



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

(11) PI 0716335-5 B1



(22) Data do Depósito: 19/10/2007

(45) Data de Concessão: 22/01/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE RESINA DE POLIETILENO, ARTIGO, TUBO E REVESTIMENTO

(51) Int.Cl.: C08L 23/00.

(30) Prioridade Unionista: 23/10/2006 US 60/853,652.

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

(72) Inventor(es): WILLIAM MICHIE; DANE CHANG; LONNIE HAZLITT; STEPHANIE WHITED; MICHAEL KINNAN; ANTHONY NEUBAUER; THOI HO.

(86) Pedido PCT: PCT US2007081893 de 19/10/2007

(87) Publicação PCT: WO 2008/051824 de 02/05/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 23/04/2009

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE RESINA DE POLIETILENO, ARTIGO, TUBO, REVESTIMENTO E MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO A invenção refere-se a composições apropriadas para a fabricação de tubos, e outros artigos, com excelentes propriedades de desempenho. A invenção provê uma composição abrangendo uma mistura que compreende um interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular e um interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular, e sendo que o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular é um interpolímero baseado em etileno linear ramificado homogeneamente ou linear ramificado heterogeneamente, e tem uma densidade de 0,922 g / cm³ a 0, 92 9 g / cm³ e tem um índice de fusão de carga elevada (I 21) de 0, 2 g/10 min a 1, 0 g/10 min, e sendo que o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular é um interpolímero baseado em etileno linear ramificado homogeneamente ou linear ramificado heterogeneamente, e tem uma densidade de 0, 9 4 0 g / cm³ a 20 0, 955 g/cm³ e tem um índice de fusão (I 2) de 6 g/10 min a 50 g/10 min. A mistura tem um só pico num perfil de ATREF eluindo acima de 30°C, e tem um coeficiente de peso molecular médio viscosimétrico (CMv) menor que -0,0032 no log (Mv calculado) contra temperatura de (...).

"COMPOSIÇÃO DE RESINA DE POLIETILENO, ARTIGO, TUBO E REVESTIMENTO".

[001] A presente invenção provê resinas de polietileno, composições compreendendo as mesmas, e artigos preparados com as mesmas.

[002] Composições de polietileno com uma distribuição de pesos moleculares (MWD) multimodal, por exemplo, uma MWD bimodal, podem oferecer vantagens distintas comparadas com polietileno ou outras poliolefinas unimodais, em várias aplicações, incluindo películas, tubos, e aplicações em encanamentos e pingadeiras. Descrevem-se algumas composições de polietileno multimodais para uso em tubos nas seguintes publicações internacionais: WO 03/20821, WO 03/102075, WO 97/29152, WO 00/01765, WO 00/18814, WO 01/02480, WO 01/25238, WO 03/051937, WO 03/033586, WO 00/40620, patente U.S. nº 6.248.831, nas publicações japonesas nºs 2004-217802 (resumo), 2004-231844 (resumo), 2003-253063 (resumo), 2003-128848 (resumo), 08-134285 (resumo), e em EP 0492656 B1.

[003] Os tubos de polietileno devem ter as seguintes características: (1) uma resistência ao impacto suficiente para resistir a impactos durante instalação e uso de longo prazo; (2) excelente durabilidade de longo prazo sob pressão de gás ou água (especificamente, resistência à fissuração por tensão ambiental (ESCR), resistência ao aumento de fissuração lenta (SCG), resistência à propagação rápida de fissuração (RCP), e resistência à fluência por pressão interna); e (3) excelentes propriedades am temperaturas de desempenho de ruptura de 23°C e 60°C, e excelente estabilização contra degradação térmica e oxidativa durante extrusão, e aplicações de uso final, tais como para aplicações em tubos, pingadeiras

e encanamentos e tubos domésticos, onde se exige resistência à degradação por ambientes de oxigênio e água clorada em temperaturas elevadas (até 70°C a 90°C). Além disso, na fabricação dos tubos, a resina de tubo deve exibir excelente resistência à flexão de fluxo de gravidade para extrusão bem sucedida de tubo de parede pesada de diâmetro grande com mínima excentricidade de espessura de parede. Da mesma forma, resinas para películas necessitam exibir um balanço melhorado de propriedades de extrudabilidade, estabilidade de bolha, queda de dardo, tração e ruptura e FAR (classificação de aparência de película), sendo ao mesmo tempo capaz de serem extrudadas com sucesso em todas as velocidades de linha exigidas comercialmente.

[004] A indústria necessita de uma resina de polietileno de média densidade (MDPE) para tubo de gás natural, que ofereça uma combinação vantajosamente balanceada de propriedades térmicas, mecânicas e de processamento. Há também necessidade de tubos que tenham melhor durabilidade ou melhor resistência ao aumento de fissuração lenta (SCG), melhor resistência à propagação rápida de fissuração (RCP), melhor estabilização de resinas, e melhor desempenho de ruptura de longo prazo a 60°C e temperaturas mais elevadas, com bom desempenho de ruptura de longo prazo a 23°C. Algumas das tecnologias usadas hoje podem atingir bom desempenho em SCG, RCP, e desempenho de ruptura de longo prazo a 23°C, mas carecem do desempenho de ruptura de longo prazo em ruptura a 60°C. Outra tecnologia de tubos usada hoje pode atingir bom desempenho de ruptura de longo prazo a 23°C e a 60°C e SCG, mas carecem de desempenho de RCP e SCG superiores. Um objetivo principal desta invenção é prover composições que

podem ser usadas na formação de tubos satisfazendo as necessidades de desempenho melhorado de SCG, RCP e de desempenho de ruptura de longo prazo a 60°C e temperaturas mais elevadas, mantendo simultaneamente bom desempenho de longo prazo a 23°C. As composições das referências acima mencionadas não cumprem a combinação de características de composição e propriedades das composições inventivas e artigos abaixo descritos.

Sumário da invenção

[005] A invenção provê uma composição abrangendo uma mistura que compreende um interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular e um interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular, e sendo que o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular é um interpolímero baseado em etileno linear ramificado homogeneamente ou linear ramificado heterogeneamente, e tem uma densidade de 0,922 g/cm³ a 0,929 g/cm³, e tem um índice de fusão de carga elevada (I₂₁) de 0,2 g/10 min a 1,0 g/10 min, e sendo que o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular é um interpolímero baseado em etileno linear ramificado homogeneamente ou linear ramificado heterogeneamente, e tem uma densidade de 0,940 g/cm³ a 0,955 g/cm³, e tem um índice de fusão (I₂) de 6 g/10 min a 50 g/10 min. A mistura tem um só pico num perfil de ATREF eluindo acima de 30°C, e tem um coeficiente de peso molecular médio viscosimétrico (CMV) menor que -0,0032 no log(MV calculado) contra temperatura de eluição, o dito CMV calculado na faixa de temperaturas de eluição de 70°C a 90°C. MV é o peso molecular médio viscosimétrico.

[006] Noutro aspecto, a invenção provê um método para preparar uma composição abrangendo uma mistura que compreende

um interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular e um interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular, o dito método compreendendo: (a) polimerizar ou o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular, ou o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular, num primeiro reator, na presença de um sistema catalítico Ziegler-Natta, para formar um primeiro produto de interpolímero; (b) transferir o primeiro produto de interpolímero para outro reator; e (c) polimerizar, no outro reator, o interpolímero baseado em etileno que não foi produzido no primeiro reator, na presença do sistema catalítico Ziegler-Natta; sendo que o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular é um interpolímero baseado em etileno linear ramificado heterogeneamente, e tem uma densidade de 0,922 g/cm³ a 0,929 g/cm³, e um índice de fusão de carga elevada (I₂₁) de 0,2 g/10 min a 1,0 g/10 min, e sendo que o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular ser um interpolímero baseado em etileno linear ramificado heterogeneamente, e ter uma densidade de 0,940 g/cm³ a 0,955 g/cm³, e um índice de fusão (I₂) de 6 g/10 min a 50 g/10 min; e sendo que a mistura tem um coeficiente de peso molecular médio viscosimétrico (CMV) menor que -0,0032 no log(MV calculado) contra temperatura de eluição, o dito CMV calculado na faixa de temperaturas de eluição de 70°C a 90°C, e sendo que MV é o peso molecular médio viscosimétrico.

[007] Já noutro aspecto, a invenção provê artigos, cada um dos quais compreendendo pelo menos um componente formado por uma composição inventiva aqui descrita.

Breve descrição dos desenhos

[008] A Figura 1 mostra perfis de DV por ATREF de várias

misturas e resinas competitivas;

[009] As Figuras de 2 a 29 representam cada uma, um perfil de revestimento de DV por ATREF para uma mistura ou uma resina competitiva;

[010] A Figura 30 é um esquema de regiões de tubo, uma paralela à direção de máquina (MD) durante a extrusão, e a outra perpendicular à MD;

[011] A Figura 31 mostra duas varreduras de linhas representativas (média de 60 linhas por amostra) perpendiculares à direção de máquina (MD) na fabricação do tubo (tubo 3 é inventivo e tubo 1 é comparativo);

[012] A Figura 32 mostra duas varreduras de linhas representativas (média de 60 linhas por amostra) paralelas à direção de máquina (MD) na fabricação do tubo (tubo 3 é inventivo e tubo 1 é comparativo); e

[013] A Figura 33 mostra o impacto Charpy contra temperatura (°C) para uma composição inventiva (perfil superior) e cinco composições comparativas (perfis inferiores).

Descrição detalhada da invenção

[014] A invenção provê uma composição de polietileno que pode ser usada na fabricação de tubos com resistência melhorada tanto em relação ao aumento de fissuração lenta (SCG) como em relação à propagação rápida de fissuração (RCP), e com melhor desempenho de ruptura de longo prazo a 60°C. Além disso, descobriu-se que algumas destas composições têm também melhor desempenho de ruptura de longo prazo até e incluindo 90°C. As composições inventivas atingem propriedades superiores de tubos, incluindo, mas não limitadas a SCG, RCP, e desempenho de ruptura de longo prazo

a 60°C, comparadas com as resinas baseadas em Cr existentes no mercado. Provê-se também um pacote de estabilização inventivo destinado à degradação térmica e oxidativa, e estabilização contra degradação por UV para desempenho de ruptura de longo prazo em aplicações em encanamentos domésticos (de 70°C a 90°C).

[015] A invenção provê composições de polietileno compreendendo uma mistura de interpolímeros baseados em polietileno, nos quais se ajusta a distribuição de peso molecular e comonômero para prover uma mistura final que mostre um único pico num perfil de ATREF eluindo acima de 30°C, e que tenha um coeficiente de peso molecular médio viscosimétrico (CM_v) menor que -0,0032, no $\log(M_v)$ calculado) contra temperatura de eluição, o dito CM_v calculado na faixa de temperaturas de eluição de 70°C a 90°C. Aqui, M_v é o peso molecular médio viscosimétrico.

[016] As composições inventivas têm vários usos potenciais, incluindo, mas não limitados a tubos, acima discutidos, e encanamentos e pingadeiras para uso agrícola, películas, revestimentos (por exemplo, revestimentos de tubos), e geomembranas. A combinação de excelentes ESCR, SCG e desempenho de ruptura em alta temperatura tornam as combinações inventivas uma adaptação natural nos mercados de tubos e películas. Além disso, as composições inventivas podem ser modificadas por azidas para formar artigos de manufatura, tais como tubos e geomembranas, com melhor resistência a SCG e à flexão, em relação às resinas baseadas em Cr convencionais.

[017] A invenção provê uma nova composição de polietileno para produzir tubos para transporte de água, óleo, ou gás, e

outros produtos, tais como folhas, películas, fitas, fibras, tampas e fechamentos, geomembranas, e artigos moldados por processos de moldagem, incluindo moldagem por sopro, moldagem por compressão, e moldagem por injeção (por exemplo, moldagem por injeção de peças de tubos).

[018] Tal como acima discutido, a invenção provê composição abrangendo uma mistura que compreende um interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular e um interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular, e sendo que o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular é um interpolímero linear, e preferivelmente é um interpolímero baseado em etileno linear ramificado homogeneamente ou linear ramificado heterogeneamente, e tem uma densidade de $0,922 \text{ g/cm}^3$ a $0,929 \text{ g/cm}^3$, e tem um índice de fusão de carga elevada (I_{21}) de $0,2 \text{ g/10 min}$ a $1,0 \text{ g/10 min}$, e sendo que o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular é um interpolímero linear, preferivelmente um interpolímero baseado em etileno linear ramificado homogeneamente ou linear ramificado heterogeneamente, e tem uma densidade de $0,940 \text{ g/cm}^3$ a $0,955 \text{ g/cm}^3$, e tem um índice de fusão (I_2) de 6 g/10 min a 50 g/10 min. , e sendo que a mistura tem um só pico num perfil de ATREF eluindo acima de 30°C , e tem um coeficiente de peso molecular médio viscosimétrico (CMV) menor que $-0,0032$ no $\log(\text{MV calculado})$ contra temperatura de eluição, o dito CMV calculado na faixa de temperaturas de eluição de 70°C a 90°C , e sendo que MV é o peso molecular médio viscosimétrico. Numa incorporação adicional, a mistura é uma mistura no sítio.

[019] Noutra incorporação, o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular tem uma densidade de $0,9229$

g/cm³ a 0,9271 g/cm³.

[020] Noutra incorporação, CMV é menor que -0,0036. Noutra incorporação, CMV é menor que -0,0040. Noutra incorporação, CMV é menor que -0,0090.

[021] Noutra incorporação, a composição tem uma densidade de 0,930 g/cm³ a 0,945 g/cm³. Noutra incorporação, a composição tem uma densidade menor que 0,945 g/cm³. Noutra incorporação, a composição tem uma incorporação menor ou igual a 0,942 g/cm³.

[022] Noutra incorporação, a composição tem um índice de fusão, I₂, de 0,15 a 0,8 g/10 min, e uma densidade maior que 0,9375 g/cm³. Noutra incorporação, a composição tem um índice de fusão, I₂, de 0,4 a 0,8 g/10 min.

[023] Noutra incorporação, o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular tem uma densidade menor que 0,955 g/cm³. Noutra incorporação, o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular tem uma densidade menor que 0,954 g/cm³. Noutra incorporação, o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular tem uma densidade menor que 0,953 g/cm³. Noutra incorporação, o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular tem uma densidade menor que 0,950 g/cm³. Noutra incorporação, a densidade do componente de baixo peso molecular pode ser de até 0,957 g/cm³.

[024] Noutra incorporação, o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular tem um índice de fusão (I₂) de 10 g/10 min a 40 g/10 min. Noutra incorporação, o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular tem um índice de fusão (I₂) de 15 g/10 min a 30 g/10 min.

[025] Noutra incorporação, o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular está presente numa quantidade

de 45 a 55 por cento em peso (% de divisão calculada), baseado na soma dos pesos do interpolímero baseado etileno de alto peso molecular e do interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular.

[026] Noutra incorporação, a composição tem um índice de fusão, I_2 , de 0,05 g/10 min a 0,5 g/10 min. Já noutra incorporação, a composição tem uma razão de I_{21}/I_2 de 30 a 80. Numa incorporação adicional, a composição tem uma razão de I_{21}/I_2 de 40 a 75 ou de 45 a 75.

[027] Noutra incorporação, a mistura tem menos que 0,5 vinila/1000 carbonos, preferivelmente menos que 0,4 vinila/1000 carbonos, e mais preferivelmente menos que 0,3 vinila/1000 carbonos.

[028] Noutra incorporação, o interpolímero baseado etileno de alto peso molecular tem um valor g' de um ou maior.

[029] Já noutra incorporação, o interpolímero baseado etileno de alto peso molecular é um interpolímero de etileno/ α -olefina. Numa incorporação, a α -olefina é selecionada do grupo consistindo de α -olefinas de C_3 a C_{10} . Já noutra incorporação, a α -olefina é, preferivelmente, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, e 1-deceno, e mais preferivelmente propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e 1-octeno, e ainda mais preferivelmente 1-hexeno.

[030] Noutra incorporação, o interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular é um interpolímero de etileno/ α -olefina. Numa incorporação adicional, a α -olefina é selecionada do grupo consistindo de α -olefinas de C_3 a C_{10} . Já noutra incorporação, a α -olefina é selecionada do grupo

consistindo de propileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, e 1-deceno, e mais preferivelmente propileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno e 1-octeno, e ainda mais preferivelmente 1-hexeno.

[031] Uma composição inventiva pode ter uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[032] A invenção provê também um artigo compreendendo pelo menos um componente formado por uma composição inventiva.

[033] Numa incorporação, o artigo tem um impacto Charpy, a 23°C, maior ou igual a 80 kJ/m², determinado por ISO 179 (versão 2000).

[034] Noutra incorporação, o artigo satisfaz todas as exigências de CSA Z245.1, e tem um impacto Charpy, a 23°C, maior ou igual a 80 kJ/m², determinado por ISO 179 (versão 2000).

[035] Noutra incorporação, o artigo é um artigo moldado por sopro. Noutra incorporação, o artigo é um artigo moldado por injeção. Noutra incorporação, o artigo é um artigo moldado por compressão.

[036] Noutra incorporação, o artigo é uma pingadeira. Numa incorporação adicional, a pingadeira é uma fita agrícola. Noutra incorporação, o artigo é uma geomembrana.

[037] Noutra incorporação, o artigo é selecionado do grupo consistindo de um tubo, um revestimento, um artigo moldado por sopro, um artigo moldado por injeção, ou um artigo moldado por compressão.

[038] Noutra incorporação, o artigo da invenção tem um PENT maior que 1000 horas, preferivelmente maior que 3000 horas, e mais preferivelmente maior que 5000 horas, e ainda

mais preferivelmente maior que 9000 horas.

