente individual em um polímero bimodal. Uma técnica particularmente preferida é uma que usa uma deconvolução de Flory, incluindo mas não limitado aos procedimentos de Flory apresentados na Patente U.S. Nº 6.534.604 que é incorporada por referência em sua totalidade. Qualquer programa que incorpora os princípios contidos na seguinte referência é útil: P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York 1953. Qualquer programa de computador capaz de adaptar uma distribuição de peso molecular experimental com distribuições estatísticas de Flory ou log-normal é útil. A distribuição de Flory pode ser expressa como segue:

$$Y = A_0 \left( \frac{M}{M_n} \right)^2 e^{\left( -\frac{M}{M_n} \right)}$$

Nesta equação,  $Y$  é a fração em peso de polímero correspondendo à espécie molecular  $M$ ,  $M_n$  é o peso molecular médio numérico da distribuição, e  $A_o$  é a fração em peso do sítio gerando a distribuição.  $Y$  pode ser mostrado ser proporcional à distribuição de peso molecular diferencial (DMWD) que é a mudança em concentração com a mudança em peso molecular log. O cromatograma de SEC representa a DMWD. Qualquer programa de computador que minimiza o quadrado da diferença entre as distribuições experimentais e calculadas variando-se o  $A_o$  e  $M_n$  para cada distribuição de Flory é preferido. Particularmente preferido é qualquer programa que pode manejar até 8 distribuições de Flory. Um programa comercialmente disponível, chamado Excel Solver, oferecido pela Frontline Systems, Inc. (Incline Village, NV 89450, USA) pode ser usado para realizar a minimização. Usando este programa, restrições especiais podem ser colocadas nas distribuições de Flory individuais que permitem adaptar cromatogramas de combinações experimentais e distribuições bimodais.

Distribuições bimodais podem ser adaptadas com dois grupos individuais de quatro distribuições de Flory restritas, para um total de oito distribuições. Um grupo restrito de quatro adapta o componente de peso molecular baixo enquanto o outro grupo adapta o componente de peso molecular alto. Cada grupo restrito é caracterizado por  $A_o$  e  $M_n$  do componente de peso molecular mais baixo no grupo e as razões  $A_o(n)/A_o(1)$  e  $M_n(n)/M_n(1)$  para cada uma das outras três distribuições ( $n = 2, 3, 4$ ). Embora o número total de graus de liberdade seja o mesmo para a adaptação restrita como para oito distribuições de Flory não restritas, a presença da restrição é necessária para determinar mais precisamente a contribuição para o cromatograma total dos componentes de peso molecular baixo e de peso molecular alto individuais em um polímero bimodal. Uma vez que o processo de adaptação é concluído, o programa depois calculará as estatísticas de peso molecular e as porcentagens em peso dos componentes de peso molecular alto e baixo individuais. A figura 3 descreve uma curva deconvoluída de cada componente individual.

O termo "divisão" é definido aqui como a % em peso de um

componente de peso molecular alto em uma composição bimodal. Assim, ele descreve a quantidade relativa do componente de peso molecular alto contra o componente de peso molecular baixo em uma composição de polietileno bimodal, incluindo qualquer uma das composições poliméricas descritas aqui. A % em peso de cada componente também pode ser representada pela área de cada curva de distribuição de peso molecular que é observada depois da deconvolução da curva de distribuição de peso molecular global.

O termo "difusão" como usado aqui significa a razão do peso molecular médio ponderado do componente de polietileno de peso molecular alto, algumas vezes referido como  $Mw_{HMW}$ , para o peso molecular médio ponderado do componente de polietileno de peso molecular baixo, algumas vezes referido como  $Mw_{LMW}$ . A "difusão", portanto, também pode ser expressa como a razão de  $Mw_{HMW}:Mw_{LMW}$ . O peso molecular médio ponderado de cada componente pode ser obtido por deconvolução de uma curva de SEC global, isto é, uma curva de SEC de uma composição inteira.

Como usado aqui, o termo "PDI" significa índice de polidispersidade, e significa a mesma coisa como "MWD" (distribuição de peso molecular), termo este que é entendido como tendo a definição mais ampla, versados na técnica têm dado este termo como refletido em uma ou mais publicações impressas ou patentes publicadas. O PDI (MWD) é a razão de peso molecular médio ponderado ( $Mw$ ) para peso molecular médio numérico ( $Mn$ ), isto é,  $Mw/Mn$ .

Como observado abaixo, certas propriedades ou características das composições, polímeros, tubos, ou sistemas de catalisador são expressas em termos de limites inferiores (por exemplo, X ou maior) ou limites superiores (por exemplo, Y ou menos). É entendido que qualquer um dos limites inferiores podem ser combinados com qualquer um dos limites superiores, de modo a fornecer uma variedade de faixas alternativas.

Para qualquer tubo produzido a partir de qualquer uma das composições de polietileno bimodais de resistência alta descritas aqui, quando submetido ao teste de força hidrostática total seguindo ISO 1167, a tensão extrapolada pode ser 10 MPa ou maior quando extrapolada para 50

ou 100 anos de acordo com ISO 9080:2003(E). Vantajosamente, uma variedade de valores de tensão extrapolada alternativos é fornecido. Por exemplo, quando extrapolada para 50 ou 100 anos de acordo com ISO 9080:2003(E), a tensão extrapolada pode ser 10,1 MPa ou maior, ou 10,2 MPa ou maior, ou 10,3 MPa ou maior, ou 10,4 MPa ou maior, ou 10,5 MPa ou maior, ou 10,6 MPa ou maior, ou 10,7 MPa ou maior, ou 10,8 MPa ou maior, por exemplo, até 15,0 MPa, ou qualquer combinação dos limites superiores e inferiores precedentes.

Em qualquer uma das composições descritas acima ou em qualquer lugar aqui, a força de fusão pode ser maior do que 17 cN, maior do que 18 cN, maior do que 19 cN, maior do que 20 cN, maior do que 21 cN, maior do que 22 cN, maior do que 23 cN, maior do que 24 cN, maior do que 25 cN, 18 cN a 30 cN, ou 20 cN a 30 cN, ou 22 cN a 30 cN.

Em qualquer uma das composições descritas acima ou em qualquer lugar aqui, o componente de polietileno de peso molecular alto pode ter um limite inferior de densidade de 0,920 g/ml ou mais, ou 0,925 g/ml ou mais, ou 0,930 g/ml ou mais, com um limite superior de densidade de 0,945 g/ml ou menos, ou 0,940 g/ml ou menos, ou 0,935 g/ml ou menos.

Em qualquer uma das composições descritas acima ou em qualquer lugar aqui, o componente de polietileno de peso molecular baixo pode ter um limite inferior de densidade de 0,940 g/ml ou mais, ou 0,945 g/ml ou mais, ou 0,950 g/ml ou mais, com um limite superior de densidade de 0,965 g/ml ou menos, ou 0,960 g/ml ou menos, ou 0,955 g/ml ou menos.

Em qualquer uma das composições descritas acima ou em qualquer lugar aqui, o peso molecular médio ponderado (Mw) do componente de polietileno de peso molecular baixo pode ser, por exemplo, de 15.000 a 35.000, ou qualquer uma das faixas transpondo entre outros limites inferiores e superiores descritos em qualquer lugar aqui.

Em qualquer uma das composições descritas acima ou em qualquer lugar aqui, o peso molecular médio ponderado (Mw) do componente de polietileno de peso molecular alto pode ser, por exemplo, de 400.000 a 700.000, ou qualquer uma das faixas transpondo entre outros limites inferior-

res e superiores descritos em qualquer lugar aqui.

Em qualquer uma das composições descritas acima ou em qualquer lugar aqui, o componente de polietileno de peso molecular alto pode incluir um polietileno que inclui um comonômero sendo buteno, hexeno, octeno, e misturas dos mesmos, em que o comonômero está presente na  
5 quantidade de 1,0% em peso, ou preferivelmente mais do que 2,0% em peso, ou mais preferivelmente, mais do que 3,0% em peso do polietileno.

Em qualquer uma das composições descritas acima ou em qualquer lugar aqui, o componente de polietileno de peso molecular baixo pode  
10 incluir um polietileno que inclui um comonômero sendo buteno, hexeno, octeno, e misturas dos mesmos, em que o comonômero está presente na quantidade de 3,0% em peso, ou preferivelmente menos do que 2,0% em peso, ou mais preferivelmente, menos do que 1,0% em peso do polietileno.

Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas  
15 aqui, a % em peso do componente de polietileno de peso molecular alto, pode ocupar 45% em peso ou mais da composição, também denominada "divisão" como debatido acima. Em modalidades alternativas, o componente de polietileno de peso molecular alto pode ocupar 46% em peso ou mais, 47% em peso ou mais, 48% em peso ou mais, 49% em peso ou mais, ou  
20 50% em peso ou mais da composição. Reciprocamente, em qualquer uma daquelas composições de resistência alta anteriormente mencionadas, o componente de polietileno de peso molecular alto pode ocupar 60% em peso ou menos da composição, ou 59% em peso ou menos, 58% em peso ou menos, 57% em peso ou menos, 56% em peso ou menos, 55% em peso ou  
25 menos, 54% em peso ou menos, 53% em peso ou menos, ou 52% em peso ou menos, ou qualquer combinação dos limites superiores e inferiores precedentes. Em certas modalidades, a divisão é 45% em peso a 60% em peso, 48% em peso a 56% em peso, 50% em peso a 52% em peso, ou 51% em peso.

30 Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas aqui, a difusão, a razão de  $Mw_{HMW}:Mw_{LMW}$  como definido previamente, pode ser 15 ou mais, 17 ou mais, 19 ou mais, 21 ou mais, 40 ou menos, 36 ou

menos, 32 ou menos, 28 ou menos, 25 ou menos, ou qualquer combinação dos limites superiores e inferiores precedentes, ou 15 a 40, 17 a 35, 19 a 29, 21 a 23, ou 22.

Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas aqui, o FI ( $I_{21}$ ) da composição pode variar de 4 a 10 g/10 min. Em modalidades alternativas, o FI pode ser expresso como tendo qualquer um de várias faixas, por exemplo, com um limite inferior de 4 g/10 min ou acima, ou 5 g/10 min ou acima, ou 6 g/10 min ou acima, ou 7 g/10 min ou acima, ou 8 g/10 min ou acima, ou 9 g/10 min ou acima; junto com um limite superior de 10 g/10 min ou abaixo, ou 9 g/10 min ou abaixo, ou 8 g/10 min ou abaixo, ou 7 g/10 min ou abaixo, ou 6 g/10 min ou abaixo, ou 5 g/10 min ou abaixo, ou qualquer combinação dos limites superiores e inferiores precedentes. Em uma modalidade, o FI é 4 a 10 g/10 min.

Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas aqui, o MFR ( $I_{21}/I_2$ ) pode variar de 100 a 250. Em modalidades alternativas, o MFR pode ser expresso como tendo qualquer uma de várias faixas, por exemplo, com um limite inferior de 50, ou 60, ou 70, ou 80, ou 90, ou 100, ou 110, ou 120, ou 130, ou 140, ou 150; junto com um limite superior de 150, ou 180, ou 200, ou 220, ou 250, ou 270, ou 300, ou 320, ou 350, ou qualquer combinação dos limites superiores e inferiores precedentes.

Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas aqui, o PDI da composição global pode ser expresso como tendo qualquer uma de várias faixas, por exemplo, com um limite inferior de 10, ou 15; junto com um limite superior de 45 ou menos, ou 40 ou menos, ou 35 ou menos, ou 30 ou menos, ou 25 ou menos ou qualquer combinação dos limites superiores e inferiores precedentes. Em certas modalidades, o PDI pode ser 15 a 40, ou 17 a 31, ou 19 a 22, ou 20.

Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas aqui, o PDI do componente de peso molecular alto pode ser maior do que 3,5. Em modalidades alternativas, o PDI do componente de peso molecular alto pode ser expresso como tendo qualquer uma de várias faixas, por exemplo, com um limite inferior de 3,0 ou mais, ou 3,5 ou mais, ou 4,0 ou

mais, ou 4,5 ou mais, ou 5,0 ou mais, ou 5,5 ou mais ou 6,0 ou mais, junto com um limite superior de 6,0 ou menos, ou uma combinação dos limites superiores e inferiores precedentes.

Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas aqui, o PDI do componente de peso molecular baixo pode ser 2,5 ou mais. Em modalidades alternativas, o PDI do componente de peso molecular baixo pode ser expresso como tendo qualquer número de faixas, por exemplo, com um limite inferior de 2,0 ou mais, ou 2,5 ou mais, ou 3,0 ou mais, ou 3,5 ou mais, ou; junto com um limite superior de 5,0 ou menos, ou 4,5 ou menos, ou 4,0 ou menos, ou 3,5 ou menos de qualquer combinação dos limites superiores e inferiores precedentes.

Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas aqui, o peso molecular médio da composição global pode ser 200.000 ou mais. Em modalidades alternativas, o peso molecular médio da composição global pode ser expresso como tendo qualquer uma de várias faixas, por exemplo, com um limite inferior de 50.000 ou mais, ou 100.000 ou mais, ou 150.000 ou mais, ou 200.000 ou mais, ou 250.000 ou mais, ou 300.000 ou mais, ou 350.000 ou mais, ou 400.000 ou mais, ou 450.000 ou mais; junto com um limite superior de 1.000.000 ou menos, ou 900.000 ou menos, ou 850.000 ou menos, ou 800.000 ou menos, ou 750.000 ou menos, ou 700.000 ou menos, ou 650.000 ou menos, ou 600.000 ou menos, ou 550.000 ou menos, ou 500.000 ou menos, ou 450.000 ou menos, ou 400.000 ou menos ou qualquer combinação dos limites superiores e inferiores precedentes.

Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas aqui, o peso molecular médio (Mw) do componente de peso molecular baixo é preferivelmente 15.000 ou mais; ou 18.000 ou mais; ou 22.000 ou mais; e é preferivelmente 35.000 ou menos; ou 32.000 ou menos; ou 28.000 ou menos, ou faixas representadas por qualquer combinação dos limites superiores e inferiores precedentes. Em certas modalidades, o Mw do componente de peso molecular baixo pode ser 15.000 a 35.000, ou 25.000.

Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas

aqui, os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo podem ser formados em um único reator. Exemplos de tais reatores são descritos em qualquer lugar aqui em maior detalhe.

5 Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas aqui, os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo podem ser formados em polimerização de fase gasosa. Detalhes de polimerizações de fase gasosa úteis são descritos em qualquer lugar aqui.

10 Uma ou mais das composições de resistência alta descritas aqui podem ser fabricadas a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que inclui um catalisador com base em metalloceno.

15 Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas aqui, os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo podem ser formados a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que inclui bis(2-(trimetilfenilamido)etil)amina zircônio dibenzila.

20 Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas aqui, os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo podem ser formados a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que inclui bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina zircônio dibenzila.

25 Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas aqui, os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo podem ser formados a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que inclui dicloreto de (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zircônio.

30 Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas aqui, os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo podem ser formados a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que inclui dicloreto de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zircônio ou (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zircônio dimetila.