[039] Noutra incorporação, o artigo tem um impacto Charpy, a 23°C, maior ou igual a 80 kJ/m², preferivelmente maior ou igual a 100 kJ/m², determinado por ISO 179 (versão 2000). Noutra incorporação, o artigo tem um impacto Charpy, a 0°C, maior ou igual a 70 kJ/m², preferivelmente maior ou igual a 100 kJ/m², determinado por ISO 179 (versão 2000). Noutra incorporação, o artigo tem um impacto Charpy a -20°C, maior ou igual a 50 kJ/m², preferivelmente maior ou igual a 60 kJ/m², determinado por ISO 179 (versão 2000). Noutra incorporação, o artigo tem um impacto Charpy a -40°C, maior ou igual a 20 kJ/m², preferivelmente maior ou igual a 40 kJ/m², determinado por ISO 179 (versão 2000).

[040] Noutra incorporação, a invenção provê um tubo compreendendo pelo menos um componente formado por uma composição inventiva. Numa incorporação adicional, o tubo tem desempenho de arrebentamento a 60°C que satisfaz a base de design hidrostático de 1000 psi, de acordo com ASTM D-2837-04. Noutra incorporação, o tubo tem desempenho de arrebentamento a 60°C que satisfaz a base de design hidrostático de 1000 psi, de acordo com ASTM D-2837-04 e passa no protocolo de ensaio de validação de arrebentamento a 60°C primário como por PPI TR#3, seção F.4.1.2 (versão 2003) e mantém desempenho de arrebentamento a 90°C e tensão circunferente de 690 psi, por mais de 3800 horas, sem falha. Noutra incorporação, o tubo é colorido com uma ou mais cores selecionadas do grupo consistindo de branco, amarelo, laranja, castanho claro e preto. Já noutra incorporação, o tubo é colorido com preto com marcas amarelas, ou com uma ou mais tiras castanhas.

[041] Noutra incorporação, o tubo é tubo SDR 11 de 8 polegadas, dimensionado de acordo com ASTM D-2513-07, e tem uma temperatura crítica de propagação de fissura rápida, T_c , menor que 0°C, numa pressão interna de 6 bar, de acordo com o método ISO 13477.

[042] Noutra incorporação, o tubo é tubo SDR 11 de 8 polegadas, dimensionado de acordo com ASTM D-2513-07, e tem uma temperatura crítica de propagação de fissura rápida, T_c , menor que 5°C, numa pressão interna de 6 bar, de acordo com o método ISO 13477.

[043] O tubo é tubo SDR 11 de 8 polegadas, dimensionado de acordo com ASTM D-2513-07, e tem uma temperatura crítica de propagação de fissura rápida, T_c , menor que 0°C, numa pressão interna de 6 bar, de acordo com o método ISO 13477, e tem um desempenho de arrebentamento a 60°C que satisfaz a base de design hidrostático de 1000 psi, de acordo com ASTM D-2837-04, e passa no protocolo de ensaio de validação de arrebentamento a 60°C primário como por PPI TR#3, seção F.4.1.2 (versão 2003) e mantém desempenho de arrebentamento a 90°C e tensão circunferente de 690 psi, por mais de 3800 horas, sem falha.

[044] Noutra incorporação, o tubo tem um valor médio R_a de perfilometria perpendicular menor que 10. Noutra incorporação o tubo tem um valor médio R_a de perfilometria paralela menor que 10.

[045] Noutra incorporação, o tubo é um tubo de "uso doméstico". Numa incorporação adicional, usa-se o tubo com propósitos de encanamento.

[046] Noutra incorporação, o tubo é um tubo de gás natural. Numa incorporação adicional, o tubo é colorido com

pelo menos uma cor selecionada do grupo consistindo de branco, amarelo, laranja, castanho claro e preto com tiras amarelo, laranja, castanho claro, e combinações das mesmas.

[047] Noutra incorporação, a invenção provê um revestimento formado por uma composição inventiva. Numa incorporação adicional, o revestimento é um revestimento de tubo. Numa outra incorporação ainda, o revestimento é um revestimento de tubo de aço. Tais revestimentos podem ser usados para proteger tubos e outros artigos contra corrosão. Noutra incorporação, a composição tem um impacto Charpy, a 23°C, maior ou igual a 80 kJ/m², preferivelmente maior ou igual a 100 kJ/m², determinado por ISO 179 (versão 2000). Noutra incorporação, a composição tem um impacto Charpy, a 0°C, maior ou igual a 70 kJ/m², preferivelmente maior ou igual a 100 kJ/m², determinado por ISO 179 (versão 2000). Noutra incorporação, a composição tem um impacto Charpy, a -20°C, maior ou igual a 50 kJ/m², preferivelmente maior ou igual a 60 kJ/m², determinado por ISO 179 (versão 2000). Noutra incorporação, a composição tem um impacto Charpy, a -40°C, maior ou igual a 20 kJ/m², preferivelmente maior ou igual a 40 kJ/m², determinado por ISO 179 (versão 2000).

[048] A invenção provê também uma película compreendendo pelo menos um componente formado por uma composição inventiva.

[049] Um artigo inventivo pode ter uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[050] A invenção provê também um método para preparar uma composição compreendendo uma mistura, sendo que a dita mistura compreende um interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular e um interpolímero baseado etileno de

baixo peso molecular, o dito método compreendendo: (a) polimerizar ou o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular, ou o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular, num primeiro reator, na presença de um sistema catalítico Ziegler-Natta, para formar um primeiro produto de interpolímero; (b) transferir o primeiro produto de interpolímero para outro reator; e (c) polimerizar, no outro reator, o interpolímero baseado em etileno que não foi produzido no primeiro reator, na presença do sistema catalítico Ziegler-Natta; e o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular é um interpolímero baseado em etileno linear ramificado heterogeneamente, e tem uma densidade de 0,922 g/cm³ a 0,929 g/cm³, e um índice de fusão de carga elevada (I₂₁) de 0,2 g/10 min a 1,0 g/10 min, e o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular é um interpolímero baseado em etileno linear ramificado heterogeneamente, e tem uma densidade de 0,940 g/cm³ a 0,955 g/cm³, e um índice de fusão (I₂) de 6 g/10 min a 50 g/10 min; e a mistura tem um único pico num perfil de ATREF eluindo acima de 30°C, e tem um coeficiente de peso molecular médio viscosimétrico (CMV) menor que -0,0032 no log(MV calculado) contra temperatura de eluição, o dito CMV calculado na faixa de temperaturas de eluição de 70°C a 90°C, e sendo que MV é o peso molecular médio viscosimétrico.

[051] Numa incorporação, as polimerizações ocorrem em pelo menos dois reatores. Noutra incorporação, as polimerizações ocorrem em dois reatores. Noutra incorporação, pelo menos um reator é um reator de fase gasosa.

[052] Noutra incorporação, alimenta-se o catalisador num primeiro reator.

[053] Noutra incorporação, a polimerização do interpolímero baseado etileno de alto peso molecular e/ou do interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular ocorre numa polimerização em fase gasosa.

[054] Noutra incorporação, a polimerização do interpolímero baseado etileno de alto peso molecular e/ou do interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular ocorre numa polimerização em pasta semifluida (polimerização em lama).

[055] Noutra incorporação, a polimerização do interpolímero baseado etileno de alto peso molecular e do interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular ocorre num reator de fase gasosa, e sendo que os reatores são operados em série. Numa incorporação adicional, não se adiciona nenhum catalisador no segundo reator.

[056] Noutra incorporação, a polimerização do interpolímero baseado etileno de alto peso molecular e/ou do interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular ocorre numa combinação de polimerização em fase gasosa/pasta semifluida.

[057] Noutra incorporação, a polimerização do interpolímero baseado etileno de alto peso molecular e/ou do interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular ocorre na presença de um catalisador Ziegler-Natta.

[058] Noutra incorporação, a polimerização do interpolímero baseado etileno de alto peso molecular e/ou do interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular ocorre na presença de um catalisador metalocênico.

[059] Noutra incorporação, a polimerização do interpolímero baseado etileno de alto peso molecular e/ou do

interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular ocorre na presença de um composto metálico selecionado do grupo consistindo de composto metálico de vanádio, composto metálico de háfnio e composto metálico de titânio.

[060] Noutra incorporação, a polimerização em fase gasosa ocorre na presença de um agente de condensação induzida, e na qual o ponto de orvalho do gás de ciclo é menor que a temperatura de entrada do gás de reciclo. Numa incorporação adicional, o agente de condensação induzida é isopentano ou hexano.

[061] A invenção provê também um método para preparar uma composição inventiva, o dito método compreendendo polimerizar o interpolímero baseado etileno de alto peso molecular e o interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular num reator, e na presença de dois sistemas catalíticos Ziegler-Natta.

[062] A invenção provê também um método para preparar uma composição inventiva, o dito método compreendendo: (a) polimerizar o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular e o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular num primeiro reator, e na presença de dois sistemas catalíticos Ziegler-Natta para formar um primeiro produto polimérico; (b) transferir o primeiro produto polimérico para um segundo reator; e (c) ainda polimerizar o primeiro produto polimérico no segundo reator.

[063] A invenção provê também um método para preparar uma composição inventiva, o dito método compreendendo: (a) polimerizar o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular ou o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular num primeiro reator, e na presença de um primeiro

sistema catalítico Ziegler-Natta para formar um primeiro produto polimérico; (b) transferir o primeiro produto de interpolímero para um segundo reator; e (c) polimerizar, no segundo reator, o interpolímero baseado em etileno que não foi produzido no primeiro reator na presença de um segundo sistema catalítico Ziegler-Natta.

[064] Um método inventivo pode ter uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[065] Cada uma das composições inventivas, misturas, artigos e métodos podem compreender uma combinação de duas ou mais incorporações respectivas aqui descritas.

[066] Descrevem-se abaixo detalhes adicionais das incorporações da invenção.

Composição polimérica

[067] Tal como acima discutido, as composições inventivas compreendem uma mistura contendo um interpolímero baseado etileno de alto peso molecular e um interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular. Descrevem-se abaixo características adicionais destes componentes.

Componente de alto peso molecular (HMW)

[068] O interpolímero baseado etileno de alto peso molecular tem uma densidade maior ou igual a 0,922 g/cm³, preferivelmente maior ou igual a 0,9225 g/cm³, e mais preferivelmente maior ou igual a 0,923 g/cm³. Noutra incorporação, o interpolímero baseado etileno de alto peso molecular tem uma densidade menor ou igual a 0,929 g/cm³, preferivelmente menor ou igual a 0,928 g/cm³, e mais preferivelmente menor ou igual a 0,927 g/cm³. Noutra incorporação, a densidade do interpolímero baseado etileno de alto peso molecular está na faixa de 0,922 a 0,928 g/cm³, e

preferivelmente na faixa de 0,9229 a 0,9271 g/cm³. Quando a densidade for maior que 0,929 g/cm³ e/ou menor que 0,922 g/cm³, estará sujeito a desempenho de ruptura a 60°C.

[069] O interpolímero baseado etileno de alto peso molecular tem um índice de fusão de carga elevada, I_{21} , (190°C, peso de 21,6 kg, ASTM 1238-03) maior ou igual a 0,20, preferivelmente maior ou igual a 0,25, e mais preferivelmente maior ou igual a 0,3 (g/10 min). Noutra incorporação, o interpolímero baseado etileno de alto peso molecular tem um índice de fusão de carga elevada, I_{21} , menor ou igual a 1,0, preferivelmente menor ou igual a 0,9, e mais preferivelmente menor ou igual a 0,8 (g/10 min). Já noutra incorporação, o I_{21} varia de 0,20 a 1,0 g/10 minutos, e preferivelmente de 0,25 a cerca de 1,0 g/10 minutos. Quando o I_{21} for maior que 1,0 ou menor que 0,20, estará sujeito a desempenho de ruptura de longo prazo a 60°C.

[070] Noutra incorporação, o interpolímero baseado etileno de alto peso molecular é um interpolímero de etileno/ α -olefina. Numa incorporação, a α -olefina é uma α -olefina de C₃-C₂₀, uma α -olefina de C₄-C₂₀, e mais preferivelmente uma α -olefina de C₄-C₁₂, e ainda mais preferivelmente uma α -olefina de C₄-C₈, e muito preferivelmente uma α -olefina de C₆-C₈.

[071] Quando aqui usado, o termo "interpolímero" refere-se a um polímero tendo polimerizado no mesmo pelo menos dois monômeros. Ele inclui, por exemplo, copolímeros, terpolímeros e tetrapolímeros. Como acima discutido, ele inclui, particularmente, um polímero preparado polimerizando etileno com pelo menos um comonômero, tipicamente uma alfa-olefina (α -olefina) de 3 a 20 átomos de carbono (C₃-C₂₀), ou de 4 a

20 átomos de carbono (C_4-C_{20}), ou de 4 a 12 átomos de carbono (C_4-C_{12}), ou de 4 a 8 átomos de carbono (C_4-C_8), ou de 6 a 8 átomos de carbono (C_6-C_8). As α -olefinas incluem, mas não se limitam a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, e 1-octeno. As α -olefinas preferidas incluem propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, e 1-octeno. As α -olefinas especialmente preferidas incluem 1-hexeno e 1-octeno, e mais preferivelmente 1-hexeno. Desejavelmente, a α -olefina é uma α -olefina de C_3-C_{10} , e mais desejavelmente uma α -olefina de C_3-C_8 , e muito desejavelmente uma α -olefina de C_6-C_8 .

[072] Os interpolímeros incluem copolímeros de etileno/buteno (EB), copolímeros de etileno/1-hexeno (EH), copolímeros de etileno/1-octeno (EO), interpolímeros modificados de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM) e terpolímeros de etileno/propileno/octeno. Os copolímeros preferidos incluem copolímeros de EB, EH e EO, e muito preferivelmente copolímeros de EH e EO.

[073] Numa incorporação preferida, o interpolímero baseado etileno de alto peso molecular é um interpolímero de etileno/1-hexeno. Numa incorporação adicional, o copolímero de etileno/1-hexeno tem uma razão de hexeno/etileno (C_6/C_2) de 0,03:1 a 0,105:1. Numa outra incorporação adicional, o copolímero de etileno/1-hexeno tem uma razão de hidrogênio/etileno (H_2/C_2) de 0,01 a 0,09. Noutra incorporação, o interpolímero baseado etileno de alto peso molecular tem um g' de 1 significando um polímero linear.

[074] O componente de alto peso molecular pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

O componente de baixo peso molecular (LMW)

[075] O interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular tem uma densidade maior ou igual a 0,940 g/cm³, preferivelmente maior ou igual a 0,942 g/cm³, e mais preferivelmente maior ou igual a 0,945 g/cm³. Noutra incorporação, o interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular tem uma densidade menor ou igual a 0,957 g/cm³, preferivelmente menor ou igual a 0,955 g/cm³. Noutra incorporação, a densidade do interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular tem uma densidade menor ou igual a 0,953 g/cm³. Noutra incorporação, a densidade varia de 0,940 a 0,955 g/cm³, e preferivelmente de 0,946 a 0,955 g/cm³. Tipicamente, quando a densidade for maior que 0,955 g/cm³ o desempenho de ruptura a 60°C não será ótimo. Quando a densidade for menor que 0,940 g/cm³, estará sujeito a desempenho de ruptura a 60°C.

[076] O interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular tem um índice de fusão, I₂, (190°C, peso de 2,16 kg, ASTM 1238-03) maior ou igual a 6, preferivelmente maior ou igual a 7, e mais preferivelmente maior ou igual a 8 (g/10 min). Noutra incorporação, o interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular tem um índice de fusão, I₂, menor ou igual a 50, preferivelmente menor ou igual a 47, e mais preferivelmente menor ou igual a 45 (g/10 min). Noutra incorporação, o I₂ varia de 6 a 50 g/10 minutos, preferivelmente na faixa de 8 a 47 g/10 minutos, mais preferivelmente na faixa de 10 a 45 g/10 minutos, e ainda mais preferivelmente de 15 a 25 g/10 minutos. Quando o I₂ for maior que 50 ou menor que 6, estará sujeito a desempenho de ruptura a 60°C.

[077] Noutra incorporação, o interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular é um interpolímero de etileno/ α -olefina. Numa incorporação, a α -olefina é uma α -olefina de C_3 - C_{20} , uma α -olefina de C_4 - C_{20} , e mais preferivelmente uma α -olefina de C_4 - C_{12} , e ainda mais preferivelmente uma α -olefina de C_4 - C_8 , e muito preferivelmente uma α -olefina de C_6 - C_8 . As α -olefinas incluem, mas não se limitam a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, e 1-octeno. As α -olefinas preferidas incluem propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, e 1-octeno. As α -olefinas especialmente preferidas incluem 1-hexeno e 1-octeno, e mais preferivelmente 1-hexeno. Desejavelmente, a α -olefina é uma α -olefina de C_3 - C_8 , e mais desejavelmente uma α -olefina de C_4 - C_8 , e muito desejavelmente uma α -olefina de C_6 - C_8 .

[078] Os interpolímeros incluem copolímeros de etileno/buteno (EB), copolímeros de etileno/1-hexeno (EH), copolímeros de etileno/1-octeno (EO), interpolímeros modificados de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM) tais como interpolímeros modificados de etileno/propileno/dieno (EPDM) e terpolímeros de etileno/propileno/octeno. Os copolímeros preferidos incluem copolímeros de EB, EH e EO, e são muito preferidos os copolímeros de EH e EO.

[079] Numa incorporação preferida, o interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular é um interpolímero de etileno/1-hexeno. Numa incorporação adicional, o copolímero de etileno/1-hexeno tem uma razão de hexeno/etileno (C_6/C_2) de 0,01 a 0,065. Numa outra incorporação adicional, o copolímero de etileno/1-hexeno tem uma razão de

hidrogênio/etileno (H_2/C_2) de 0,1 a 1,0. O componente de LMW é um polímero linear.