Em uma ou mais das composições de resistência alta descritas aqui, os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo podem ser formados a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que inclui dicloreto de bis(n-butilciclopentadienil)zircônio ou bis(n-butilciclopentadienil)zircônio dimetila.

#### Composições de Polietileno Bimodais

Como observado acima, a composição de polietileno bimodal de resistência alta preferivelmente tem uma densidade de 0,940 g/cc ou mais, e inclui (e em certas modalidades consiste ou consiste essencialmente em) um componente de polietileno de peso molecular alto tendo um peso molecular mais alto médio ponderado ( $M_{w_{HMW}}$ ) e um componente de polietileno de peso molecular baixo tendo um peso molecular mais baixo médio ponderado ( $M_{w_{LMW}}$ ), em que: a composição qualifica-se como um material de PE 100 tal que de acordo com ISO 1167 um tubo formado a partir da composição que é submetida à resistência interna do tubo tem uma tensão extrapolada de 10 MPa ou mais quando a curva de resistência interna do tubo é extrapolada para 50 ou 100 anos de acordo com ISO 9080:2003(E); e a força de fusão é maior do que 18 cN. Como observado no debate das modalidades específicas; do mesmo modo, a tensão extrapolada pode ser mais alta, e é preferivelmente 10,5 MPa ou mais alta, e ainda 10,7 MPa ou mais alta.

Em pelo menos uma modalidade particular, uma composição inclui uma composição de polietileno bimodal preparada usando qualquer um dos sistemas de catalisador descritos acima, mas, não limitada àquelas ilustradas aqui.

Como observado acima, as composições de polietileno bimodais preferivelmente têm um componente de peso molecular alto e um componente de peso molecular baixo. Preferivelmente, o componente de peso molecular alto tem uma densidade mais baixa do que a densidade do componente de peso molecular baixo. Também, o componente de peso molecular alto preferivelmente tem um teor de comonômero mais alto do que o teor de comonômero do componente de peso molecular baixo. O teor de comonômero pode ser expresso como o número de ramificações de comonômero

por 1000 átomos de carbono. Em certas modalidades, o número de ramificações de comonômero por 1000 átomos de carbono para o componente de peso molecular baixo está entre 0 e 2, preferivelmente 1 ou menos. Em certas modalidades, o número de ramificações de comonômero por 1000 átomos de carbono para o componente de peso molecular alto é 2 a 5, preferivelmente mais do que 2, ou mais preferivelmente, mais do que 3.

#### Processos de Polimerização

O processo de polimerização usada para formar qualquer um dos polímeros descritos aqui, pode ser realizado usando qualquer processo adequado, por exemplo, alta pressão, solução, pasta fluida e fase gasosa. Certos polietilenos podem ser fabricados usando um processo de polimerização de fase gasosa, por exemplo, utilizando um reator de leito fluidizado. Este tipo de reator e meios para operar o reator são bem-conhecidos e completamente descritos em, por exemplo, US 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; 5.541.270; EP-A- 0 802 202 e Patente belga N<sup>o</sup> 839.380. Estas patentes descreve processos de polimerização de fase gasosa em que o meio de polimerização é mecanicamente agitado ou fluidizado pelo fluxo contínuo do monômero gasoso e diluente.

Um processo de polimerização pode ser efetuado como um processo contínuo de fase gasosa tal como um processo de leito fluidizado. Um reator de leito fluidizado pode compreender uma zona de reação e uma assim chamada zona de redução de velocidade. A zona de reação pode compreender um leito de partículas poliméricas em crescimento, partículas poliméricas formadas e uma quantidade menor de partículas de catalisador fluidizadas pelo fluxo contínuo do monômero gasoso e diluente para remover o calor da polimerização através da zona de reação. Opcionalmente, alguns dos gases recirculados podem ser esfriados e comprimidos para formar líquidos que aumentam a capacidade de remoção de calor da corrente de gás circulante quando readmitidos à zona de reação. Uma taxa adequada de fluxo de gás pode ser facilmente determinada por experimento simples. A composição do monômero gasoso à corrente de gás circulante está em uma taxa igual à taxa em que o produto polimérico particulado e monômero asso-

ciado com este é retirado do reator e a composição do gás que passa através do reator é ajustada para manter uma composição gasosa essencialmente de estado estacionário dentro da zona de reação. O gás que deixa a zona de reação é passado para a zona de redução de velocidade onde partículas arrastadas são removidas. Partículas arrastadas mais finas e poeira podem ser opcionalmente removidas em um ciclone e/ou filtro fino. O gás é passado através de um trocador de calor em que o calor da polimerização é removido, comprimido em um compressor e depois devolvido à zona de reação.

10 A temperatura do reator do processo de leito fluidizado aqui preferivelmente varia de 30° C ou 40° C ou 50° C a 90° C ou 100° C ou 110° C ou 120° C Em geral, a temperatura do reator é operada na temperatura mais alta que é possível tomando em consideração a temperatura de sinterização do produto polimérico dentro do reator. Não obstante do processo usado para fabricar as poliolefinas da invenção, a temperatura de polimerização, ou temperatura de reação devem estar abaixo da temperatura de fusão ou "sinterização" do polímero a ser formado. Assim, o limite de temperatura superior em uma modalidade é a temperatura de fusão da poliolefina produzida no reator.

20 Um processo de polimerização de pasta fluida também pode ser usado. Um processo de polimerização de pasta fluida geralmente usa pressões na faixa de 1 a 50 atmosferas e ainda maior e temperaturas na faixa de 0° C a 120° C, e mais particularmente de 30° C a 100° C. Em uma polimerização de pasta fluida, uma suspensão de polímero particulado, sólido é formada em um meio diluente de polimerização líquido ao qual etileno e comômeros e frequentemente hidrogênio junto com catalisador são adicionados. A suspensão incluindo diluente é intermitente ou continuamente removida do reator onde os componentes voláteis são separados do polímero e reciclados, opcionalmente depois de uma destilação, ao reator. O diluente líquido utilizado no meio de polimerização é tipicamente um alcano tendo de 3 a 7 átomos de carbono, um alcano ramificado em uma modalidade. O meio utilizado deve ser líquido sob as condições de polimerização e relativamente

inerte. Quando um meio de propano é usado o processo deve ser operado acima da temperatura e pressão críticas do diluente de reação. Em uma modalidade, um meio de hexano, isopentano ou isobutano é utilizado.

Também útil é a polimerização em forma de partícula, um processo onde a temperatura é mantida abaixo da temperatura em que o polímero está em solução. Outros processos de pasta fluida incluem aqueles que utilizam um reator de recirculação e aqueles utilizando uma pluralidade de reatores agitados em série, paralelo, ou combinações destes. Exemplos não limitantes de processos de pasta fluida incluem processos de tanque agitado ou recirculação contínua. Também, outros exemplos de processos de pasta fluida são descritos na US 4.613.484 e 2 Metallocene-Based Polyolefins 322-332 (2000).

Estes processos podem ser usados para a produção de homopolímeros de olefinas, particularmente etileno, e/ou copolímeros, terpolímeros, e similares, de olefinas, particularmente etileno, e pelo menos uma ou mais outras olefinas. Preferivelmente as olefinas são  $\alpha$ -olefinas. As olefinas, por exemplo, podem conter de 2 a 16 átomos de carbono em uma modalidade; e em uma outra modalidade, etileno e um comonômero compreendendo de 3 a 12 átomos de carbono em uma outra modalidade; e etileno e um comonômero compreendendo de 4 a 10 átomos de carbono em ainda uma outra modalidade; e etileno e um comonômero compreendendo de 4 a 8 átomos de carbono em ainda uma outra modalidade. Particularmente preferidos são polietilenos. Tais polietilenos são preferivelmente homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno e pelo menos uma  $\alpha$ -olefina em que o teor de etileno é pelo menos cerca de 50% em peso dos monômeros totais envolvidos. Olefinas exemplares que podem ser utilizadas aqui são etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno e similares. Também utilizáveis aqui são polienos tais como 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, ciclopentadieno, dicitopentadieno, 4-vinilciclo-hex-1-eno, 1,5-ciclo-octadieno, 5-vinilideno-2-norborneno e 5-vinil-2-norborneno, e olefinas formadas *in situ* no meio de polimerização. Quando olefinas são formadas *in situ* no meio de polimeriza-

ção, a formação de poliolefinas contendo ramificação de cadeia longa pode ocorrer.

Na produção de polietileno ou polipropileno, comonômeros podem estar presentes no reator de polimerização. Quando presente, o comonômero pode estar presente em qualquer nível com o monômero de etileno ou propileno que obterá a incorporação de porcentagem em peso desejada do comonômero na resina acabada. Em uma modalidade de produção de polietileno, o comonômero está presente com etileno em uma faixa de razão em mol de 0,0001 (comonômero:etileno) para 50, e de 0,0001 para 5 em uma outra modalidade, e de 0,0005 para 1,0 em ainda uma outra modalidade, e de 0,001 a 0,5 em ainda uma outra modalidade. Expressa em termos absolutos, na fabricação de polietileno, a quantidade de etileno presente no reator de polimerização pode variar a até 1000 atmosferas de pressão em uma modalidade, e até 500 atmosferas de pressão em uma outra modalidade, e até 200 atmosferas de pressão em ainda uma outra modalidade, e até 100 atmosferas em ainda uma outra modalidade, e até 50 atmosferas em ainda uma outra modalidade.

Gás hidrogênio é frequentemente usado na polimerização de olefina para controlar as propriedades finais da poliolefina, tal como descrito em Polypropylene Handbook 76-78 (Hanser Publishers, 1996). Usando certos sistemas de catalisador, concentrações crescentes (pressões parciais) de hidrogênio podem aumentar a taxa de fluxo de fusão (MFR) (também referida aqui como índice de fusão (MI)) da poliolefina gerada. O MFR ou MI assim podem ser influenciados pela concentração de hidrogênio. A quantidade de hidrogênio na polimerização pode ser expressa como uma razão em mol em relação ao monômero polimerizável total, por exemplo, etileno, ou uma combinação de etileno e hexeno, propeno, penteno, octeno, e misturas dos mesmos. A quantidade de hidrogênio usado no processo de polimerização da presente invenção é uma quantidade necessária para obter o MFR ou MI desejados da resina de poliolefina final. Em uma modalidade, a razão em mol de hidrogênio para monômero total ( $H_2$ :monômero) está em uma faixa de mais do que 0,0001 em uma modalidade, e de mais do que

0,0005 em uma outra modalidade, e de mais do que 0,001 em ainda uma outra modalidade, e menos do que 10 em ainda uma outra modalidade, e menos do que 5 em ainda uma outra modalidade, e menos do que 3 em ainda uma outra modalidade, e menos do que 0,10 em ainda uma outra modalidade, em que uma faixa desejável pode compreender qualquer combinação de qualquer limite superior de razão em mol com qualquer limite inferior de razão em mol descrito aqui. Expressa de um outro modo, a quantidade de hidrogênio no reator em qualquer momento pode variar até 5000 ppm, e até 4000 ppm em uma outra modalidade, e até 3000 ppm em ainda uma outra modalidade, e entre 50 ppm e 5000 ppm em ainda uma outra modalidade, e entre 500 ppm e 2000 ppm em uma outra modalidade.

Além disso, é comum usar um reator gradual utilizando dois ou mais reatores em série, em que um reator pode produzir, por exemplo, um componente de peso molecular alto e um outro reator pode produzir um componente de peso molecular baixo. Em uma modalidade da invenção, a poliolefina é produzida usando um reator gradual de fase gasosa. Tais sistemas de polimerização comerciais são descritos em, por exemplo, 2 Metalocene-Based Polyolefins 366-378 (John Scheirs & W. Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltd. 2000); US 5.665.818, US 5.677.375; US 6.472.484; EP 0 517 868 e EP-A-0 794 200.

Uma ou mais pressões do reator em um processo de fase gasosa (estágio único ou dois ou mais estágios) podem variar de 690 kPa (100 psig) a 3448 kPa (500 psig), e na faixa de 1379 kPa (200 psig) a 2759 kPa (400 psig) em uma outra modalidade, e na faixa de 1724 kPa (250 psig) a 2414 kPa (350 psig) em ainda uma outra modalidade.

O reator de fase gasosa utilizando o sistema de catalisador descrito aqui é capaz de produzir de 227 Kg/h (500 lbs de polímero por hora) a 90.900 Kg/h (200.000 lbs/h), e mais do que 455 Kg/h (1000 lbs/h) em uma outra modalidade, e mais do que 4540 Kg/h (10.000 lbs/h) em ainda uma outra modalidade, e mais do que 11.300 Kg/h (25.000 lbs/h) em ainda uma outra modalidade, e mais do que 15.900 Kg/h (35.000 lbs/h) em ainda uma outra modalidade, e mais do que 22.700 Kg/h (50.000 lbs/h) em ainda uma

outra modalidade, e de 29.000 Kg/h (65.000 lbs/h) a 45.500 Kg/h (100.000 lbs/h) em ainda uma outra modalidade.

Um processo de pasta fluida ou fase gasosa pode ser operado na presença de um sistema de catalisador do tipo de metaloceno e na ausência de, ou essencialmente livre de, quaisquer descontaminantes, tais como trietilalumínio, trimetilalumínio, tri-isobutilalumínio e tri-n-hexilalumínio e cloreto de dietil alumínio, dibutil zinco e similares. Por "essencialmente livre", entende-se que estes compostos não são deliberadamente adicionados ao reator ou quaisquer componentes do reator, e se presentes, estão presentes até menos do que 1 ppm no reator.

Um ou todos os catalisadores podem ser combinados com até 10% em peso de um composto de metal-ácido graxo, tal como, por exemplo, um estearato de alumínio, com base no peso do sistema de catalisador (ou seus componentes), tal como descrito em US 6.300.436 e 5.283.278. Outros metais adequados incluem outros metais do grupo 2 e grupo 5-13. Em uma modalidade alternativa, uma solução do composto de metal-ácido graxo é alimentada no reator. Em ainda uma outra modalidade, o composto de metal-ácido graxo é misturado com o catalisador e alimentado no reator separadamente. Estes agentes podem ser misturados com o catalisador ou podem ser alimentados no reator em uma solução ou uma pasta fluida com ou sem o sistema de catalisador ou seus componentes.

Catalisador(es) sustentado(s) podem ser combinados com os ativadores e são combinados, tais como por tamboração e outros meios adequados, com até 2,5% em peso (em peso da composição de catalisador) de um agente antiestático, tal como uma amina etoxilada ou metoxilada, um exemplo da qual é Kemamine AS-990 (ICI Specialties, Bloomington Delaware).

#### EXEMPLOS

Deve ser entendido que embora a invenção tenha sido descrita em combinação com as modalidades específicas desta, a descrição precedente é intencionada a ilustrar e não a limitar o escopo da invenção. Outros aspectos, vantagens e modificações estarão evidentes àqueles versados na

técnica aos quais a invenção pertence.