[080] O componente de baixo peso molecular pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[081] Numa incorporação preferida, determina-se o componente de LMW operando num conjunto conhecido de condições de reator para produzir a densidade e o índice de fusão desejados de componente. Estas condições são determinadas produzindo aquele produto sozinho para determinar a temperatura de reator apropriada, as razões H_2/C_2 e C_6/C_2 , que serão depois usadas quando operar o componente de LMW, quando no segundo reator, em série, para produzir a densidade e índice de fusão desejados.

[082] Um processo preferido para produzir o componente de LMW sozinho é como se segue. Copolimeriza-se etileno com 1-hexeno num reator de leito fluidizado. Executa-se continuamente a polimerização após se atingir o equilíbrio, nas respectivas condições, tal como mostrado nas tabelas (vide Tabelas 1A e 1B) abaixo. Inicia-se a polimerização alimentando continuamente o catalisador e co-catalisador num leito fluidizado de grânulos de polietileno, juntamente com etileno, 1-hexeno e hidrogênio. Gases inertes, nitrogênio e isopentano, compõem a pressão restante nos reatores. Pode-se então desenvolver um modelo destes dados e usá-lo para controlar este segundo componente de reator.

Tabela 1A: Condições de reação

Amostra	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura, °C	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0	95,0
Pressão, psig	399	398	399	399	299	299	299
Pressão parcial de C ₂ , psi	90,0	90,0	89,9	90,0	73,3	73,5	52,3
Razão molar de H ₂ /C ₂	0,60	0,40	0,90	0,83	0,600	0,614	0,584
Razão molar de C ₄ /C ₂	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,033	0,034	0,031	0,032	0,033	0,020	0,060
IC 5%	0,867	0,820	0,860	0,842	0,283	0,329	0,383
Taxa de alimentação de cat., µL/h	4,8	3,5	5,4	5,4	3	3	3
Co-catalisador	2,5% de TEAL	2,5% de TEAL	2,5% de TEAL	2,5% de TEAL	2,5% de TEAL	2,5% de TEAL	2,5% de TEAL
Taxa de alimentação de cocat., cm ³ /h	210	183	231	210	128	130	134
Taxa de produção, lb/h	28,3	28,3	24,6	26,5	25,0	24,9	24,9
Peso de leito, lb	83,7	83,7	83,3	83,1	66,4	66,8	66,6
FBD (lb/pé ³)	13,2	12,2	14,5	14,2	11,9	11,8	11,7
Volume de leito, pé ³	6,3	6,9	5,7	5,9	5,6	5,7	5,7
Tempo de permanência, h	3,0	3,0	3,4	3,1	2,7	2,7	2,7
STY, lb/h/pé ³	4,5	4,1	4,3	4,5	4,5	4,4	4,4

Tabela 1B: Propriedades de resina

Amostra	1	2	3	4	5	6	7
Índice de fusão, I_2 , dg/10 min	21,3	7,4	65,6	48,5	19,73	17,80	22,93
Índice de fusão, I_5 , dg/10 min	61,0	21,1	187,1	137,9	56,6	51,2	66,0
Índice de fluxo, I_{21} , dg/10min	548	182	1688	1238	517	461	604
Densidade, g/cm ³	0,9508	0,9474	0,9535	0,9525	0,9497	0,9537	0,9418
MFR (I_{21}/I_2)	25,7	24,6	25,7	25,5	26,2	25,9	26,3
MFR (I_{21}/I_5)	9,0	8,6	9,0	9,0	9,1	9,0	9,2
Ti residual, ppm	1,74	1,42	2,14	2,18	2,36	2,34	3,28
Al residual, ppm	57,0	48,5	59,1	62,0	74,0	110,0	71,0
Razão molar de Al/Ti	58,6	61,0	49,6	50,1	56,0	83,0	38,8
Densidade aparente, lb/pé ³	22,2	19,1	24,2	23,6	22,2	22,5	21,7
APS, polegada	0,023	0,028	0,021	0,021	0,023	0,026	0,019
Finos, % em peso de LT 120 mesh	2,40	1,06	2,20	2,93	2,04	1,80	4,52

Interpolímeros baseado em etileno lineares

[083] Como discutido acima, o interpolímero baseado etileno de alto peso molecular e o interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular são ambos interpolímeros baseados em etileno lineares, e preferivelmente interpolímeros baseados em etileno lineares ramificados homogeneamente ou lineares ramificados homogeneamente. Quando aqui usado, o termo "interpolímero baseado em etileno linear" refere-se a um interpolímero que carece de ramificação de cadeia longa, ou carece de quantidades mensuráveis de ramificação de cadeia longa, determinadas por métodos conhecidos na técnica, tal como espectroscopia de NMR (por exemplo, NMR 1C descrita por Randall, Rev. Macromol. Chem.

Phys., C 29 (2&3), pp. 285-293, aqui incorporado por referência). Descrevem-se interpolímeros com ramificação de cadeia longa nas patentes U.S. nºs 5.272.236 e 5.278.272. Como é sabido na técnica, interpolímeros lineares ramificados heterogeneamente e lineares ramificados homogeneamente têm ramificação de cadeia curta devido à incorporação de comonômero na cadeia polimérica em crescimento.

[084] Usam-se os termos, "homogêneo" e "ramificado homogeneamente", em referência a um polímero (ou interpolímero) de etileno/ α -olefina, no qual o comonômero de α -olefina está distribuído aleatoriamente dentro de uma dada molécula polimérica, e substancialmente todas as moléculas poliméricas têm a mesma razão de etileno para comonômero. Tipicamente, prepararam-se estes interpolímeros usando um sistema catalítico metalocênico.

[085] Os interpolímeros de etileno lineares ramificados homogeneamente são interpolímeros de etileno, que não dispõem de ramificação de cadeia longa (ou quantidades mensuráveis de ramificação de cadeia longa), mas têm ramificações de cadeia curta, derivadas do comonômero polimerizado no interpolímero, e nos quais o comonômero está distribuído homogeneamente, tanto dentro da mesma cadeia polimérica como entre cadeias poliméricas diferentes. Interpolímeros de etileno lineares ramificados homogeneamente não dispõem de ramificação de cadeia longa, exatamente como é o caso dos polímeros de polietileno lineares de baixa densidade ou dos polímeros de polietileno lineares de alta densidade preparados usando processos de polimerização com distribuição uniforme de ramificação descritos, por exemplo, por Elston na patente U.S. nº 3.645.992.

[086] Exemplos comerciais de interpolímeros de etileno/ α -olefina lineares ramificados homogeneamente incluem polímeros TAFMER™ fornecidos por Mitsui Chemical Company e polímeros EXACT™ e EXCEED™ fornecidos por ExxonMobil Chemical Company.

[087] Numa incorporação preferida, o interpolímero baseado etileno é um interpolímero de etileno linear ramificado heterogeneamente. Os interpolímeros de etileno lineares ramificados heterogeneamente incluem, mas não se limitam a, interpolímeros de etileno e uma ou mais α -olefinas de C₃ a C₈. Os interpolímeros de etileno lineares ramificados heterogeneamente podem ser preparados usando sistemas catalíticos Ziegler-Natta. Tanto a distribuição de peso molecular como a distribuição de ramificação de cadeia curta, cada uma delas tendo origem numa copolimerização de α -olefina (ou comonômero), são relativamente amplas comparadas aos interpolímeros de etileno lineares ramificados homogeneamente e substancialmente lineares ramificados homogeneamente. Os interpolímeros de etileno lineares ramificados heterogeneamente podem ser preparados num processo em solução, em pasta semifluida, ou em fase gasosa usando um catalisador Ziegler-Natta. Por exemplo, vide a patente U.S. nº 4.339.507, que aqui se incorpora inteiramente por referência.

[088] Os interpolímeros de etileno lineares ramificados homogeneamente diferem dos interpolímeros de etileno lineares ramificados heterogeneamente principalmente por sua distribuição de ramificação de comonômero. Por exemplo, os interpolímeros ramificados heterogeneamente têm uma distribuição de ramificação, na qual as moléculas poliméricas não têm a mesma razão de etileno para comonômero. Por

exemplo, polímeros de LLDPE ramificados heterogeneamente têm uma distribuição de ramificação, incluindo uma porção muito ramificada (semelhante a um polietileno de densidade muito baixa), uma porção de ramificação média (semelhante a um polietileno de ramificação média) e uma porção essencialmente linear (semelhante a um polietileno de homopolímero linear).

[089] Como acima discutido, os interpolímeros baseados em etileno ramificados heterogeneamente são tipicamente preparados com um sistema catalítico Ziegler-Natta. Estes interpolímeros lineares não dispõem de ramificação de cadeia longa, ou de quantidades mensuráveis de ramificação de cadeia longa, tal como acima discutido.

[090] Os interpolímeros baseados em etileno ramificados heterogeneamente incluem, mas não se limitam a, polietileno de média densidade linear (LMDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polietileno de densidade muito baixa (VLDPE), e polietileno de densidade ultrabaixa (ULDPE). Os polímeros comerciais incluem polímeros DOWLEX™, polímero ATTANE™, polímeros TUFLIN™, e polímeros FLEXOMER™ (todos de The Dow Chemical Company), e polímeros de LLDPE ESCORENE™ (de ExxonMobil).

[091] Em incorporação preferida, prepara-se o interpolímero baseado etileno de alto peso molecular usando um sistema catalítico Ziegler-Natta, e se prepara o interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular usando um sistema catalítico Ziegler-Natta.

[092] Noutra incorporação, o interpolímero baseado etileno de alto peso molecular é um interpolímero baseado em etileno linear ramificado heterogeneamente, e o interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular é um interpolímero

baseado em etileno linear ramificado heterogeneamente.

Mistura de polietilenos

[093] Como acima discutido, a mistura de polietilenos da invenção compreende um interpolímero baseado etileno de alto peso molecular e um interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular. Numa incorporação preferida, a mistura é uma mistura no sítio. Uma mistura no sítio se forma num reator de polimerização (ou mistura de reator), oposta a uma mistura de pós-reator formada misturando componentes poliméricos após a polimerização separada de cada componente.

[094] A mistura inventiva tem um único pico num perfil de ATREF eluindo acima de 30°C, e tem um coeficiente de peso molecular médio viscosimétrico (CM_v) menor que -0,0032, e preferivelmente menor que -0,0036, e mais preferivelmente menor que -0,0040, no $\log(M_v \text{ calculado})$ contra temperatura de eluição, o dito CM_v calculado na faixa de temperaturas de eluição de 70°C a 90°C. Aqui, M_v é o peso molecular médio viscosimétrico.

ATREF

Panorama geral

[095] Caracteriza-se a mistura inventiva por ATREF (fracionamento analítico por eluição com elevação de temperatura), descrito, por exemplo, em Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., volume 20, pág. 441 (1982); na patente U.S. nº 4.798.081 (Hazlitt et al.); ou na patente U.S. nº 5.089.321 (Chum et al.), as divulgações das quais aqui se incorporam inteiramente por referência. Vide também L. G. Hazlitt, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp., 45, 25-37 (1990), que aqui se incorpora inteiramente por referência. Na técnica de fracionamento analítico por

eluição com elevação de temperatura (descrita na patente U.S. nº 4.798.081), a composição polimérica a ser analisada é dissolvida num solvente aquecido apropriado (por exemplo, 1,2,4-triclorobenzeno), e permitida cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (por exemplo, carga de aço inoxidável), reduzindo lentamente a temperatura da coluna. A coluna é equipada tanto com (1) um detector de infravermelho (por exemplo, um IR-4 de Polymer Char, Valência, Espanha) ou de índice de refração, como com (2) um detector viscosimétrico diferencial (DV). Uma curva de cromatograma de ATREF-DV é então gerada eluindo a amostra de polímero cristalizado da coluna, aumentando lentamente a temperatura da coluna.

[096] A curva de ATREF é também chamada freqüentemente de distribuição de ramificação de cadeia curta, uma vez que ela indica como o comonômero (por exemplo, hexeno) se distribui por toda a amostra, na qual quando a temperatura de eluição diminui, aumenta o conteúdo de comonômero. O detector de IR provê concentração de polímero como uma função de temperatura, que pode ser usada para gerar a distribuição de ramificação de cadeia curta. O detector viscosimétrico diferencial provê uma estimativa do peso molecular médio viscosimétrico em cada temperatura de eluição (vide patente U.S. nº 4.798.081). As curvas geradas que mostram dados obtidos tanto do detector de IR como do detector viscosimétrico diferencial são conhecidas, coletivamente, como um perfil de superposição de ATREF-DV.

[097] As misturas inventivas mostram uma diminuição característica no peso molecular médio viscosimétrico (M_v) quando a temperatura de coluna aumenta. Observa-se esta

diminuição no M_v especialmente na região de 70°C a 90°C. Nesta região (70°C-90°C), pode-se calcular um declive de regressão do $\log(M_v)$ contra temperatura de eluição, usando uma técnica de regressão linear, tal como obtenível no programa EXCEL LINEST (Microsoft Corp., Redmond, Washington). O declive de regressão também é indicado como o coeficiente do peso molecular médio viscosimétrico (CM_v).

[098] Descreve-se abaixo, mais detalhadamente, a análise por fracionamento analítico por eluição com elevação de temperatura/viscosimetria diferencial (ATREF-DV).

[099] Determinação do coeficiente de peso molecular médio viscosimétrico (CM_v) usando ATREF-DV

[100] Executou-se o fracionamento em amostras poliméricas por fracionamento analítico por eluição com elevação de temperatura/viscosimetria diferencial, ATREF-DV, usando os métodos e aparelhagem descritos por Wild (L. Wild, T. R. Ryle, D. C. Knobloch, e I. R. Peat, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, vol. 20, 441-455 (1982)) e Hazlitt (L. Hazlitt e D. Moldovan, patente U.S. nº 4.798.081, 1989 e L. Hazlitt, Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia, 45, 25-37 (1990)). A coluna foi construída a partir de uma tubulação de aço inoxidável de parede fina de 1/8" x 18", embalada com carga de aço inoxidável de 0,023" x 0,023" de Pellets Inc. (Tonawanda, Nova Iorque). A coluna tinha um volume intersticial de 1,5 mL.

[101] Usou-se um forno de GC (cromatografia gasosa) controlada para influenciar os perfis de temperatura. Dois fornos adicionais proveram controle térmico de temperatura elevada, respectivamente para a carga de carregamento de

amostra, e uma seção de medida, que continha várias válvulas para direcionar fluxo de solvente. Este dois últimos fornos foram mantidos a 130°C.

[102] Tal como acima discutido, dissolveu-se a amostra polimérica num solvente apropriado, tal como 1,2,4-triclorobenzeno (contendo 180 ppm de BHT como um antioxidante) para formar uma solução polimérica. A concentração inicial de polímero estava entre 50 mg e 200 mg em 50 mL do 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) (em temperatura ambiente), e ajustou-se esta concentração para acomodar a exatidão dos picos de eluição, afim de que não excedesse a resposta máxima para a concentração e detecção de viscosidade no hardware de coleta de dados. Tais ajustes podem ser feitos por aqueles treinados na técnica.

[103] A solução polimérica foi depositada na coluna de aço inoxidável, numa temperatura de coluna de 130°C. Uma vez depositada na coluna, a temperatura da coluna diminuiu numa taxa mantida de -0,1°C/min até uma temperatura final de coluna de cerca de 20°C. Em seguida, aumentou-se a temperatura de eluição numa taxa de 1,0°C/min de 20°C para 122°C. Neste instante a eluição de solvente também começou, e a taxa de fluxo de solvente (1,2,4-triclorobenzeno contendo 180 ppm de BHT como um antioxidante) foi de 1,0 mL/min. Direcionou-se a eluição, via linhas de transferência aquecidas, primeiramente, para um detector de infravermelho IR-4 (vendido por PolymerChar de Valência, Espanha), depois para um detector de espalhamento de luz laser de baixo ângulo (LALLS) PD2040 (vendido por Precision Detectors de Bellingham, MA), e finalmente, para um viscosímetro diferencial Modelo H502C (vendido por Viscotek de Houston,

Texas). Manteve-se cada detector numa temperatura de 140°C. Proveu-se um reservatório para descarte de solvente após a seqüência de detectores. Controle de temperatura, ordenamento de válvulas e coleta de dados foram executados usando software Lab View (denominação comercial de National Instruments de Austin, Texas e o software registrado em contrato com Quantum Automation de Houston, Texas) num computador pessoal (PC).

[104] Os dados coletados para cada copolímero, durante cada eluição do aparelho de ATREF-DV, consistiram da temperatura de eluição de coluna [RTD, $T_i(^{\circ}\text{C})$], da resposta de concentração ou massa [detector infravermelho, $\text{IR}_i(\text{mv})$], da resposta de viscosidade diferencial [viscosímetro diferencial, $\text{DP}_i(\text{mv})$], da pressão de entrada [viscosímetro diferencial, $\text{IP}_i(\text{mv})$], e da resposta de espalhamento de luz [detector de LALLS, $\text{LR}_i(\text{mv})$]. Estes são coletados em intervalos de cinco segundos. Os desvios de detector ou tempos de atraso são corrigidos na etapa de processamento de dados. Os vários detectores são calibrados usando polímeros de peso molecular médio ponderal e viscosidade intrínseca conhecidos (A. Degroot et al., Waters International GPC Conference (1998)). Usam-se os dados deduzidos de linha-base nas equações seguintes, onde i subscrito representa um ponto de dados arbitrário.

[105] A Equação 1 mostra a relação entre a viscosidade intrínseca, $[\eta]_0$, e o peso molecular médio viscosimétrico, M_v , para o polímero todo. Os valores de "K" e "a" são, respectivamente, $6,3 \times 10^{-4}$ e 0,7.

$$M_v = \left\{ \frac{1}{K} \cdot [\eta]_0 \right\}^{1/a}$$

Equação 1

[106] A Equação 2 descreve como se usa a viscosidade diferencial, η_i , e a pressão de entrada, $P_{i_entrada}$, para calcular $[\eta]_{0,i}$ para um ponto de dados arbitrário usando a concentração, C_i .

$$[\eta]_{0,i} = \frac{4 \cdot \eta_i}{Inlet_P_i - 2 \cdot \eta_i} \bigg/ c_i$$

Equação 2

[107] A Equação 3 descreve como calcular o peso molecular médio viscosimétrico, $M_{v,i}$.

$$M_{v,i} = \left[\frac{1}{K} \cdot \frac{\frac{4 \cdot \eta_i}{Inlet_P_i - 2 \cdot \eta_i}}{c_i} \right]^{1/a}$$

Equação 3

[108] As Equações 4 e 5 descrevem como usar os sinais do viscosímetro, DP_i e IP_i para calcular a viscosidade diferencial, η_i , e a pressão de entrada, $P_{i_entrada}$.

$$\eta_i = k_{DP} \cdot DP_i$$

Equação 4

$$P_{i_entrada} = k_{IP} \cdot IP_i$$

Equação 5

[109] A Equação 6 descreve como calcular a concentração,

C_i , para um ponto arbitrário da resposta de IR, IR_i .

$$C_i = k_{IR} \cdot IR_i$$

Equação 6

[110] A Equação 7 mostra a etapa de normalização necessária para calcular os momentos globais, M_v e M_w .

$$C_{total} = \sum_i C_i \cdot w_i$$

Equação 7

[111] A Equação 8 mostra como calcular o peso molecular médio ponderal para um ponto arbitrário.

$$M_{w,i} = \frac{k_{LS} \cdot LS_i}{C_i}$$

Equação 8

[112] Usam-se as Equações 9 e 10 para calcular os valores das várias constantes de detector, k_{DP} , k_{IP} , k_{IR} , e k_{LS} , usando pelo menos dois polímeros diferentes de viscosidade intrínseca e peso molecular médio ponderal conhecidos, e ajustando as constantes de detector, até se obter momentos apropriados.

$$M_v = \left[\frac{\sum_i C_i \cdot M_{v,i}^a}{C_{total}} \right]^{1/a}$$

Equação 9

$$M_w = \frac{\sum_i C_i \cdot M_{w,i}}{C_{total}}$$

Equação 10

[113] Alternativamente, o viscosímetro pode ser calibrado

usando métodos descritos pelo fabricante, e os coeficientes restantes, k_{IR} e k_{IS} , podem ser obtidos tal como acima descrito. Para os propósitos da presente invenção, exige-se somente o peso molecular médio viscosimétrico, $M_{v,i}$.

[114] Como discutido acima, usam-se os pesos moleculares médios viscosimétricos, $M_{v,i}$, e as temperaturas de eluição, T_i , para calcular o coeficiente de peso molecular médio viscosimétrico, CM_v , usando regressão linear simples. Este coeficiente é a inclinação da linha de regressão ($\log(M_v)$ contra temperatura de eluição) usando os pontos entre 70°C e 90°C nos dados de ATREF-DV. Os valores dos logaritmos dos pesos moleculares médios viscosimétricos, $\log M_{v,i}$, são tratados como os valores "y", e as temperaturas de eluição, T_i , são tratados como os valores "x". Como discutido acima, a inclinação de regressão pode ser obtida usando rotinas obteníveis comercialmente, tal como a função LINEST em EXCEL (vendida por Microsoft Corp.).

Composição de polietileno

[115] Numa incorporação, a composição tem uma densidade maior ou igual a 0,930 g/cm³, preferivelmente maior ou igual a 0,932 g/cm³, e mais preferivelmente maior ou igual a 0,935 g/cm³ e muito preferivelmente maior ou igual a 0,9375 g/cm³. Noutra incorporação, a composição tem uma densidade menor ou igual a 0,945 g/cm³, preferivelmente menor ou igual a 0,942 g/cm³. Noutra incorporação, a composição tem uma densidade de 0,930 a 0,945 g/cm³, e preferivelmente de 0,932 a 0,943 g/cm³, e mais preferivelmente de 0,935 a 0,942 g/cm³, e muito preferivelmente de 0,9375 a 0,942 g/cm³.

[116] Numa incorporação preferida, a composição tem um índice de fusão de carga elevada, I_{21} , (190°C, peso de 21,6

kg, ASTM 1238-03) maior ou igual a 5 g/10 minutos, preferivelmente maior ou igual a 6 g/10 minutos, e mais preferivelmente maior ou igual a 7 g/10 minutos. Numa incorporação preferida, a composição tem um índice de fusão de carga elevada, I_{21} , (190°C, peso de 21,6 kg, ASTM 1238-03) menor ou igual a 18 g/10 minutos, preferivelmente menor ou igual a 16 g/10 minutos, e mais preferivelmente menor ou igual a 14 g/10 minutos. Já noutra incorporação, o I_{21} varia de 5 a 18 g/10 minutos, e preferivelmente na faixa de 7 a 15 g/10 minutos, e mais preferivelmente na faixa de 7,5 a 12 g/10 minutos. Uma composição com um índice de fusão de carga elevada menor que 5 g/10 minutos será mais difícil de extrudar. Uma composição com um índice de fusão de carga elevada maior que 18 g/10 minutos terá redução nas propriedades de desempenho de SCG, RCP, ruptura de longo prazo, e similares.

[117] Noutra incorporação, o interpolímero baseado etileno de alto peso molecular está presente numa quantidade menor ou igual a 60 por cento em peso, preferivelmente menor ou igual a 58 por cento em peso, e mais preferivelmente menor ou igual a 55 por cento em peso, baseado no peso-soma do interpolímero baseado etileno de alto peso molecular e do interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular. Noutra incorporação, o interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular está presente numa quantidade maior ou igual a 40 por cento em peso, preferivelmente maior ou igual a 42 por cento em peso, e mais preferivelmente maior ou igual a 45 por cento em peso, baseado no peso-soma do interpolímero baseado etileno de alto peso molecular e do interpolímero baseado etileno de baixo peso molecular. Noutra incorporação, a razão

ponderal do componente de alto peso molecular para o componente de baixo peso molecular (HMW/LMW) é de 60/40 a 45/55, e mais preferivelmente de 55/45 a 45/55.

[118] A composição pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

Catalisadores

[119] Os sistemas catalíticos de metais de transição típicos, que podem ser usados para preparar a mistura inventiva, são sistemas catalíticos Ziegler-Natta, tais como sistemas catalíticos baseados em magnésio/titânio, que podem ser exemplificados pelo sistema catalítico descrito na patente U.S. nº 4.302.565, aqui incorporada por referência. Vide também WO 2006/023057, e WO 2005/012371, ambas aqui incorporadas por referência.

[120] Em algumas incorporações, os catalisadores usados no processo para preparar as misturas da presente invenção são do tipo magnésio/titânio. Em particular, para polimerizações em fase gasosa, produz-se o catalisador a partir de um precursor compreendendo cloretos de magnésio e titânio num solvente doador de elétrons. Freqüentemente, esta solução ou é depositada sobre um suporte catalítico poroso, ou se adiciona uma carga que, em secagem por aspersão subsequente, provê resistência mecânica para as partículas. As partículas sólidas de qualquer um dos métodos de suporte são freqüentemente transformadas em pasta semifluida num diluente, produzindo uma mistura de viscosidade elevada, que é então usada como precursor de catalisador. Descrevem-se tipos de catalisadores exemplares nas patentes U.S. nºs 6.187.866 e 5.290.745, cujos conteúdos inteiros das mesmas aqui se incorporam por referência. Também podem ser usados

sistemas catalíticos precipitados/cristalizados, tais como aqueles descritos nas patentes U.S. nºs 6.511.935 e 6.248.831, cujos conteúdos inteiros das mesmas aqui se incorporam por referência.

[121] Numa incorporação, o precursor catalítico tem a fórmula $Mg_dTi(OR)_eX_f(ED)_g$, na qual R é um radical de hidrocarboneto alifático ou aromático tendo de 1 a 14 átomos de carbono ou COR' , na qual R' é um radical de hidrocarboneto alifático ou aromático tendo de 1 a 14 átomos de carbono; os grupos OR podem ser iguais ou diferentes; X é, independentemente, cloro, bromo ou iodo; ED é um doador de elétrons; d é de 0,5 a 56; e é 0, 1, ou 2; f é de 2 a 116; e g é maior que 2 e até $(1,5 \cdot d + 3)$. Prepara-se tal precursor a partir de um composto de titânio, um composto de magnésio, e um doador de elétrons.

[122] O doador de elétrons é uma base orgânica de Lewis líquida em temperaturas na faixa de cerca de 0°C a cerca de 200°C, e na qual os compostos de magnésio e titânio são solúveis. Algumas vezes, referem-se aos compostos doadores de elétrons como bases de Lewis. O doador de elétrons pode ser um alquil éster de um ácido carboxílico alifático ou aromático, uma cetona alifática, uma amina alifática, um álcool alifático, um alquil ou cicloalquil éter, ou misturas dos mesmos, e cada doador de elétrons tendo de 2 a 20 átomos de carbono; dialquil diaril, e alquilaril cetonas tendo de 3 a 20 átomos de carbono; e alquil, alcoxi, e alquil alcoxi ésteres de alquil e aril ácidos carboxílicos tendo de 2 a 20 átomos de carbono. O doador de elétrons mais preferido é tetraidrofurano. Outros exemplos de doadores de elétrons apropriados são formato de metila, acetato de etila, acetato

de butila, éter etílico, dioxano, di-n-propil éter, dibutil éter, 1-butanol, formato de etila, acetato de metila, anisato de etila, carbonato de etileno, tetraidropirano, e propionato de etila.

[123] Embora se possa usar inicialmente um grande excesso de doador de elétrons para prover o produto de reação de composto de titânio e doador de elétrons, o precursor catalítico final contém de cerca de 1 a cerca de 20 mols de doador de elétrons por mol de composto de titânio, e preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 10 mols de doador de elétrons por mol de composto de titânio.

[124] Uma vez que o catalisador agirá como uma réplica para o crescimento do polímero, é essencial que se converta o precursor catalítico num sólido. Também é essencial que o sólido resultante tenha a forma e o tamanho de partícula apropriados para produzir partículas poliméricas com distribuição de tamanho relativamente estreita, baixas quantidades de finos e boas características de fluidização. Embora esta solução de base de Lewis e compostos de magnésio e titânio possa ser impregnada num suporte poroso, e secado para formar um catalisador sólido, prefere-se que a solução seja convertida num catalisador sólido via secagem por aspersão. Cada um destes métodos forma assim um "precursor catalisador com suporte". O produto catalítico secado por aspersão é então preferencialmente colocado numa pasta semifluida de óleo mineral. A viscosidade do diluente de pasta semifluida de hidrocarboneto é suficientemente baixa, a fim de que a pasta semifluida possa ser bombeada através de um aparelho de pré-ativação, e eventualmente no reator de polimerização. Alimenta-se o catalisador usando um

alimentador de catalisador em pasta semifluida. Tipicamente, usa-se uma bomba de cavidade progressiva, tal como uma bomba Moyno, em sistemas reagentes comerciais, enquanto que, tipicamente, usa-se uma bomba de seringa de êmbolo duplo em sistemas reagentes em escala-piloto, onde os fluxos de catalisador são menores ou iguais a $2,78 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$ ($20 \text{ cm}^3/\text{h}$) de pasta semifluida.

[125] Alimenta-se também um co-catalisador, ou ativador, no reator para atingir atividade plena. A ativação completa ocorre normalmente no reator de polimerização, embora se possam usar também as técnicas ensinadas em EP 1.200.483, que aqui se incorpora por referência.

[126] Os co-catalisadores, que são agentes redutores, compreendem, tipicamente, compostos de alumínio, mas são possíveis compostos de lítio, sódio e potássio, de metais alcalino-terrosos, assim como compostos de outros metais terrosos diferentes de alumínio. Usualmente, os compostos são hidretos, compostos organometálicos ou haletos. O butil lítio e o dibutil magnésio são exemplos de compostos úteis.

[127] Um composto ativador, que se usa geralmente com qualquer um dos precursores catalíticos baseados em titânio pode ter a fórmula $\text{AlR}_a\text{X}_b\text{H}_c$, na qual cada X é independentemente cloro, bromo, iodo, ou OR' ; cada R e R' é independentemente um radical de hidrocarboneto alifático saturado tendo de 1 a 14 átomos de carbono; b é de 0 a 1,5; c é 0 ou 1; e $a + b + c = 3$. Os ativadores preferidos incluem mono e dicloretos de alquil alumínio, nos quais cada radical alquila tem de 1 a 6 átomos de carbono, e os trialquil alumínios. São exemplos o cloreto de dietil alumínio e tri-n-hexil alumínio. Usa-se cerca de 0,1 mol a cerca de 10 mols, e

preferivelmente de cerca de 0,15 mol a cerca de 2,5 mols de ativador por mol de doador de elétrons. A razão molar de ativador para titânio está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 10:1, e preferivelmente está na faixa de cerca de 2:1 a cerca de 5:1.

[128] O co-catalisador de hidrocarbíl alumínio pode ser representado pela fórmula R_3Al ou R_2AlX , sendo que cada R é independentemente alquila, cicloalquila, arila, ou hidrogênio; pelo menos um R é hidrocarbila; e dois ou três radicais R podem se unir para formar uma estrutura heterocíclica. Cada R, que é um radical hidrocarbila, pode ter de 1 a 20 átomos de carbono, e preferivelmente, tem de 1 a 10 átomos de carbono. X é um halogênio, preferivelmente cloro, bromo, ou iodo. São exemplos de compostos de hidrocarbíl alumínio os seguintes: triisobutil alumínio, tri-n-hexil alumínio, hidreto de diisobutil alumínio, hidreto de di-hexil alumínio, diisobutil hexil alumínio, isobutil di-hexil alumínio, trimetil alumínio, trietil alumínio, tripropil alumínio, triisopropil alumínio, tri-n-butil alumínio, trioctil alumínio, tridecil alumínio, tridodecil alumínio, tribenzil alumínio, trifenil alumínio, trinaftil alumínio, tritolil alumínio, cloreto de dibutil alumínio, cloreto de dietil alumínio, e sesquicloreto de etil alumínio. Os compostos co-catalisadores também podem servir como ativadores e modificadores.

[129] Os ativadores podem ser adicionados ao precursor ou antes e/ou durante a polimerização. Num procedimento, ativa-se completamente o precursor antes da polimerização. Noutro procedimento, ativa-se parcialmente o precursor antes da polimerização, e a ativação se completa no reator. Onde se

usa um modificador em vez de um ativador, usualmente, os modificadores são dissolvidos num solvente orgânico tal como isopentano, onde se usa um suporte, impregnado no suporte em seguida à impregnação do complexo ou composto de titânio, após o que se seca o precursor de catalisador suportado. Contrariamente, a solução de modificador é adicionada sozinha diretamente no reator. Tal como os co-catalisadores, os modificadores são semelhantes em função e estrutura química aos ativadores. Para variações, vide por exemplo, U.S. 5.106.926, aqui incorporada por referência em sua totalidade. Preferivelmente, adiciona-se separadamente o co-catalisador puro ou como uma solução num solvente inerte, tal como isopentano, ao reator de polimerização simultaneamente ao início do fluxo de etileno.

[130] Naquelas incorporações que usam um suporte, o precursor é apoiado num suporte de óxido inorgânico tal como sílica, fosfato de alumínio, alumina, misturas de sílica/alumina, sílica que tenha sido modificada com um composto orgânico de alumínio tal como trietil alumínio, e sílica modificada com dietil zinco. Em algumas incorporações prefere-se um suporte de sílica. Um suporte típico é um material sólido particulado poroso, essencialmente inerte na polimerização. Ele é usado como um pó seco tendo um tamanho médio de partícula de cerca de 10 a cerca de 250 μm e preferivelmente de cerca de 30 a cerca de 100 μm ; uma área de superfície de pelo menos 200 m^2/g e preferivelmente de pelo menos 250 m^2/g ; e um tamanho de poro de pelo menos cerca de 100×10^{-10} m e preferivelmente de pelo menos cerca de 200×10^{-10} m. De modo geral, a quantidade usada de suporte é aquela que proverá de cerca de 0,1 a cerca de 1,0 milimol de titânio

por grama de suporte e preferivelmente de cerca de 0,4 a cerca de 0,9 milimol de titânio por grama de suporte. A impregnação do precursor de catalisador mencionado acima num suporte de sílica pode ser implementada, misturando o precursor e sílica gel no solvente doador de elétrons ou em outro solvente, seguido por remoção de solvente em pressão reduzida. Quando não se desejar um suporte, pode-se usar o precursor de catalisador em forma líquida.

Polimerização

[131] A nova composição pode ser preparada por uma variedade de métodos. Por exemplo, ela pode ser preparada misturando o interpolímero de alto peso molecular e o interpolímero de baixo peso molecular, ou misturando sob fusão os componentes fundidos individualmente. Alternativamente, ela pode ser preparada no sítio, em um ou mais reatores de polimerização, incluindo, mas não limitado a uma configuração de reator duplo.

[132] Numa configuração de reator duplo, o precursor de catalisador e o co-catalisador são introduzidos no primeiro reator, e a mistura de polimerização é transferida para o segundo reator para polimerização adicional. Uma vez que o sistema catalítico está envolvido, se desejado, somente se adiciona o co-catalisador de uma fonte externa no segundo reator. Opcionalmente, o precursor de catalisador pode ser parcialmente ativado antes da adição no reator (preferivelmente o primeiro reator), seguido por "ativação no reator" adicional pelo co-catalisador.

[133] Na configuração preferida de reator duplo, prepara-se um copolímero de peso molecular relativamente alto (baixo índice de fluxo de matéria fundida) no primeiro reator.