Portanto, os seguintes exemplos são descritos de modo a prover aqueles versados na técnica com uma divulgação e descrição completas de como fabricar e usar os compostos da invenção, e não são intencionados a  
5 limitar o escopo desta que os inventores consideram como sua invenção.

Os seguintes exemplos debatem algumas propriedades e outras características das composições de polietileno bimodais que qualificam-se como um material de PE 100 e têm, entre outras coisas, força de fusão surpreendentemente alta.

Tabela 1. Propriedades de uma composição de acordo com uma modalidade da presente invenção e de quatro composições comerciais.

ID #	Resina	processo	$l_{21}$	$l_5$	$l_2$	$l_{21}/l_2$	$l_{21}/l_5$	densidade	$\eta^*_{0,01}$	$\eta^*_{0,1}$	$\eta^*_{0,01}/\eta^*_{0,1}$
UCUT-1148-67-193	Qenos HDF-193 <sup>®</sup>	Hostalen <sup>™</sup>	8,8	0,32	0,07	133	27,0	0,9477	2.24E+05	1.05E+05	2,13
1163-4-XS10	Atofina XS10H <sup>®</sup>	Recirculação de pasta fluida dupla	7,6	0,31	0,07	105	24,6	-	2.01E+05	1.11E+05	1,81
1163-4-349	Borealis HE3490 <sup>®</sup>	Pasta fluida de fase gasosa	9,0	0,38	0,09	100	23,9	-	1.15E+05	6.97E+04	1,65
1163-4-349LS	Borealis HE3490 LS <sup>®</sup>	Pasta fluida de fase gasosa	8,9	0,28	0,06	159	31,3	-	2.35E+05	1.14E+05	2,06
1163-4-CRP100	CRP 100 <sup>®</sup> Pipe	Hostalen <sup>®</sup>	5,7	0,24	0,06	88	23,2	-	1.91E+05	1.03E+05	1,85
1163-18-1	PRODIGY <sup>®</sup> BMC-200 (inventive)	Unipol <sup>®</sup>	5,943	0,15	0,03	196,6	40,5	0,9494	4.41E+05	2.14E+05	2,06

Referindo-se às tabelas 1 e 2, Qenos HDF-193<sup>®</sup> está disponível da Qenos Pty Ltd., Altona, Victoria, Australia. Atofina XS10H<sup>®</sup> está disponível da Arkema Canada, Oakville, Ontario, Canada. Borealis HE3490<sup>®</sup> e Borealis HE3490 LS<sup>®</sup> estão disponíveis da Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland  
5 ("LS" refere-se a "Low Sag"). CRP 100 Pipe<sup>®</sup> está disponível da LyondellBasell Industries, Rotterdam, The Netherlands.

Tabela 2. Propriedades de uma composição de acordo com uma modalidade da presente invenção e de quatro composições comerciais.

ID #	Resina	LMW Mw	HMW Mw	divisão, %	difusão	Mn	Mw	Mw/Mn
UCUT-1148-67-193	Qenos HDF-193 <sup>®</sup>	38.656	643.821	42,6	16,7	17.342	301.313	17,4
1163-4-XS10	Atofina XS10H <sup>®</sup>	25.947	417.118	63,5	16,1	21.437	281.315	13,1
1163-4-349	Borealis HE3490 <sup>®</sup>	21.693	378.286	63,1	17,4	16.640	252.014	15,1
1163-4-349LS	Borealis HE3490 LS <sup>®</sup>	25.804	506.181	57,6	19,6	18.584	313.353	16,9
1163-4-CRP100	CRP 100 <sup>®</sup> Pipe	22.497	449.248	67,2	20,0	21.861	320.914	14,7
1163-18-1	PRODIGY <sup>®</sup> BMC-200 (inventivo)	24.357	549.914	52,5	22,6	13.341	312.290	23,4

A figura 1 é um gráfico que mostra a viscosidade dinâmica de três amostras de acordo com modalidades da presente invenção (todas designadas como 1163-18-1 desde que as mesmas condições estivessem presentes, as amostras sendo tomadas em tempos diferentes) e de cinco amostras comerciais. A viscosidade dinâmica foi medida usando um reômetro de tensão dinâmica Rheometrics (Piscataway, NJ, U.S.), modelo SR-200 a 190° C e em uma faixa de taxa de cisalhamento de 0,01 a 100 s<sup>-1</sup>.

A figura 2 é um gráfico que mostra a força de fusão de Rheotens *versus* velocidade de deslocamento para duas amostras de acordo com modalidades da presente invenção e de quatro amostras comerciais. Força de fusão foi medida usando um Gottfert (Rock Hill SC, U.S.) Rheo-Tester 2000 sob as seguintes condições: Instrumento: Gottfert Rheo-Tester 2000; temperatura de teste: 190° C; comprimento/diâmetro do molde: 20 mm/2 mm; diâmetro do barril: 15 mm; velocidade de partida: 9,5 mm/s; aceleração: 2,4 mm/s<sup>2</sup>; comprimento do filamento entre molde e rolos: 130 mm; e intervalo entre os rolos: 0,5 mm.

#### Exemplo 1

Produtos de resina de polietileno bimodal, daqui em diante referidos como o "Produto Bimodal," foram produzidos usando polimerização de fase gasosa em um sistema de reator único com um sistema de catalisador seco por pulverização que incluiu bis(2-pentametilfenilamido)etil)zircônio dibenzila junto com dicloreto de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zircônio em uma razão molar de 3,0:1. Tais sistemas de catalisador estão comercialmente disponíveis da Univation Technologies, LLC (Houston, TX) e vendidos sob PRODIGY® Bimodal Catalysts. Também alimentado ao reator foi MMAO, um metilalumoxano modificado. Um "modo seco" foi utilizado, significando que o material foi introduzido na forma de pó seco (grânulos). As amostras de Produtos Bimodais resultantes tiveram um FI de 5 a 7; uma densidade variando de 0,947 a 0.950; e MFR de aproximadamente 170 a 200. Condições de reator representativas para o produto são resumidas na tabela 3 Peso do leito = 15,422 Kg (34.000 lbs.); Densidade do volume fluidizado = 13 a 19 lb/ft<sup>3</sup>; SGV = 2 a 2,15 ft/s; Ponto de condensa-

ção = 55 a 60° C; IC<sub>5</sub> = 10 a 12%.

Tabela 3. Condições de reação

ID #	Resina	Pressão parcial de C <sub>2</sub> MPa (psi)	T <sub>rx</sub> ° C	H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub>
1163-18-1	PRODIGY <sup>®</sup> BMC-200	1,51 (220)	105	0,002 1	0,004 1
1148-93-3B	PRODIGY <sup>®</sup> BMC-200	1,51 (220)	105	0,002 0	0,006 0
1163-34-1	PRODIGY <sup>®</sup> BMC-200	1,51 (220)	100	0,002 1	0,004 5

#### Propriedades da resina

Amostras granulares compostas de resina de Produto Bimodal foram preparadas, na linha de composição de LCM-100 de Kobe (Kobe Steel, Ltd., Hyogo Japan) equipada com rotores EL-2, usando aditivos de composição, isto é, 2.000 ppm de B-225 (Irganox<sup>®</sup> 1010 e Irgafos<sup>®</sup> 168 em uma razão de 1:1) e 500 ppm de CaSt. Negro de fumo foi incorporado em 2,25% em peso através de um lote padrão. As amostras de pélete resultantes foram medidas para propriedades de fluxo, densidade, e Cromatografia de Exlu-  
são por Tamanho (SEC), como debatido abaixo.

A tabela 4 apresenta propriedades de fluxo de duas amostras de Produto Bimodal. A amostra 1163-18-1 foi um Produto Bimodal composto sem negro de fumo, um produto bimodal de grau natural (NG) produzido a partir de um sistema de catalisador seco (identificado acima). A amostra 1163-18-1 BK foi um produto bimodal que incluiu compostos pretos, mas foi de outro modo idêntica à amostra 1163-18-1. Os compostos pretos foram lotes padrão contendo negro de fumo. Note que a adição de compostos pretos teve pouco impacto sobre as propriedades de fluxo globais, mas a densidade aumentou cerca de 0,01 g/cc e resultou em uma densidade de aproximadamente 0,9597 g/cc.

Tabela 4. Propriedades de Fluxo

Amostra ID #	FI (I <sub>21</sub> )	MI (I <sub>2</sub> )	MFR (I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )	Densidade (g/cc)
1163-18-1	5,9	0,03	197	0,9494
1163-18-1 BK	6,65	0,033	199	0,9597
1148-93-3B	5,3	0,031	172	0,9471
1163-34-1	5,5	0,028	195	0,9488

#### Características

A figura 3 mostra uma curva de distribuição de peso molecular (MWD) tomada do Produto Bimodal (amostra 1163-18-1) usando a técnica de SEC descrita aqui (método de GPC), que revela dois picos, um dos quais corresponde a um componente de peso molecular relativamente baixo, o outro correspondendo a um componente de peso molecular alto. A tabela 5 abaixo mostra dados moleculares de SEC e seus resultados de deconvolução para estas amostras. A faixa de Mw global de aproximadamente 312.000 a 415.000 e a faixa de Mn global de aproximadamente 13.000 a 14.500. Polidispersidade global (PDI) foi 23,4 a 28,5. A % em peso do componente de HMW, ou divisão, foi 52 a 53% em peso, e o PDI do componente de HMW foi 4,7. A "difusão," isto é, a razão de Mw<sub>HMW</sub> para Mw<sub>LMW</sub>, foi 22,6.

Tabela 5. Dados Moleculares

Propriedade	1163-18-1	1148-93-3B	1163-34-1
Mw_L	24.357	23.273	22.800
Mw_H	549.914	534.513	764.779
divisão	52,5	52,8	52,5
difusão	22,6	23	33,5
Mn	13.341	11.039	14.534
Mw	312.290	292.969	414.867
DI	23,4	26,5	28,5

#### Desempenho do Crescimento da Fenda Lento

O desempenho do crescimento da fenda lento foi testado usando o teste de tubo a entalhe, ISO 13479. O teste de SCG de tubo a entalhe foi tubo de SDR11 de 10,16 cm (4 polegadas). As condições de teste usadas foram 80° C e 0,92 MPa (9,2 bar) de pressão. O tempo de falha médio para três espécimes de amostra 1163-18-1 foi 3.672 h, excedendo o requerimento

de PE-100 de  $\geq 500$  h.

Espécimes de teste de dimensões específicas para o teste de entalhe da Pensilvânia (PENT) e teste de impacto de Charpy foram preparados para a amostra 1163-18-1. PENT (ASTM F1473-94) é um teste de triagem em escala laboratorial com espécimes pequenos para prognosticar a resistência de crescimento de fenda lento dos tubos. Amostras do Produto Bimodal, na forma de resina de pélete, foram moldadas por compressão para fabricar placas para PENT de acordo com o padrão ASTM. A partir das placas, três espécimes retangulares foram moídos, cortados e depois colocados em estações de teste de PENT.

Dois espécimes fabricados do mesmo lote de amostra de Produto Bimodal 1163-18-1 duraram entre 1.800 e 2.600 h.

#### Teste de Extrusão do Tubo

Depois, os tubos foram extrusados para propósitos de um teste hidrostático a longo prazo em um laboratório de teste externo. A extrusora do tubo foi um Maplan modelo SS60-30. O perfil do tubo fundido que revelase de um molde anular foi retirado por baixo da abertura do intervalo do molde no interior da luva de cola por um puxador localizado mais a jusante. Conforme o tubo moveu-se através da luva de cola, um vácuo puxou o perfil fundido contra o interior da luva. Água de resfriamento entrou no compartimento, resfriando o tubo e mantendo as dimensões estabelecidas. Tubos SDR 11 de 32 mm nominais de qualidade alta com superfície lisa foram produzidos.

#### Testes de Força hidrostática a Longo Prazo dos Tubos

Testes de pressão interna padronizados para tubo plástico são apresentados em ISO 1167 intitulados "Thermoplastic pipes for the conveyance of fluids - Resistance to internal pressure - Test method". O teste especifica um método para a determinação da resistência à pressão interna constante na temperatura constante. O teste requer que amostras sejam mantidas em um ambiente em uma temperatura específica, que pode ser água (teste de "água-em-água"), um outro líquido ("água-em-líquido") ou ar (teste de "água-em-ar").

O teste hidrostático foi realizado, como descrito em ISO 4437, tabela 8 seguindo ISO 1167. Este teste é um teste de pressão hidrostática de triagem a curto prazo sendo conduzido em três condições hidrostáticas específicas. ISO 4437 especifica três critérios específicos para as resinas PE-80 e PE-100. Os testes foram realizados em tubos SDR 11 de 32 mm (3 mm de espessura) como o teste de "água-em-água". Em termos do comprimento do tubo, o padrão requer pelo menos três vezes o diâmetro externo. Em nosso caso, o comprimento do tubo foi 350 mm.

Espécimes do tubo fabricados do Produto Bimodal (amostra 1163-18-1, que inclui negro de fumo, chamada amostra 1163-18-1 BK) foram submetidos às três condições necessárias para PE-100. A tabela 6 revela os resultados do teste para testes de força hidrostática a curto prazo como descrito em ISO 4437 seguindo ISO 1167 para espécimes de tubo fabricadas da amostra 1163-18-1 BK.

Tabela 6. Força hidrostática

Números do espécime do tubo	Temp °C	Pressão hidrostática (Mpa)	Tempo de falha (Hora)	Requerimentos sobre o tempo de falha	Parâmetros de teste para resina do tubo PE-100
1	20	12,4	341	≥100	@20° C e 12,4 MPa
2	80	5,41	> 5.400	≥165	@80° C e 5,4 MPa
7	80	5,05	>5.400	≥1.000	@80° C e 5,0 Mpa

Deve ser observado que, para todos os casos, a amostra 1163-18-1 BK excedeu muito os critérios do tempo de falha para PE-100 que é especificado em ISO 4437.

As frases, a menos que de outro modo especificado, "consiste essencialmente em" e "consistindo essencialmente em" não excluem a presença de outras etapas, elementos, ou materiais, se ou não, especificamente mencionados neste relatório descritivo, contanto que tais etapas, elementos, ou materiais, não afetem as características básicas e novas da invenção, adicionalmente, elas não excluem impurezas e variâncias normalmente

associadas com os elementos e materiais usados.

Visando brevidade, apenas certas faixas são explicitamente descritas aqui. Entretanto, faixas de qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer limite superior para relatar uma faixa não explicitamente relatada, assim como, faixas de qualquer limite inferior podem ser combinadas com qualquer outro limite inferior para relatar uma faixa não explicitamente relatada, do mesmo modo, faixas de qualquer limite superior podem ser combinadas com qualquer outro limite superior para relatar uma faixa não explicitamente relatada. Adicionalmente, dentro de uma faixa inclui todo ponto ou valor individual entre seus pontos finais ainda que não sejam explicitamente relatados. Assim, todo ponto ou valor individual pode servir como seu próprio limite inferior ou superior combinado com qualquer outro ponto ou valor individual ou qualquer outro limite inferior ou superior, para relatar uma faixa não explicitamente relatada.