Alternativamente, o copolímero de baixo peso molecular pode ser preparado no primeiro reator, e o copolímero de alto peso molecular pode ser preparado no segundo reator. Para os propósitos da presente divulgação, o reator no qual as condições contribuem para produzir um polímero de alto peso molecular, é conhecido como "reator de alto peso molecular". Alternativamente, o reator no qual as condições contribuem para produzir um polímero de baixo peso molecular, é conhecido como "reator de baixo peso molecular". Independentemente de qual componente é preparado primeiro, a mistura de polímero e um catalisador ativo é preferivelmente transferida do primeiro reator para o segundo reator, via um dispositivo de interconexão, usando nitrogênio, ou segundo gás de reciclo de reator, como um meio de transferência.

[134] Em cada reator, executa-se a polimerização na fase gasosa usando um processo de leito fluidizado contínuo. Num típico reator de leito fluidizado, o leito é usualmente confeccionado com a mesma resina granular que será produzida no reator. Assim durante o curso da polimerização, o leito compreende partículas poliméricas formadas, partículas poliméricas em crescimento, partículas catalíticas fluidizadas por polimerização, e componentes gasosos em modificação, introduzidos numa taxa de fluxo ou velocidade suficiente para fazer com que as partículas se separem e ajam como um fluido. O gás fluidizante é constituído da alimentação inicial, da alimentação de constituição, e do gás de ciclo (reciclo), isto é, comonômeros, e, se desejado, modificadores e/ou um gás transportador inerte. Um típico sistema de leito fluido inclui um recipiente de reação, um leito, uma placa de distribuição de gás, tubulação de entrada

e saída, um compressor, refrigerador de gás de ciclo, e um sistema de descarga de produto. No recipiente, acima do leito, há uma zona de redução de velocidade, e, no leito, uma zona de reação. Ambas estão acima da placa de distribuição de gás. Descreve-se ainda um típico reator de leito fluidizado na patente U.S. nº 4.482.687, cujo conteúdo inteiro aqui se incorpora por referência.

[135] As correntes de alimentação gasosa de etileno, outras alfa-olefinas gasosas, e hidrogênio, quando usadas, são preferivelmente alimentadas para a linha de reciclo de reator, bem como alfa-olefinas líquidas ou gasosas e a solução de co-catalisador. O precursor de catalisador ativado parcialmente é preferivelmente injetado no leito fluidizado como uma pasta semifluida em óleo mineral. A ativação é geralmente completada nos reatores pelo co-catalisador. A composição produto pode variar mudando as razões molares dos monômeros introduzidos no leito fluidizado. O produto é descarregado continuamente do reator em forma granular ou particulada, quando o nível de leito aumenta com a polimerização. Controla-se a taxa de produção ajustando a taxa de alimentação de catalisador e/ou as pressões parciais de etileno em ambos os reatores.

[136] Um modo preferido é retirar bateladas de produto do primeiro reator, e transferi-las para o segundo reator usando a pressão diferencial gerada pelo sistema de compressão de gás de reciclo. É particularmente útil, um sistema semelhante àquele descrito na patente U.S. nº 4.621.952, cujo conteúdo inteiro aqui se incorpora por referência.

[137] A pressão é aproximadamente a mesma tanto no primeiro reator como no segundo. Dependendo do método

específico usado para transferir a mistura de polímero e catalisador do primeiro reator para o segundo, a pressão do segundo reator pode ser ou maior, ou um pouco menor que aquela do primeiro. Se a pressão do segundo reator for menor, esta pressão diferencial poderá ser usada para facilitar a transferência da mistura polímero/catalisador do Reator 1 para o Reator 2. Se a pressão do segundo reator for maior, a pressão diferencial em todo o compressor de gás de ciclo poderá ser usada como a força motriz para mover o polímero. A pressão, isto é, a pressão total em qualquer um dos reatores, pode estar na faixa de cerca de 200 psig a cerca de 500 psig (libra por polegada quadrada manométrica), e preferivelmente está na faixa de cerca de 270 psig a cerca de 450 psig (1,38, 3,45, 1,86 e 3,10 MPa, respectivamente). A pressão parcial de etileno no primeiro reator, pode estar na faixa de cerca de 10 a cerca de 150 psig, e preferivelmente está na faixa de cerca de 20 a cerca de 80 psig, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 25 a cerca de 60 psig (68,9, 1034, 138, 552, 172 e 414 MPa, respectivamente). A pressão parcial de etileno no segundo reator é ajustada de acordo com a quantidade de copolímero a ser produzido neste reator, para atingir uma diferença apropriada. Note-se que o aumento da pressão parcial de etileno no primeiro reator leva a um aumento na pressão parcial de etileno no segundo reator. O balanço da pressão total é provido pela alfa-olefina diferente de etileno e um gás inerte tal como nitrogênio. Outros hidrocarbonetos inertes, tal como um agente de condensação induzida, por exemplo, isopentano ou hexano, também contribuem para a pressão global no reator, de acordo com sua pressão de vapor, na temperatura e pressão

experimentada no reator.

[138] A razão molar de hidrogênio para etileno pode ser ajustada para controlar os pesos moleculares médios. As alfa-olefinas (diferentes de etileno) podem estar presentes numa quantidade de até 15 por cento em peso do copolímero, e, se usadas, incluir-se-ão preferivelmente no copolímero, numa quantidade total de cerca de 0,5 a cerca de 10 por cento em peso, ou mais preferivelmente de cerca de 0,8 a cerca de 4 por cento em peso, baseado no peso do copolímero.

[139] O tempo de permanência da mistura de reagentes incluindo reagentes líquidos e gasosos, catalisador, e resina, em cada leito fluidizado, pode estar na faixa de cerca de 1 a cerca de 12 horas, e preferivelmente está na faixa de cerca de 1,5 a cerca de 5 horas. Se desejado, os reatores podem operar em modo de condensação. O modo de condensação está descrito nas patentes U.S. nºs 4.543.399, 4.588.790 e 5.352.749, cujos conteúdos inteiros aqui se incorporam por referência.

[140] Embora as misturas de polietileno da presente invenção sejam preferivelmente produzidas na fase gasosa por vários processos em baixa pressão, elas também podem ser produzidas na fase líquida em soluções ou pastas semifluidas por técnicas convencionais, novamente em baixas pressões. Processos em baixa pressão operam tipicamente em pressões abaixo de 1000 psi, enquanto que processos em alta pressão ocorrem tipicamente em pressões acima de 15.000 psi (6,89 e 103 MPa, respectivamente).

[141] Como acima discutido, num sistemas de reator duplo, o componente de alto peso molecular ou o componente de baixo peso molecular pode ser preparado no primeiro reator ou no

segundo reator. Os sistemas de dois reatores incluem, mas não se limitam a, dois reatores de leito fluidizado em fase gasosa em série, dois reatores de tanques agitados em série, dois reatores de alça em série, duas alças ou esferas de solução em série, ou uma combinação apropriada de dois reatores. Para a reação de interesse, quantidades apropriadas de comonômero, pressões parciais de etileno, e temperaturas serão ajustadas para produzir a composição desejada. Tais ajustes podem ser feitos por aqueles treinados na técnica.

[142] Condições de operação de reator de alto peso molecular

[143] Numa incorporação apropriada para tubos, a temperatura operacional pode variar de cerca de 70°C a cerca de 110°C. A razão molar de alfa-olefina para etileno neste reator pode estar na faixa de cerca de 0,03:1 a cerca de 0,105:1, e preferivelmente está na faixa de cerca de 0,04:1 a cerca de 0,1:1 e muito preferivelmente de cerca de 0,050:1 a cerca de 0,095:1. A razão molar de hidrogênio (se usado) para etileno neste reator pode estar na faixa de cerca de 0,01:1 a cerca de 0,09:1, preferivelmente de cerca de 0,02:1 a cerca de 0,05:1.

[144] Numa incorporação apropriada para películas expandidas, a temperatura operacional pode variar de cerca de 70°C a cerca de 110°C. Preferivelmente, a temperatura operacional varia com a densidade desejada para evitar aderência de produto no reator. A razão molar de alfa-olefina para etileno neste reator pode estar na faixa de cerca de 0,03:1 a cerca de 0,105:1, preferivelmente está na faixa de cerca de 0,04:1 a cerca de 0,1:1. A razão molar de hidrogênio para etileno neste reator pode estar na faixa de cerca de

0,01:1 a cerca de 0,09:1, preferivelmente de cerca de 0,02:1 a cerca de 0,05:1.

[145] Numa incorporação apropriada para moldagem por sopro, a temperatura operacional pode variar de cerca de 70°C a cerca de 110°C. Preferivelmente, a temperatura operacional varia com a densidade desejada para evitar aderência de produto no reator. A razão molar de alfa-olefina para etileno neste reator pode estar na faixa de cerca de 0,03:1 a cerca de 0,105:1, preferivelmente na faixa de cerca de 0,04:1 a cerca de 0,1:1. A razão molar de hidrogênio para etileno neste reator pode estar na faixa de cerca de 0,01:1 a cerca de 1:1, e preferivelmente está na faixa de cerca de 0,02:1 a cerca de 0,05:1.

Condições de operação de reator de baixo peso molecular

[146] Numa incorporação apropriada para tubos, películas expandidas e moldagem por sopro, a temperatura operacional está geralmente na faixa de cerca de 70°C a cerca de 110°C. A razão molar de alfa-olefina para etileno neste reator pode estar na faixa de cerca de 0,01:1 a cerca de 0,065:1, preferivelmente na faixa de cerca de 0,015:1 a cerca de 0,055:1. A razão molar de hidrogênio para etileno pode estar na faixa de cerca de 0,1:1 a cerca de 1:1, e preferivelmente está na faixa de cerca de 0,2:1 a cerca de 0,95:1.

Aditivos

[147] As composições inventivas podem conter um ou mais aditivos ou componentes adicionais. Os componentes adicionais apropriados incluem, por exemplo, outros polímeros, cargas ou aditivos, com a condições que estes componentes adicionais não interfiram adversamente com as propriedades vantajosas desejadas das composições da invenção. Na verdade, os

componentes adicionais são selecionados tais como para apoiar as propriedades vantajosas de uma composição inventiva e/ou para apoiar, ou melhorar, a conveniência particular da composição para uma aplicação desejada. "Outros polímeros" compreendidos na composição da invenção, significam polímeros que não são classificados como um interpolímero de HMW ou um interpolímero de LMW, definidos acima. Vantajosamente, tais polímeros são compatíveis com a composição inventiva.

[148] Os componentes adicionais preferidos não são poliméricos. Os aditivos incluem auxiliares de processamento, neutralizadores de ácidos, estabilizadores de UV, antioxidantes, estabilizadores de processo, desativadores metálicos, aditivos para melhorar a resistência oxidativa ou ao cloro, pigmentos ou corantes.

[149] Pacotes de aditivos eficazes são necessários para proteger as excelentes propriedades mecânicas durante a vida média das peças fabricadas, onde as peças são expostas a um ambiente de UV ou cloro. Pode-se usar uma mistura de aminas impedidas, tais como CYASORB™ UV 3529, CHEMISORB™ 944, 2020, 622, HOSTAVIN™ N30, e similares, e absorvedores de UV, tais como CYASORB™ 531, TINUVIN™ 327, 328, 329, CYASORB™ THT, e similares, para estabilizar o polímero contra a degradação por luz UV. A composição aditiva preferida é a mistura de CYASORB™ 531 e CYASORB™ UV 3529. Para aplicações em tubos domésticos, onde é necessário resistência ao cloro, usa-se um sistema antioxidante sinérgico compreendendo dois ou mais fenóis impedidos. A primeira classe de fenóis impedidos compreende os fenóis impedidos que exibem excelente reatividade antioxidante (oxidação por oxigênio ou cloro), tais como IRGANOX™ I-1010, IRGANOX™ I-1076, ou/e HOSTANOX™

03. A segunda classe de fenóis impedidos compreende os fenóis impedidos que têm uma boa resistência à extração por água, tal como IRGANOX™ I-1330. Além disso, empregam-se desativadores metálicos, como IRGANOX I-1024 ou NAUGARD XL1, em instalações de tubos onde podem ser usadas peças metálicas.

[150] Numa incorporação preferida, a faixa total para estabilizadores de UV é de 100 a 8000 ppm, com uma faixa preferida de 1000 ppm a 4000 ppm. Noutra incorporação, a faixa total de aditivos antioxidantes/aditivos de resistência ao cloro é de 100 a 9000 ppm, com uma faixa preferida de 1000 ppm a 6000 ppm. A faixa preferida para desativadores metálicos é de 300 a 2000 ppm.

[151] Os estabilizadores para proteger contra degradação ou consumo de aditivos durante a conversão de forma granular em pelotas, e na extrusão da resina de tubo incluem fosfitos. Estes agem para impedir degradação dos estabilizadores de tipo fenólico a fim de que eles não sejam consumidos antes do tubo ser colocado em uso de longo prazo. Os estabilizadores incluem TNPP, IRGAFOS 168, DOVERPHOS 9228, PEPQ, e outros. Um fosfito preferido é IRGAFOS 168 ou DOVERPHOS 9228. As faixas preferidas são de níveis de 250 a 2000 ppm, e os níveis mais preferidos são de 750 a 1800 ppm.

[152] Numa incorporação, uma composição inventiva contém um ou mais aditivos selecionados do grupo consistindo de aminas impedidas, fenóis impedidos, desativadores metálicos, absorvedores de UV, fosfitos, neutralizadores de ácidos, auxiliares de processamento, e combinações dos mesmos. Noutra incorporação o um ou mais aditivos são selecionados de CYASORB 3529, IRGANOX 1010, IRGANOX 1076, IRGANOX 1330,

IRGANOX MD 1024, IRGAFOS 168, estearato de cálcio, DYNAMAR FX 5911, e combinações dos mesmos. Já noutra incorporação, o um ou mais aditivos são selecionados de CYASORB 3529, IRGANOX 1010, IRGANOX 1076, IRGANOX 1330, IRGANOX MD 1024, DOVERPHOS 9228, estearato de cálcio, DYNAMAR FX 5911, e combinações dos mesmos. Noutra incorporação ainda, o um ou mais aditivos são selecionados de UV N30, IRGANOX 1330, DOVERPHOS 9228, IRGANOX MD 1024, HO3, estearato de cálcio, DYNAMAR FX 5911, e combinações dos mesmos.

Artigos fabricados

[153] As composições da presente invenção podem ser usadas para fabricar um artigo moldado, ou um ou mais componentes de um artigo moldado. Tais artigos podem ser artigos de uma camada ou artigos de multicamadas, que são obtidos por técnicas de conversão conhecidas apropriadas, aplicando calor, pressão, ou uma combinação dos mesmos, para obter o artigo desejado. As técnicas de conversão apropriadas incluem, por exemplo, moldagem por sopro, moldagem por sopro/co-extrusão, moldagem por injeção, moldagem por sopro/estiramento/injeção, moldagem por compressão, extrusão, pultrusão, calandragem e termoformação. Os artigos moldados providos pela invenção incluem, por exemplo, tubos, revestimentos de tubos (por exemplo, revestimentos de tubos de aço), artigos moldados por sopro, artigos moldados por injeção, artigos moldados por compressão, pingadeiras e encanamentos, geomembranas, películas, folhas, fibras, perfis e moldes.

[154] As composições de acordo com a presente invenção são particularmente apropriadas para aplicações duráveis, especialmente tubos, sem a necessidade de reticulação. Os

tubos incluem tubos de monocamada, assim como tubos de multicamadas, incluindo tubos compósitos de multicamadas. Tipicamente, os tubos da invenção são formados pelas composições inventivas, contendo também uma combinação apropriada de aditivos, tal como, um pacote aditivo projetado para aplicações em tubos, e/ou uma ou mais cargas.

[155] De acordo com a presente invenção, os tubos de monocamadas consistem de uma camada confeccionada com uma composição de acordo com a presente invenção, e aditivos apropriados tipicamente usados, ou apropriados para aplicações em tubos. Como discutido acima, tais aditivos, incluem tipicamente corantes e materiais apropriados para proteger a massa de polímero de efeitos ambientais adversos específicos, por exemplo, oxidação durante extrusão, ou degradação em condições de serviço. Os aditivos apropriados incluem estabilizadores, antioxidantes, pigmentos, desativadores metálicos, aditivos para melhorar a resistência ao cloro, e protetores de UV.

[156] Os tubos compósitos de multicamadas preferidos incluem tubos compósitos de metal/plástico e tubos compreendendo uma ou mais camadas (por exemplo, uma ou duas), e onde pelo menos uma camada compreende uma composição de acordo com a presente invenção. Noutra incorporação, o tubo de multicamadas compreenderá ainda uma camada de barreira e/ou uma camada adesiva. Tais tubos incluem, por exemplo, tubos compósitos de três camadas, com a estrutura geral PE/"adesiva ou barreira"/PE, ou tubos de cinco camadas, com a estrutura geral PE/adesiva/barreira/adesiva/PE ou poliolefina/adesiva/barreira/adesiva/PE. Nestas estruturas PE representa a camada de polietileno, que pode ser prepara com

composições de polietileno iguais ou diferentes, e preferivelmente uma composição compreendendo PE-RT, incluindo pelo menos uma composição de polietileno multimodal, de acordo com a presente invenção. As poliolefinas apropriadas incluem, por exemplo, polietileno de alta densidade, polipropileno e polibutileno, homopolímeros e interpolímeros. Prefere-se um tubo compósito de multicamadas no qual pelo menos a camada interna compreende uma resina de polietileno multimodal de acordo com a presente invenção numa forma não-reticulada. Prefere-se mais um tubo compósito de multicamadas, no qual duas camadas de PE compreendem uma resina de polietileno multimodal de acordo com a presente invenção. Em tubos de multicamadas, por exemplo, nas estruturas de três camadas e de cinco camadas exemplificadas acima, a camada de barreira pode ser de um polímero orgânico capaz de prover as propriedades de barreira desejadas, tal como um copolímero de etileno/álcool vinílico (EVOH), ou um metal, por exemplo, alumínio ou aço inoxidável. As resinas e composições providas pela presente invenção são particularmente apropriadas para uso em aplicações de tubos técnicos e domésticos, requeridos para serem operáveis em temperaturas mais elevadas, por exemplo, acima de 40°C, e em particular na faixa de acima de 40°C até cerca de 90°C.