Todos os documentos de prioridade são aqui completamente incorporados por referência para todas as jurisdições em que tal incorporação é permitida e à medida que tal divulgação é compatível com a descrição da presente invenção. Além disso, todos os documentos e referências citados aqui, incluindo procedimentos de teste, publicações, patentes, artigos de jornal, etc. são aqui completamente incorporados por referência para todas as jurisdições em que tal incorporação é permitida e à medida que tal divulgação é compatível com a descrição da presente invenção.

Embora a invenção tenha sido descrita com respeito a várias modalidades e exemplos, aqueles versados na técnica, tendo benefício desta descrição, avaliarão que outras modalidades podem ser inventadas que não divergem do escopo e espírito da invenção como descrito aqui.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polietileno bimodal tendo uma densidade de 0,940 g/cc ou mais, a composição compreendendo um componente de polietileno de peso molecular alto e um componente de polietileno de peso molecular baixo, em que:  
5 a composição qualifica-se como um material de PE 100 tal que de acordo com ISO 1167 um tubo formado da composição que é submetida à resistência interna do tubo tem uma tensão extrapolada de 10 MPa ou mais quando a curva de resistência interna do tubo é extrapolada para 50 ou  
10 100 anos de acordo com ISO 9080:2003(E); e  
a composição tem uma força de fusão de 18 cN ou maior.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, em que os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados em um único reator.
- 15 3. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, na qual a força de fusão é maior do que 20 cN.
4. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, na qual a força de fusão é maior do que 22 cN.
5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações  
20 precedentes, na qual a viscosidade complexa em 0,01 s<sup>-1</sup> é maior do que 3,5\*10<sup>5</sup> Pa-s.
6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, na qual a viscosidade complexa em 0,1 s<sup>-1</sup> é maior do que 1,5\*10<sup>5</sup> Pa-s.
- 25 7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, tendo um PDI global de 15 a 40.
8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, na qual o componente de peso molecular alto está presente em uma quantidade de 45 a 60% em peso.
- 30 9. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o peso molecular médio (Mw) do componente de polietileno de peso molecular baixo é de 5.000 a 35.000.

10. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, na qual o peso molecular médio (Mw) do componente de polietileno de peso molecular alto é de 400.000 a 700.000.

5 11. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, na qual a razão do peso molecular médio ponderado do componente de peso molecular alto para o peso molecular médio ponderado do componente de peso molecular baixo (MwHMW:MwLMW) é 15 a 40 : 1.

12. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, tendo um FI (I21) de 4 a 10 g/10 min.

10 13. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, na qual o componente de polietileno de peso molecular alto tem uma densidade de 0,945 ou menos.

15 14. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, na qual o componente de polietileno de peso molecular baixo tem uma densidade de 0,940 ou mais.

20 15. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, na qual o componente de polietileno de peso molecular alto compreende um polietileno que compreende um comonômero sendo buteno, hexeno, octeno, e misturas dos mesmos, em que o comonômero está presente na quantidade de mais do que 1,0% em peso do polietileno.

25 16. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, na qual o componente de polietileno de peso molecular baixo compreende um polietileno que compreende um comonômero sendo buteno, hexeno, octeno, e misturas dos mesmos, em que o comonômero está presente na quantidade de menos do que 3,0% em peso do polietileno.

17. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a tensão extrapolada é 10,5 MPa ou mais quando extrapolada para 50 ou 100 anos de acordo com ISO 9080:2003(E).

30 18. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes ou qualquer uma das reivindicações 20 a 25, em que os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados em polimerização de fase gasosa.

19. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17 ou 20 a 25, em que os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados em polimerização de fase de pasta fluida.

5 20. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a composição é fabricada a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que compreende um catalisador com base em metalloceno.

10 21. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que compreende bis(2-trimetilfenilamido)etil)amina zircônio dibenzila.

15 22. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que compreende bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina zircônio dibenzila.

20 23. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que compreende dicloreto de (pentametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil) zircônio.

25 24. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que compreende dicloreto de (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zircônio ou (tetrametilciclopentadienil)(n-propilciclopentadienil)zircônio dimetila.

30 25. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que os componentes de polietileno de peso molecular alto e baixo são formados a partir da polimerização conduzida na presença de um sistema de catalisador bimodal que compreende bis(2-

pentametilfenilamido)etil)zircônio dibenzila ou bis(2-pentametilfenilamido)-etil)zircônio dimetila.