[157] Tais aplicações em tubos incluem, por exemplo, tubos de água quente, para propósitos sanitários e/ou bebidas e tubos de aquecimento embutidos. Tais tubos podem ser tubos de monocamada ou tubos de multicamadas. Os tubos preferidos de acordo com a invenção satisfazem as exigências de desempenho, definidas nas normas para tubos de água quente, por exemplo, em ISO 10508 (2006). A resina de polietileno

multimodal de acordo com a presente invenção permite que os tubos combinem um excelente desempenho em alta temperatura, refletido, por exemplo, numa excelente resistência hidrostática de longo prazo em temperaturas mais elevadas (bem acima de 20°C) com boa flexibilidade. A boa flexibilidade facilita a instalação do tubo. Os tubos podem ser produzidos sem reticulação, o que permite melhor economia de processamento e soldagem subsequente. Para aplicações em tubos plásticos, desempenho de tensão circunferente, apresentado em ISO 9080 (2003) e ISO 1167 (1996) é uma exigência importante. A vida média ou comportamento de longo prazo de tubos plásticos pode ser previsto baseado em curvas e dados de fluência e ruptura, que estabelecem a tensão circunferente admissível, que um tubo pode sofrer sem falhas.

[158] Noutra incorporação, as composições de reologia modificada da invenção, tais como composições modificadas por azida, são particularmente úteis na fabricação de tubos de transmissão e distribuição para água, gases e outros líquidos ou pastas semifluidas, para PE 2708 (desempenho de tubo, como por ASTM D-3350-05), e especialmente tubos que tenham classificação de desempenho maior ou igual a Pe 80. as composições de reologia modificada podem ser usadas para aumentar a vida útil do tubo. Tais tubos podem ser formados extrudando as composições aqui descritas por qualquer método conveniente. As patentes U.S. nºs 6.204.349, 6.191.227, 5.908.679, 5.683.767, 5.417.561 e 5.290.498 divulgam vários tubos e métodos para confeccionar tubos que podem ser usados em incorporações da invenção. Como tal, as divulgações de todas as patentes anteriores aqui se incorporam totalmente por referência.

[159] Outros artigos fabricados podem ser produzidos com as composições ou composições de reologia modificada aqui divulgadas. por exemplo, podem ser usadas operações de moldagem para formar peças ou artigos fabricados com as composições aqui divulgadas, incluindo vários processos de moldagem por injeção (por exemplo, aqueles descritos em Modern Plastics Encyclopedia/89, publicado em meados de 1988, volume 65, número 11, pp. 264-268, "Introduction to Injection Molding" por H. Randall Parker em pp. 270-271, "Injection Molding Thermoplastics" por Michael W. Green, as divulgações dos quais aqui se incorporam por referência) e processos de moldagem por sopro (por exemplo, aqueles descritos em Modern Plastics Encyclopedia/89, publicado em meados de 1988, volume 65, número 11, pp. 217-218, "Extrusion-Blow Molding" por Christopher Irwin, a divulgação do qual aqui se incorpora por referência), extrusão de perfil (isto é, para tubos), calandragem, pultrusão, e similares. Fibras (por exemplo, fibras curtas, fibras meltblown e fibras spunbond usando, por exemplo, sistemas divulgados nas patentes U.S. nºs 4.340.563, 4.663.220, 4.668.566 e 4.322.027, todas aqui se incorporam por referência), e fibras fiadas de gel (por exemplo, o sistema divulgado na patente U.S. nº 4.413.110, aqui incorporada por referência), tanto panos tecidos como não tecidos (por exemplo, panos de fibras de teia fiada, divulgados na patente U.S. nº 3.485.706, aqui incorporada por referência) ou estruturas produzidas com tais fibras (incluindo, por exemplo, misturas destas fibras com outras fibras, por exemplo, poli(tereftalato de etileno), PET, ou algodão) também pode ser produzidas com as novas composições aqui divulgadas.

[160] Pode-se fabricar um artigo moldado por sopro da presente invenção, moldando por sopro a composição de polímero acoplado acima mencionada, através do uso de uma máquina de moldagem por sopro convencional, preferivelmente, uma máquina de moldagem por sopro/extrusão, empregando condições convencionais. Por exemplo, no caso de moldagem por sopro/extrusão, a temperatura de resina está tipicamente entre cerca de 180°C e 250°C. A composição de polímero acoplado acima mencionada tendo uma temperatura é extrudada através de uma matriz na forma de parison em forma de tubo fundido. Em seguida, encerra-se o parison num molde de conformação. Subseqüentemente, sopra-se no molde um gás, preferivelmente ar, nitrogênio ou dióxido de carbono, a fim de conformar o parison de acordo com o perfil do molde, produzindo um artigo moldado oco. Exemplos de artigos moldados por sopro incluem garrafas, tambores, e artigos automotivos tais como um tanque de combustível, assento traseiro, apoio de cabeça, reforço para joelho, porta de caixa de luvas, painel de instrumentos, lâmina de pára-choque, viga de pára-choque, console central, tubo distribuidor de admissão, redutor de velocidade, moldagem lateral, coluna, guarnição de porta, tampa de airbag, duto de HVAC, tampa de estepe, reservatório de fluido, prateleira de janela traseira, ressoador, encosto ou descanso de braço.

[161] É necessária adequada resistência à flexão de parison e resistência a fusão de polímero para produzir artigos moldados por sopro, especialmente artigos moldados por sopro grandes tais como tambores e artigos automotivos. Se a resistência à fusão do polímero for muito baixa, o peso do parison pode causar elongação do parison, provocando

problemas tais como peso e espessura de parede variáveis no artigo moldado por sopro, explosão de peça, estreitamento, e similares. Uma resistência à fusão muito elevada pode resultar em parisons irregulares, expansão insuficiente, tempos de ciclo excessivos e similares.

[162] Alternativamente, uma reação de acoplamento pode ser executada numa extrusora que também forma o tubo, película, folha, artigo moldado por sopro, e similares. Numa máquina de moldagem de moldagem por sopro, isto é preferivelmente uma máquina de moldagem por sopro/extrusão. Introduz-se o polímero, uma quantidade de acoplamento de uma azida de sulfonila e opcionalmente componentes adicionais no tubo, película, folha, ou extrusora de moldagem por sopro para formar uma mistura polimérica. Expõe-se a mistura a uma temperatura de processo de fusão suficiente para resultar no acoplamento do polímero formando uma composição de polímero acoplado fundida. A composição de polímero acoplado fundida é extrudada num cilindro fundido, para tubo ou película ou folha, ou um parison em forma de tubo, para a formação de um artigo moldado por sopro de maneira semelhante à descrita aqui acima.

[163] Polímeros de reologia modificada são especialmente úteis como película expandida para melhor estabilidade de bolha, medida por baixa viscosidade de cisalhamento. Os polímeros de reologia modificada são superiores em relação aos materiais de partida de polímero não-modificado correspondentes para estas aplicações, devido à elevação de viscosidade, preferivelmente de pelo menos cerca de 5 por cento em baixas taxas de cisalhamento ($<0,1$ rad/s), resistências à fusão suficientemente altas para evitar

deformação durante processamento térmico ou atingir resistência de bolha durante moldagem por sopro, e viscosidades suficientemente baixas (medidas num cisalhamento de 10 rad/s por DMS) para facilitar moldagem e extrusão. Mantém-se ou melhora-se a tenacidade e resistência à tração vantajosas do material de partida.

[164] As composições da invenção são bem apropriadas para a formação de geomembranas, que são folhas sintéticas essencialmente impermeáveis usadas para a contenção de líquidos, gases e/ou sólidos. Usam-se geomembranas para transportar água, água de retenção, água de cobertura, e água de proteção contendo materiais perigosos. As geomembranas também são usadas como uma barreira hidráulica em processos de purificação, e como uma barreira de gases. Em particular, usam-se geomembranas para conter água para uso agrícola, e ou remover poluentes de um suprimento de água limpa. Uma geomembrana pode ser preparada vedando, via aquecimento ou outro meio, películas ou folhas formadas com composições poliolefínicas, juntamente com um ou mais camadas de sobreposição, para criar uma folha comprida de larga com sobreposições fundidas. Uma geomembrana também pode ser formada por folhas de polímero que são soldadas umas às outras no sítio de uso final, tal como num pedaço de terra cultivável. Películas e folhas podem conter camadas múltiplas de composições poliméricas co-extrudadas. As poliolefinas podem ser co-extrudadas com polímeros polares, tais como poliamidas, copolímeros de etileno/álcool vinílico e poliésteres.

[165] As composições inventivas também podem ser usadas como revestimentos, por exemplo, revestimentos de tubos, e

preferivelmente revestimentos de tubos de aço. Uma composição inventiva pode ser usada para revestir tubos de aço em aplicações de óleo e gás, e dessa maneira minimizar o potencial para corrosão dos tubos de aço subterrâneos. Uma composição inventiva pode ser tubular extrudada em torno de um tubo de aço, ou extrudada como uma folha plana, e depois a folha é enrolada em forma de espiral em volta do tubo de aço.

Definições

[166] Qualquer faixa numérica aqui mencionada inclui todos os valores desde o valor inferior até o valor superior, em incrementos de uma unidade, contanto que haja uma separação de pelo menos duas unidades entre qualquer valor inferior e qualquer valor superior. Como um exemplo, se for declarado que uma propriedade de composição, física mecânica ou outra propriedade, tal como, por exemplo, peso molecular, índice de fusão, etc., está entre 100 e 1.000, pretende-se que todos os valores individuais, tais como, 100, 101, 102, etc., e subfaixas, tais como, 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., são expressamente enumerados neste relatório. Para faixas contendo valores que sejam menores que um, ou contendo números fracionários maiores do que um (por exemplo, 1,1, 1,5, etc.) considera-se uma unidade como sendo 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1, quando apropriado. Para faixas contendo números de um só dígito menores que dez (por exemplo, 1 a 5), considera-se tipicamente uma unidade como sendo 0,1. Estes são apenas exemplos do que se pretende especificamente, e todas as combinações possíveis de valores numéricos entre o valor mínimo e o valor máximo enumeradas serão consideradas como estando expressamente estabelecidas neste pedido de patente. Faixas numéricas foram mencionadas, aqui discutidas,

com referência à densidade, índice de fusão, porcentagem em peso de componente e outras propriedades.

[167] Usa-se aqui o termo "polímero" para indicar, por exemplo, um homopolímero, um copolímero ou um terpolímero. Quando aqui usado, o termo "polímero" inclui também interpolímeros, tais como aqueles produzidos pela copolimerização de etileno com alfa-olefinas de C₃-C₁₀ ou de propileno com alfa-olefinas de C₄-C₁₀.

[168] Quando aqui usado, o termo "interpolímero" refere-se aos polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. Portanto, o termo genérico interpolímero inclui copolímeros, usualmente empregado para se referir aos polímeros preparados a partir de dois tipos diferentes de monômeros, e polímeros preparados a partir de mais que dois tipos diferentes de monômeros.

[169] Quando aqui usado, o termo "interpolímero baseado em etileno" refere-se a um interpolímero que contém a maior porcentagem molar de etileno polimerizado (baseada na quantidade total (mols) de monômeros polimerizáveis), e um ou mais comonômeros adicionais.

[170] Quando aqui usado, o termo "interpolímero de etileno/ α -olefina" refere-se a um interpolímero baseado em etileno que contém pelo menos a maior porcentagem molar de etileno polimerizado (baseada na quantidade total (mols) de monômeros polimerizáveis), uma α -olefina e, opcionalmente, um ou mais comonômeros adicionais.

[171] O termo "pico único" ou "um só pico" em referência a um perfil de ATREF, refere-se a um pico que não exibe dois ou mais máximos distintos. Tal pico pode ter uma cauda principal.

[172] Quando aqui usado, o termo "unimodal" em referência a MWD de exemplos comparativos ou em referência a MWD de um polímero componente da composição inventiva, significa a MWD numa curva de cromatografia de permeação em gel (GPC), não exhibe substancialmente polímeros de componentes múltiplos, isto é, não existem quaisquer corcovas, ressaltos ou caudas ou são substancialmente discerníveis na curva de GPC. Em outras palavras, o grau de separação (DOS) para a curva de GPC resultante é zero ou substancialmente próximo de zero.

[173] Quando aqui usado, o termo "bimodal" significa que a MWD numa curva de GPC exhibe dois polímeros componentes, sendo que um polímero componente pode ainda existir como uma corcova, ressaltos ou cauda, em relação a MWD do outro polímero componente.

[174] Quando aqui usado, o termo "multimodal" significa que a MWD numa curva de GPC exhibe mais do que dois polímeros componentes, sendo que um polímero componente pode ainda existir como uma corcova, ressaltos ou cauda, em relação a MWD do outro polímero componente.

[175] O termo "distinta", quando usado em referência a MWD do componente de LMW e do componente de HMW, significa que não nenhuma sobreposição substancial das duas distribuições de peso molecular correspondentes na curva de GPC resultante. Isto é, cada distribuição de peso molecular é suficientemente estreita, e seus pesos moleculares médios são suficientemente diferentes que a MWD de ambos os componentes exhibe substancialmente uma linha-base em seu lado de HMW bem como em seu lado de LMW. Em outras palavras, o DOS é pelo menos 1, preferivelmente pelo menos 2, 4, 5, 7, 9, ou 10.

[176] Quando aqui usado, o termo "precursor de

catalisador” significa uma mistura compreendendo compostos de titânio e magnésio e uma base de Lewis doadora de elétrons.

[177] O termo “substituído inertemente” refere-se à substituição com átomos ou grupos que não interferem indesejavelmente com as reações desejadas ou com as propriedades desejadas dos polímeros acoplados resultantes.

[178] O termo LTD aqui usado refere-se à distribuição da espessura de lamelas, L_c , de um polímero.

[179] Usa-se aqui o termo “pico substancialmente singular”, com referência às curvas de LTD, para significar que um pico não exhibe substancialmente dois ou mais picos. Mas um “pico substancialmente único” pode não seguir uma distribuição de Gauss, pode ser mais amplo que indicaria uma distribuição de Gauss, ou ter um pico mais achatado que o de uma distribuição de Gauss. Alguns picos substancialmente singulares podem ter uma cauda em qualquer um dos lados do pico. Em algumas incorporações, pode ser possível resolver matematicamente um “pico substancialmente único” numa curva de LTD em dois ou mais componentes por vários métodos. Em algumas incorporações, um “pico substancialmente único” numa curva de LTD segue a equação:

$$\frac{P_H - P_L}{P_i} \times 100\% \leq 10\% \quad (1)$$

onde P_i é um ponto na curva de LTD tendo um valor para a porcentagem de fração ponderal entre aquele de valor de fração ponderal máximo, P_H , do traço de LTD e o ponto mínimo, P_L , tendo um valor L_c entre o valor L_c de P_i e o valor L_c de P_H . Em alguns casos, esta diferença percentual é menor que cerca de 8%, ou menor que cerca de 7%. Em alguns casos um pico substancialmente único tem uma diferença de cerca de 5%

ou menor, ou de cerca de 2,5% ou menor. Obviamente, em algumas incorporações não há nenhum ponto P_L entre P_i e P_H por isso a diferença percentual é zero.

[180] Quando aqui usado, o termo "modificação de reologia" significa mudança na viscosidade de matéria fundida de um polímero determinada por medições de fluência e espectroscopia dinâmico-mecânica (DMS).

[181] Usa-se o termo "processamento sob fusão" para significar qualquer processo no qual o polímero é amolecido ou fundido, tal como extrusão, pelletização, vazamento e expansão de película, termoformação, combinação em forma fundida de polímero, e similares.

[182] Usa-se o termo "extrusora" para incluir no seu mais amplo significado dispositivos tais como um dispositivo que extruda pelotas ou pelletizador.

[183] Quando aqui usado, o termo "mistura" ou "mistura polimérica", significa uma mistura de dois ou mais polímeros. Tal mistura pode ou não ser miscível. Tal mistura pode ou não ser separada por fases. Tal mistura pode ou não conter um ou mais configurações de domínio, determinadas por microscopia eletrônica de transmissão, espalhamento de luz, espalhamento de raios-X, e outros métodos conhecidos na técnica.

Métodos de teste

Densidade

[184] Mediu-se a densidade de resina pelo método de deslocamento de Arquimedes, ASTM D 792-03, Método B, em isopropanol. Mediram-se os corpos de prova dentro do limite de 1 hora de moldagem após acondicionamento num banho de isopropanol a 23°C por 8 minutos, para atingir equilíbrio térmico antes da mensuração. Os corpos de prova foram

moldados por compressão de acordo com ASTM D-4703-00 Anexo A, com um período de aquecimento inicial de 5 minutos a aproximadamente 190°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) e uma taxa de resfriamento de 15°C/min por Procedimento C. Resfriou-se o corpo de prova até 45°C na prensa com resfriamento contínuo até "frio ao toque".

Propriedades de módulo de flexão e de elasticidade

[185] Caracterizou-se a rigidez de resina medindo o módulo de flexão em deformação de 5% e módulo de elasticidade em deformação de 1% e 2%, e uma velocidade de teste de 13 mm/min (0,5 polegada/min) por ASTM D 790-03, método B. Os corpos de prova foram moldados por compressão de acordo com ASTM D-4703-00, anexo 1, com um período de aquecimento inicial de 5 min a cerca de 190°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) e uma taxa de resfriamento de 15°C/min por Procedimento C. Resfriou-se o corpo de prova até 45°C na prensa com resfriamento contínuo até "frio ao toque".

Propriedades relativas à tração

[186] O limite de resistência à tração em escoamento plástico, alongação em escoamento plástico, limite de resistência à tração na ruptura, e alongação na ruptura foram medidos de acordo com ASTM D-638-03 com velocidade de teste de 52 mm/min (2 polegada/min). Todas as medidas foram executadas a 23°C em corpos de prova rígidos de tipo IV, que foram moldados por compressão por ASTM D-4703-00, anexo 1, com um período de aquecimento inicial de 5 min a cerca de 190°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) e uma taxa de resfriamento de 15°C/min por Procedimento C. Resfriou-se o corpo de prova até 45°C na prensa com resfriamento contínuo até "frio ao toque".

[187] Teste de impacto de topo de bancada para resistência à propagação rápida de fissuração (RCP)

[188] Mediu-se a propagação rápida de fissuração de acordo com ASTM F-2231-02a, usando um corpo de prova moldado por compressão por ASTM F-1473-01, exceto que a espessura foi de 2 mm e a profundidade de entalhe foi de 1,5 mm. A temperatura na máquina de teste foi de 23°C.

[189] Propagação rápida de fissuração: Um tubo SDR 11 de oito polegadas, dimensionado de acordo com ASTM D-2513-07, foi testado de acordo com ISO 13477-1997 para temperatura crítica, T_c .

[190] PENT (Teste de entalhe de Pensilvânia) para resistência ao aumento de fissuração lenta

[191] Executou-se o teste de entalhe de Pensilvânia (PENT), um teste de aumento lento de fissuração, seguindo o procedimento descrito em ASTM F-1473-01, a 80°C e 2,4 MPa, salvo se especificado contrariamente. NO método de PENT, expõe-se um corpo de prova de borda entalhada única a uma carga constante num forno com temperatura bem controlada. O intervalo de tempo até a falha pode ser medido com um cronômetro, e a taxa de falha pode ser medida com um microscópio ou calibre com mostrador. A profundidade de entalhe é geralmente cerca de 35% da espessura de amostra. A largura do entalhe pode variar de cerca de 15 a cerca de 25 mm, e as ranhuras laterais podem variar de cerca de 0,5 a cerca de 1,0 mm, dependendo da largura do corpo de prova (amostra).

[192] No teste de PENT, faz-se um entalhe na amostra pressionando uma lâmina de navalha nova na amostra numa velocidade de menos que 0,25 mm/min. Velocidades de menos que 0,25 mm/min evitam danificar ponta de entalhe e provêm ainda um tempo de recorte razoavelmente curto. Em velocidades de

recorte maiores que cerca de 525 $\mu\text{m}/\text{min}$, o tempo de falha aumenta significativamente. Velocidades de recorte para as ranhuras laterais não são particularmente importantes. O aparelho deve garantir que o entalhe e as ranhuras laterais sejam coplanares.

[193] Durante o teste, deve-se cuidar para que os dispositivos de prender o corpo de prova (garros) estejam apropriadamente arranjados. Para este fim, os dispositivos de prender o corpo de prova devem estar alinhados e centrados com respeito ao eixo longitudinal do corpo de prova. Durante o gripamento o entalhe não deve ser ativado por flexão ou torção do corpo de prova. Pode-se usar um guia de alinhamento para auxiliar no gripamento apropriado do corpo de prova, no alinhamento dos garros, e para evitar flexão ou torção do corpo de prova. Além disso, os garros devem ter faces serrilhadas para impedir deslizamento, e as extremidades dos garros devem estar a pelo menos 10 mm do entalhe.

[194] O aparelho de teste pode ser um dispositivo de carregamento direto ou um dispositivo de carregamento de alavanca. Descobriu-se que uma razão de alavanca de 5:1 é muito conveniente. Os garros podem ser fixados na máquina de carregamento por lingüetas, que têm uma ação universal tal que se aplique tensão pura na carga. A tensão aplicada baseia-se na área de seção transversal não-entalhada. O valor da tensão aplicada depende da temperatura de teste. O valor recomendado é aquele que produz fratura frágil tão rapidamente quanto possível. Tensões maiores produzem falha dúctil e tensões menores prolongam o tempo de teste. Falhas exibindo modo de falha puramente dúctil não são apropriadas. Para amostras de polietileno, a tensão máxima para falha

frágil, a tensão aplicada deve ter valores de 5,6, 4,6, 4,2, e 2,4 MPa em temperaturas de 23, 42, 50, e 80°C, respectivamente. Em geral, a tensão para falha frágil por aumento lento de fissuração deve ser menor que metade do ponto de fluência naquela temperatura de teste particular. A temperatura deve ser controlada dentro dos limites de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Não se recomenda testar polietileno acima de 80°C devido a mudanças morfológicas significativas que podem ocorrer durante o teste. Geralmente, dependendo da temperatura de teste, uma mudança de 1°C na temperatura de teste mudará o tempo para falha em cerca de 10 a 15%.

Resistência à fissuração por tensão ambiental (ESCR)

[195] Mediu-se a resistência à fissuração por tensão ambiental (ESCR) por ASTM D 1693-01, Método B, com 10 ou 100% de IGEPAL Co-630, ou Método C com 100% de IGEPAL. Moldaram-se os corpos de prova de acordo com ASTM D 4703-00, Anexo A, com um período de aquecimento inicial de 5 min a cerca de 190°C e uma taxa de resfriamento de 15 °C/min por Procedimento C. Resfriou-se o corpo de prova na prensa até 45°C, com resfriamento contínuo até "frio ao toque".

[196] Neste teste, mede-se a suscetibilidade de uma resina a falha mecânica por fissuração em condições de deformação constante, e na presença de um agente acelerador de fissuração tais como sabões, agentes umectantes, e similares. As mensurações foram executadas em corpos de prova entalhados, em 10% ou 100% em volume de IGEPAL Co-630 a 100°C. Avaliaram-se dez corpos de prova por mensuração. O valor de ESCR da resina foi registrado como F50, tempo de 50% de falha calculado do gráfico de probabilidades. Onde não ocorreram falhas, registrou-se um valor F0 maior que um

determinado número de horas.

Resistência ao impacto

[197] Determina-se a resistência ao impacto Izod (pé.libra/polegada) para placas moldadas por compressão entalhadas a 23°C e -40°C de acordo com ASTM D 256-03, Método A, usando um dispositivo de impacto manual Izod Tinius Olsen, com um pêndulo de capacidade 200 polegada-libra. Executa-se a medida do impacto de tração (pé-libra/polegada²) com pequenas placas do tipo SA moldadas por compressão com orifícios e lingüetas com 9,5 mm (3/8 de polegada) de largura, usando uma máquina de impacto de tração Modelo 43-02 de Testing Machines Inc., com um pêndulo de capacidade de 0,276 m-kg (2 pé-libra).

[198] Tanto as placas moldadas por compressão para Izod como para tração são preparadas por ASTM D 4703-00, Anexo A, com um período de aquecimento inicial de 5 min a cerca de 190°C e uma taxa de resfriamento de 15 °C/min por Procedimento C. Resfriou-se o corpo de prova na prensa até 45°C, com resfriamento contínuo até "frio ao toque".

[199] O teste de impacto de dardo é feito de acordo com ASTM D 1709-04, Método A, pela técnica de escada com o dardo deixado cair na circunferência da amostra de película usando corpos de prova de películas com espessuras de 13 µm (0,5 milipolegada) e 25 µm (1 milipolegada). Os corpos de prova foram retirados de uma linha de película expandida, após pelo menos 3 min de expansão da película com uma borda de matriz limpa para evitar arranhaduras. Para evitar efeitos de envelhecimento, mede-se o impacto de dardo menos de uma após a retirada das amostras.

[200] Mediu-se o ponto de amolecimento Vicat (°C) de

acordo com ASTM D-1525-98 atual.

[201] Executou-se as mensurações de tempo de indução de oxidação (OIT) para revestimento de tubo de aço de acordo com ASTM D-3895-07 atual.

[202] Mediu-se a dureza de acordo com ASTM D-2240-05 atual.

[203] Mediu-se o impacto Charpy de acordo com ISO 179 (versão 2000).

[204] Condições de extrusão de tubo para amostras de teste de ruptura de tubo

[205] Extrudou-se o tubo numa linha de extrusão de L/D de 24/1 de 63,5 mm (2,5 polegada) Davis padrão, equipada com uma matriz de tubo para a manufatura de tubo SDR 9-15 de IPS (tamanho de tubo de ferro) nominalmente de 25,4 mm (1 polegada). A resina foi ou pré-composta com amarelo numa etapa de composição ou pré-misturada com uma mistura-padrão de amarelo como uma mistura de "sal e pimenta", consistindo do mesmo polímero-base tal como nesta invenção e pigmento de TiO₂ e pigmento amarelo de cromato de chumbo num sistema de alimentador/misturador McQuire, e foi transportada por ar num alimentador gravimétrico.

[206] A formulação de mistura-padrão de amarelo contém 12,5 por cento em peso de um pigmento amarelo (por exemplo, KROLOR® KY-787D de Dominion Color Corp.), 12,5 por cento em peso de dióxido de titânio (por exemplo, TI-PURE® R960-07 (DuPont) ou TIONA® RCL-6 Millenium (Millenium Inorganic Chemicals, Inc.)), 0,15 por cento em peso de IRGANOX 168, e resina transportadora. Em determinados casos, como para tubo de gás, a resina transportadora usada é a mesma resina inventiva aqui descrita.

[207] O tubo também pode ser extrudado em forma natural ou com uma mistura-padrão de negro de fumo. As misturas-padrão de negro de fumo apropriadas incluem, mas não se limitam a, negro de fumo dispersado em um ou mais polímeros de polietileno de alta densidade ou polímeros lineares de baixa densidade, e negro de fumo dispersado em um ou mais componentes das composições inventivas.

[208] O perfil de temperatura de extrusora de tubo e condições de processo são dados no exemplo baixo. Empregou-se um método de dimensionamento a vácuo para classificar dimensionalmente o tubo. Empregou-se um tanque de água de resfriamento adicional para solidificar completamente o tubo. A temperatura de água de resfriamento foi aproximadamente 10°C. Usou-se um extrator de velocidade variável, que trabalhou em condições de velocidade constante para dimensionar o tubo testado. O tubo de saída foi cortado em comprimentos de 457,2 mm (18 polegadas) para teste de ruptura hidrostático.

[209] As condições de extrusão de tubo típicas são como se segue: Temperatura de barril: 370-400°F; Temperatura de matriz: 410°F; Temperatura de fusão: 405°F; Velocidade de hélice: 70 rpm; Carga de amplificador: 55%; Pressão de entrada: 2000-2100 psi; Taxa: 125-140 libra/h.

Teste de ruptura de tubo

[210] Mediu-se o desempenho de ruptura de tubo de acordo com ASTM D 1598-02, ASTM D-1599-99, ASTM D 2837-04, ISO 1167 (1996) e/ou ISO 9080 (2003), como se nota nas tabelas experimentais. Especificam-se temperaturas e tempos nas tabelas da seção experimental.

[211] Taxa de fluxo de matéria fundida por plastômero de

extrusão

[212] Executaram-se medidas de taxa de fluxo de matéria fundida de acordo com ASTM D-1238-04, Condição 190°C/2,16 kg e Condição 190°C/21,6 kg, que são conhecidas como I_2 e I_{21} , respectivamente. A taxa de fluxo de matéria fundida é inversamente proporcional ao peso molecular do polímero. Conseqüentemente, quanto maior for o peso molecular, menor será a taxa de fluxo de matéria fundida, embora a relação não seja linear. A razão de fluxo de matéria fundida (MFR) é a razão da taxa de fluxo de matéria fundida (I_{21}) para a taxa de fluxo de matéria fundida (I_2), salvo se especificado contrariamente.

[213] Quando se testam polímeros com auxiliar de processamento de elastômero fluorado, o indexador de fusão deve ser completamente limpo após cada uso.

Finos poliméricos

[214] Determinou-se a quantidade e finos poliméricos numa dada amostra usando o seguinte método: adicionaram-se 500 g de polímero num conjunto de peneiras padronizadas consistindo dos seguintes tamanhos de mesh U.S.: 10, 18, 35, 60, 120, 200 (2000 μm , 1000 μm , 500 μm , 250 μm , 125 μm , 75 μm) e panela. Usou-se um batedor Rotap ou Gradex 2000 para separar as partículas. Os materiais que passaram através da tela de 120 mesh e ficaram na panela são classificados como finos. Usa-se a média geométrica para calcular o tamanho médio de partícula (APS).

Densidade aparente

[215] Determinou-se a densidade aparente do polímero usando ASTM D 1895-96 (2003 re-aprovado).

[216] Classificação de aparência de película (FAR)

[217] O valor de FAR é obtido comparando a película extrudada com um conjunto de padrões de películas de referência, de espessura de 38 μm (1,5 milipolegada) tanto para o tubo como para resinas de moldagem por sopro. Fabrica-se a resina de película com espessura de 25 μm (1 milipolegada) e compara-se com padrões de película de 38 μm (1,5 milipolegada). Os padrões são obteníveis de The Dow Chemical Company (Método de teste PEG #510 FAR). Para todas as resinas exceto resinas de película, usou-se o método seguinte. A resina extrudada é resina pelletizada que inclui os estabilizantes. Para preparar as amostras de película uso-se uma extrusora refrigerada a ar aquecido eletricamente de MPM Custom Equipment modelo CE-150-20 de 38 mm (1,5 polegada) com L/D de 20/1 com 7 zonas de aquecimento (3 no barril, 1 na porta, 3 na matriz).

[218] Segue uma descrição mais detalhada da extrusora: Fabricante da extrusora: MPM Polymer Systems, Inc.; Tipo: Baixo pó [linha central de 610 mm (24 polegada)]; Aquecimento: Controladores elétricos a 425°C; Resfriamento: Somente no funil de carga (água); Velocidade: Variável; Fabricante de hélice: MPM Polymer Systems, Inc.; Tipo: hélice de polietileno de baixa densidade padrão 20:1 raiada a meio caminho da seção de transição; Diâmetro: 38 mm (1,5 polegada); L para D: 20/1; Fabricante de matriz: MPM Polymer Systems, Inc.; Diâmetro: 100 mm (4 polegada); Fenda: 0,762 mm (30 milipolegada); Tipo: Alimentação lateral profunda; Fabricante de soprador: Buffalo Forge; abafador de controle de fluxo de ar na sucção; abertura de válvula de controle de fluxo de ar na descarga; Motor: 1120 W (1,5 hp), 2 velocidades; Câmara de compensação entre soprador e ar;

Fabricante de anel de ar: MPM Polymer Systems, Inc.; Layout 708; Diâmetro: I.D. de 172 mm (6,75 polegada); Tipo: borda ajustável; Altura de torre: 914 mm (36 polegada); comprimento de estrutura removível: 343 mm (13,5 polegada).

[219] As condições de extrusão para o teste de FAR foram as seguintes: hélice neutra; fluxo máximo de água de funil de carga; Temperaturas (°C): Zona 1= 210, Zona 2= 210, Zona 3= 210, canal de alimentação= 225, adaptador= 225, Zona 1 de matriz= 225, Zona 2 de matriz= 225; grupo de peneiras de aço inoxidável mesh de 40/40; Saída: velocidade de hélice = 65 rpm, razão de explosão= 2/1, largura aplainada= 304,8 mm (12 polegada), altura de linha de congelamento= 254 mm (103 polegada), altura de torre= 914,4 mm (36 polegada); Teste de classificação de película: velocidade de cilindro de acunhamento= 1,29 m/s (254 pé/min), calibre de película= 0,0038 mm (1,5 milipolegada), intervalo para bitola de película= 33-43,2 μm (1,3-1,7 milipolegada).

[220] A velocidade de hélice pode ser ajustada para dar taxas apropriadas de produtividade operacional. A linha de congelamento é medida a partir do nível inferior do anel de ar. A velocidade de cilindro de acunhamento variou até se obtivesse uma espessura de película de 38 μm (1,5 milipolegada). Mede-se a espessura de película usando um calibre indicador com mostrador federal de acordo com ASTM D 374.

[221] Após a extrusora atingir equilíbrio, película uniforme estar sendo produzida, retirou-se uma amostra de película de 3 m de comprimento. Esta classificação baseia-se no nível de géis observado na película, um termo geral para uma imperfeição discreta na película de polietileno. Os géis

do material de alto peso molecular, ou incolor ou desbotado, linho ou outra contaminação externa, ou contaminação cruzada de resina. Os géis são o defeito mais comum encontrado em películas, e explica uma grande parte d classificação de película. Notam-se outros defeitos, mas que normalmente não se incluem no valor de aparência de película. Se necessário, far-se-á referência a um conjunto de padrões de película de alta densidade durante esta avaliação. Os valores dados estão em incrementos de 10 unidades variando de +50 (melhor) a -50 (pior).

Distribuição de espessura lamelar (LTD)

[222] Uma curva de LTD refere-se a um gráfico da porcentagem em peso como uma função da espessura lamelar (L_c). Encontram-se informações adicionais na patente U.S. nº 4.981.760e na publicação U.S. 2004/0034169 A1, que aqui se incorporam totalmente por referência.