FIG. 1

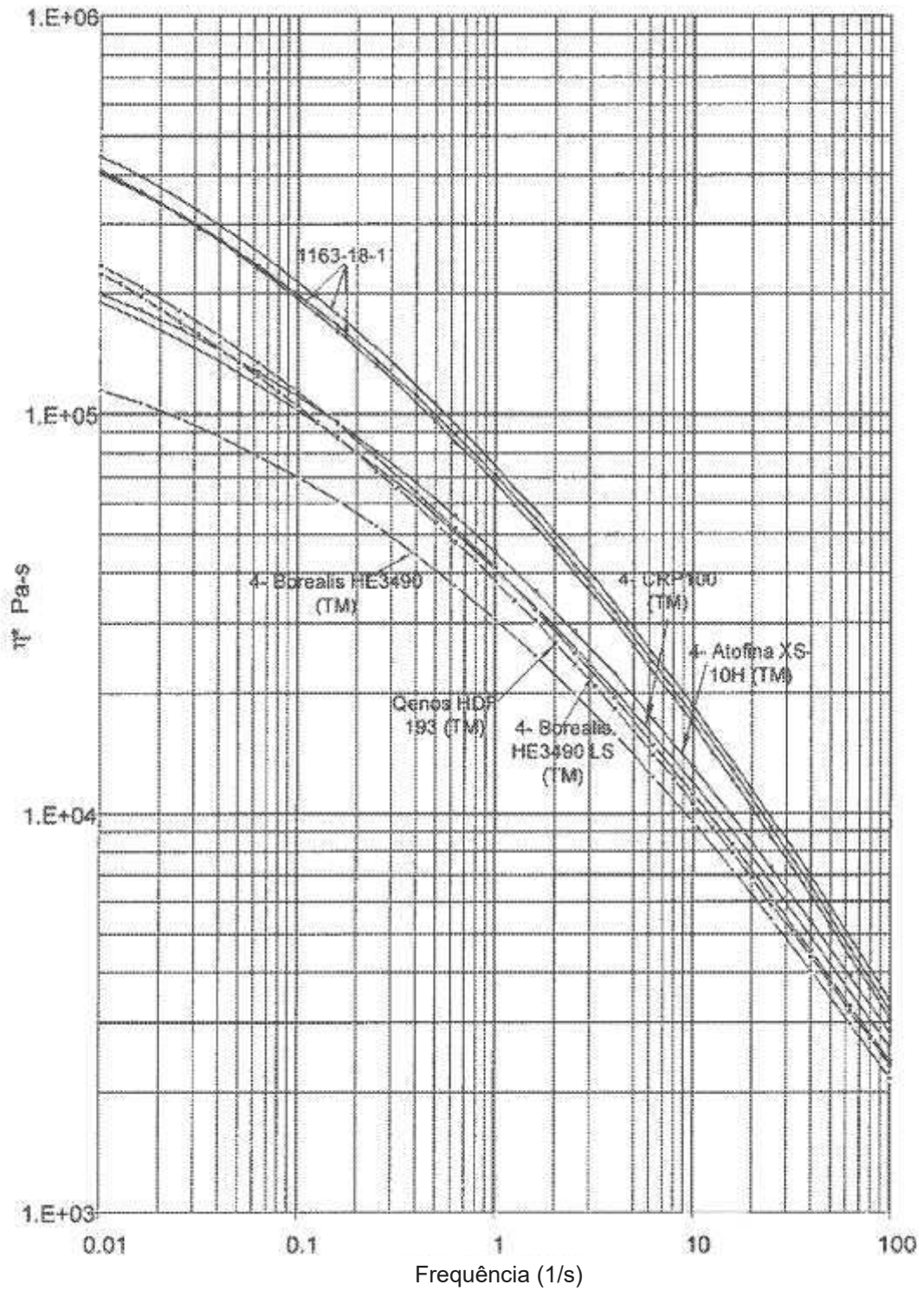


FIG. 2

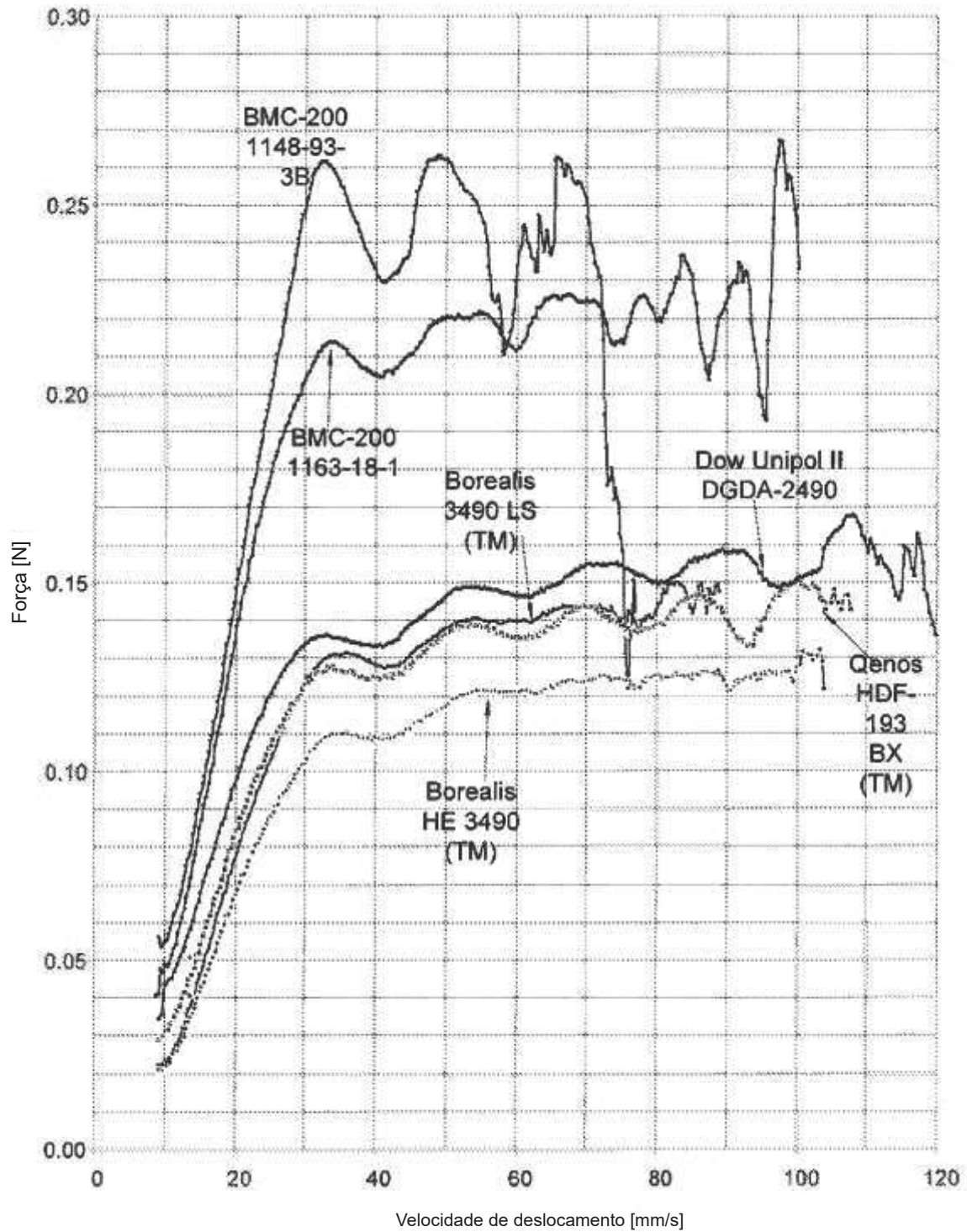
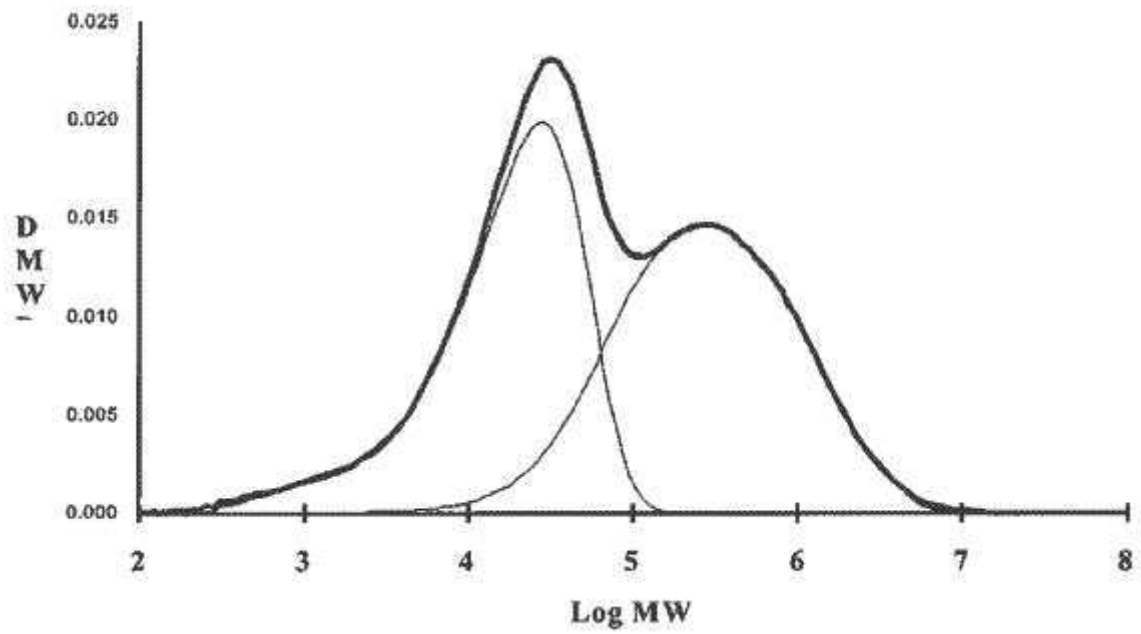


FIG. 3



## RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÕES DE POLIETILENO**".

A presente invenção refere-se a várias composições, incluindo mas não limitadas a uma composição de polietileno bimodal tendo uma densidade de 0,940 g/cc ou mais, a composição compreendendo um componente de polietileno de peso molecular alto e um componente de polietileno de peso molecular baixo, em que a composição qualifica-se como um material de PE 100 tal que de acordo com ISO 1167 um tubo formado da composição que é submetida à resistência interna do tubo tem uma tensão extrapolada de 10 MPa ou mais quando a curva de resistência interna do tubo é extrapolada para 50 ou 100 anos de acordo com ISO 9080:2003(E), e em que a força de fusão é maior do que 18 cN.