[223] Os dados de LTD são obtidos e analisados da seguinte maneira. Cortam-se amostras diretamente dos produtos de polietileno fabricados. Coletam-se amostras de DSC da parede de tubo, película, ou placas para usar em mensurações de PENT. As amostras podem ser coletadas das pelotas para ganhar uma percepção no efeito de condições de pelotização sobre LTD. Se o processo de fabricação não produzir um perfil uniforme de resfriamento/solidificação, as amostras serão coletadas de partes diferentes do produto para refletir estas diferenças. Isto pode ser importante em tubos extrudados, se o tubo foi resfriado do lado de fora para o de dentro por água fria tal que, portanto, a taxa de resfriamento diminua do lado de fora para o de dentro da parede do tubo. Para refletir estas diferenças, coletam-se pelo menos três

amostras da camada externa, da camada intermediária e da camada interna da parede do tubo. Analisam-se cerca de 10 mg de amostra por DSC usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Para melhor comparar as diferenças causadas por variáveis moleculares, padroniza-se a história de solidificação da amostra como se segue: o corpo de prova é recristalizado fundindo o corpo de prova no prendedor de amostra de DSC a 190°C, e depois resfriando até 30°C numa taxa de 20°C/min para eliminar falsas indicações na curva de DSC que podem, caso contrário, serem observadas devido a processos anteriores de fabricação.

[224] Usa-se um processo de três etapas. Primeiro, determina-se a LTD em produtos, tais como tubos ou películas, varrendo a amostra de 30°C a 190°C, na taxa de aquecimento de 10°C/min. Associa-se a característica da LTD resultante tanto com as variáveis de material como com a condição de processamento. Mantém-se a amostra a 190°C por um minuto para relaxar completamente as cadeias moleculares. Segundo, resfria-se a amostra na taxa de resfriamento de 20°C/min, de 190°C a 30°C, para permitir que a amostra recristalize em condições controladas. Mantém-se a temperatura em 30°C por um minuto. Terceiro, aquece-se a amostra numa taxa de 10°C/min para determinar LTD na amostra recristalizada. Usa-se esta LTD para investigar o efeito de variáveis de material eliminando os fatores de fabricação. Primeiro, integra-se o pico de fusão de DSC. Registra-se a temperatura de fusão e a área parcial integrada correspondente do pico de fusão. Usa-se então a temperatura de fusão para calcular a espessura da lamela, l , de cristal de polietileno de acordo com a bem conhecida equação de Thomson-Gibbs do ponto de fusão, T_m .

$$T_m = T_m^\circ \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\ell \bullet \Delta h_m}\right) \quad (1),$$

onde T_m° é o ponto de fusão de equilíbrio de um cristal infinito, σ_e é a energia livre de superfície do plano basal, e Δh_m é a entalpia de fusão por volume unitário. Em "Die Makromolekulare Chemie", 1968, 113, 1-22, Illers e Hendus determinaram experimentalmente as constantes na equação (1). A espessura de lamela, L_c (nm), pode ser então calculada a partir do ponto de fusão, T_m (K).

$$L_c = \frac{0.62 - 414.2}{414.2 - T_m} \quad (2).$$

[225] Para uma dada temperatura de fusão do pico de fusão de DSC, se obtém, da equação (2), a espessura de lamela correspondente. Discutem-se, também, as distribuições de espessura lamelar em Polymer, volume 23, nº 23 (1997) por Zhou, Hongi, e Wilkes, cuja divulgação aqui se incorpora por referência. Usa-se a área parcial integrada do pico de fusão para calcular a porcentagem em peso diferenciada do cristal para uma dada espessura lamelar. Admite-se que a área parcial ΔH_i , de um pico de fusão de DSC é proporcional à porcentagem em peso do cristal de lamela dentro desta área parcial. Portanto, determina-se a porcentagem em peso, % em peso, das lamelas na espessura $L_{c,i}$ pela equação (3).

$$wt\%(L_{c,i}) = \frac{d(\Delta H_i) / \Delta H_{total}}{d(L_c)} \quad (3)$$

[226] O gráfico da porcentagem em peso da área parcial como uma função da espessura de lamela dá a curva de LTD. Além disso, o calor de fusão total do pico de fusão pode ser

usado para determinar a cristalinidade. A seguir, discute-se, detalhadamente, o processo de análise de dados. A análise da curva de LTD obtida do procedimento acima descrito pode ser análoga à análise de (MWD) ou de índice de polidispersão (PDI) baseado no peso molecular médio ponderal (M_w) e no peso molecular médio numérico (M_n), a média de espessura, L_t , e na espessura de lamela média numérica, L_n , são portanto definidas pelas equações (4) e (5).

$$L_t = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i}^2 n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} n_i} = \sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} \frac{\Delta H_i}{\Delta H} \quad (4)$$

$$L_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} L_{c,i} n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{\Delta H_i}{\Delta H} \right) / L_{c,i}} \quad (5)$$

[227] Semelhante ao índice de polidispersão ($PDI=MWD=M_w/M_n$) que dá informação com relação à distribuição de peso molecular, o índice de dispersão de lamela, LDI, daí é dado pela equação (6).

$$LDI = \frac{L_t}{L_n} \quad (6).$$

Assim, p LDI é uma característica quantitativa da amplitude da curva de LTD.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

[228] Geram-se mensurações térmicas, T_m e T_c via um calorímetro diferencial de varredura de TA Instruments Modelo Q1000 equipado com um assessorio de resfriamento RSC (sistema de resfriamento refrigerado) e um coletor de amostra automático. Usa-se, durante todo o tempo, um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 mL/min. A amostra é prensada numa película fina usando uma prensa a 175°C e pressão máxima de 10,3 MPa (1500 psi) por cerca de 15 segundos, depois se resfria com ar até a temperatura ambiente em pressão atmosférica. Corta-se cerca de 3 a 10 mg de material num disco de 6 mm de diâmetro usando um furador de papel, pesa-se com precisão de 0,001 mg, coloca-se numa panela de alumínio leve (ca 50 mg) e depois a panela é fechada por fixação

[229] Investiga-se o comportamento térmico da amostra com o seguinte perfil de temperatura. Aquece-se, rapidamente, a amostra até 180°C, mantendo-se esta temperatura por três minutos, a fim de remover qualquer história térmica anterior. Depois, resfria-se a amostra até -40°C, em taxa de resfriamento de 10°C/min mantendo-se esta temperatura de -40°C por três minutos. Depois, aquece-se a amostra até 150°C, em taxa de aquecimento de 10°C/min. Registram-se as curvas de resfriamento e de segundo aquecimento.

Cromatografia de permeação em gel (GPC)

[230] Usou-se o procedimento seguinte para determinar a arquitetura molecular de várias composições poliméricas. O sistema cromatográfico consistiu de um cromatógrafo de permeação em gel de alta temperatura de 150°C Waters (Millford, MA), equipado com um detector de espalhamento de luz laser de 2 ângulos, modelo 2040, de Precision Detectors (Amherst, MA). Para os propósitos de cálculo, usou-se o

ângulo de 15° do detector de espalhamento de luz. Executou-se a coleta de dados usando o software Viscotek TriSEC versão 3 e um gerenciador de dados Viscotek de 4 canais DM400. O sistema foi equipado com dispositivo de desgaseificar solvente na linha de Polymer Laboratories.

[231] O compartimento de carrossel foi operado a 140°C e o compartimento de coluna foi operado a 150°C. Usaram-se 4 colunas Shodex HT 806M de 300 mm, 13 µm e uma coluna Shodex HT 803M de 150 mm, 12 µm. O solvente usado foi 1,2,4-triclorobenzeno. Prepararam-se as amostras numa concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente. O solvente cromatográfico e o solvente de preparação de amostra continham 200 µg de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas as fontes de solvente foram pulverizadas com nitrogênio. Agitaram-se, suavemente, as amostras de polietileno a 160°C por 4 horas. O volume de injeção usado foi de 200 microlitros, e a taxa de fluxo foi de 0,67 mililitro/min. A calibração do conjunto de colunas de GPC foi executada com 21 padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita, com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000 g/mol, que foram arranjados em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma dezena de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões foram adquiridos de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno foram preparados a 0,025 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares maiores ou iguais a 1.000.000 g/mol, e a 0,05 g em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol. Dissolveram-se os padrões de poliestireno a 80°C com agitação suave por 30 minutos. As misturas de padrões estreitos foram usadas primeiramente, e

em ordem decrescente de seus pesos moleculares, para minimizar degradação. Os pesos moleculares máximos de padrão de poliestireno foram convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a equação seguinte (descrita em Williams & Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (8)$$

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

[232] A aproximação sistemática para a determinação de deslocamento de multi-detector foi feita de maneira consistente com aquela publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey & Balk, Chromatography Polym. capítulo 12, (1992) e Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. capítulo 13, (1992)), otimizando resultados de log de detector duplo de poliestireno amplo Dow 1683 para os resultados de calibração de coluna de padrão estreito da curva de calibração de padrões estreitos usando software interno.

[233] Os dados de peso molecular para determinação de deslocamento foram obtidos de maneira consistente com aquela publicada por Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) e Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). A concentração total injetada usada para a determinação do peso molecular foi obtida da área de índice de refração de amostra e a calibração de detector de índice de refração de um homopolímero de polietileno linear de peso molecular 115.000 g/mol, que se mediu com referência ao padrão de homopolímero de polietileno NIST 1475. As concentrações cromatográficas foram presumidas

suficientemente baixas para eliminar tratamento de efeitos de 2º coeficiente virial (efeitos de concentração sobre o peso molecular).

[234] Os cálculos de peso molecular foram executados usando software interno. Os cálculos do peso molecular médio numérico, do peso molecular médio ponderal e do peso molecular médio z, foram efetuados de acordo com as equações seguintes, presumindo que o sinal de refratômetro é diretamente proporcional à fração ponderal. O sinal de refratômetro tirado de linha de base pode ser substituído diretamente por fração ponderal nas equações abaixo. Note-se que o peso molecular pode ser da curva de calibração convencional ou o peso molecular absoluto da razão de espalhamento de luz para refratômetro. Uma estimativa melhorada de peso molecular médio z, sinal de refratômetro tirado de linha de base pode ser substituído pelo produto do peso molecular médio ponderal e fração ponderal na equação (9) abaixo:

$$\begin{array}{lll} \text{a)} \quad \overline{M_n} = \frac{\sum w_i}{\sum \left(\frac{w_i}{M_i} \right)} & \text{b)} \quad \overline{M_w} = \frac{\sum (w_i * M_i)}{\sum w_i} & \text{c)} \quad \overline{M_z} = \frac{\sum (w_i * M_i^2)}{\sum (w_i * M_i)} \end{array} \quad (9).$$

[235] Quando usado aqui, o termo "bimodal" significa que a distribuição de peso molecular (MWD) numa curva de cromatografia de permeação em gel (GPC) exhibe dois polímeros componentes, por exemplo, dois picos ou na qual um polímero componente pode até mesmo existir como uma corcova, aba, ou cauda em relação a MWD do outro polímero componente. Uma MWD bimodal pode ser desconvoluída em dois componentes: componente de LMW e componente de HMW. Após desconvolução,

pode-se obter a largura em meia altura (WAHM) e o peso molecular médio ponderal (M_w) de cada componente. Pode-se então calcular o grau de separação (DOS) entre dois componentes pela equação (10):

$$DOS = \frac{\log(M_w^H) - \log(M_w^L)}{WAHM^H + WAHM^L} \quad (10),$$

na qual M_w^H e M_w^L são, respectivamente, os pesos moleculares médios ponderais do componente de HMW e do componente de LMW; e $WAHM^H$ e $WAHM^L$ são, respectivamente, as larguras de picos em meia altura da curva de distribuição de peso molecular desconvoluída para o componente de HMW e para o componente de LMW.

[236] O DOS da nova composição é de cerca de 0,01 ou maior. Em algumas incorporações, Dos é maior que cerca de 0,05, 0,1, 0,5, ou 0,8. Preferivelmente, DOS é de pelo menos cerca de 1,2, 1,5, 1,7, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, ou 5,0. Em algumas incorporações, DOS está entre cerca de 5,0 e cerca de 100, entre cerca de 100 e 500, ou entre cerca de 500 e 1000. Deve-se notar que DOS pode ser qualquer número na faixa acima. Em outras incorporações, DOS ultrapassa 1000.

Inchamento de resina

[237] Mede-se o inchamento de resina pelo método Dow de inchamento em laboratório, que consiste de medir o tempo requerido por uma fiada polimérica extrudada atravessar uma distância predeterminada de 230 mm. Para a mensuração, usa-se o reógrafo Göttfert 2000 com barril de 12 mm, e equipado com uma matriz capilar de L/D 10. Executa-se a mensuração a 190°C, em duas taxas de cisalhamento fixas de 300 s⁻¹ e 1.000 s⁻¹, respectivamente. Quanto maior for o inchamento de

resina, mais lentamente a extremidade livre de fiada atravessará, e mais tempo gastará para cobrir a distância de 230 mm. O inchamento é informado como t_{300} e t_{1000} (s^{-1}).

Reologia

[238] Para a mensuração de reologia molda-se por compressão a amostra num disco. Os discos são preparados prensando as amostras em placas de 1,8 mm (0,071") de espessura, e subseqüentemente cortam-se as placas em discos de 25,4 mm (1 polegada). O procedimento de moldagem por compressão é como se segue: 185°C (365°F) por 5 min a 689 kPa (100 psi); 185°C (365°F) por três min a 10,3 MPa (1500 psi); resfriamento a 15°C (27°F)/min até temperatura ambiente (cerca de 23°C).

[239] Mede-se a reologia de resina no reômetro ARES I (sistema de expansão reométrica avançado). O ARES é um reômetro controlado por deformação. Um atuador (servomotor) rotatório aplica deformação por cisalhamento na forma de deformar uma amostra. Em resposta, a amostra gera torque, que é medido pelo transdutor. Usam-se deformação e torque para calcular propriedades dinâmico-mecânicas tais como módulo e viscosidade. Medem-se as propriedades viscoelásticas na fusão, usando um ajuste de placa paralela, em deformação (5%) e temperatura (190°C) constantes, e como função de frequência variável (0,01 a 100 ou 500 s^{-1}). Determinam-se, módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G''), tangente de delta, e viscosidade complexa (η) da resina usando o software Orchestrator Rheometrics (versão 6.5.8).

[240] Executa-se a caracterização reológica de baixo cisalhamento num Rheometrics SR5000 em modo de tensão controlada, usando um acessório fixo de placas paralelas de

25 mm. Prefere-se este tipo de geometria a cone e placa por que ele requer apenas fluxo de compressão mínimo durante carregamento de amostra, reduzindo assim tensões residuais.

[241] Executam-se mensurações de fluência (deformação lenta sob tensões constantes, a temperaturas determinadas) a 170°C e 190°C. Após zerar o vão entre as placas paralelas, aumenta-se a temperatura para 220°C para carregar a amostra (cerca de 5 min), a fim de acelerar a relaxação de tensões normais, e depois se diminui até a temperatura de mensuração. Executa-se o teste de fluência sob tensão de 20 Pa, que é o melhor ajuste para se ter uma boa razão de sinal para ruído (S/N), permanecendo simultaneamente no regime linear (baixa deformação). Registra-se a deformação com tempo de até 30.000 s, ou até nivelar a viscosidade, indicando que se atingiu o estado estacionário. Determina-se a viscosidade de estado estacionário usando a característica automática do software Orchestrator Rheometrics (versão 6.5.8). Usam-se várias repetições até o desvio-padrão da viscosidade de estado estacionário diminuir para menos de 4%.

[242] Executa-se espectroscopia dinâmico-mecânica (DMS), também chamada de teste de varredura de frequência, em modo de tensão controlada, antes e depois de ocorrer fluência para checar degradação. A frequência angular varia de 0,1 a 100 rad/s com uma amplitude de tensão de 1000 Pa, o que corresponde a amplitudes de deformação entre 0,1% (a 100 rad/s) e 10% (a 0,1 rad/s). Conclui-se que a estabilidade é satisfatória. Nas séries subsequentes, usa-se o teste de DMS somente após o teste de fluência para evitar introduzir perturbações devido à história de cisalhamento.

[243] Combina-se o ponto de dados estacionários de

fluência com a cura de viscosidade de DMS para ampliar a faixa acessível de taxas de cisalhamento para 10-6 1/s e ajustado com o modelo de 4 parâmetros de Carreau-Yasuda:

$$\eta = c_1(1 + (c_2 \dot{\gamma})^{c_3})^{(c_4 - 1)/c_3} \quad (11).$$

[244] Conteúdo de antioxidante por cromatografia de líquido em alta pressão (HPLC)

[245] Antioxidantes, tais como IRGAFOS 168 e IRGANOX 1010, são comumente usados para proteger o polímero de degradação térmica e oxidativa. O IRAGOX 1010 é o tetraquis((3,5-diterciobutil-4-hidroxycinamato) de metileno) obtenível de Ciba Geigy Inc. O IRGAFOS 168 é o fosfito de tris-(2,4-diterciobutil fenila) obtenível de Aldrich Chemical Company.

[246] Preparação de amostra: Pelotas de poliolefina são reduzidas a pó usando um moedor ZM100 equipado com uma peneira de 1,0 mm. A peneira de 1,0 mm produziu partículas com um tamanho médio de 0,5 mm. Antes da moagem, as pelotas e o moedor são resfriados com nitrogênio líquido. Coloca-se cerca de 2 g de polímero num copo de poliestireno, e adicionam-se cerca de 50 mL de nitrogênio líquido para resfriar o polímero. Derramam-se cerca de 50 mL de nitrogênio líquido no funil do moedor para resfriar as partes mecânicas, seguido por despejar o líquido e as pelotas do copo de poliestireno no moedor.

[247] Extração: Extraem-se cinco gramas do pó com 40 mL de dissulfeto de carbono (CS₂) agitando com um agitador automático por 72 horas. Coletam-se 5 mL do extrato da camada inferior transparente clara do extrato de CS₂, e seca-se numa corrente de nitrogênio seco fluindo suavemente. Dissolve-se o

resíduo resultante em 5 mL de isopropanol, com aquecimento suave num banho de vapor d'água, resfria-se e filtra-se usando um filtro de seringa de 0,2 m num pequeno frasco de amostra de HPLC, e analisa-se por HPLC de acordo com o seguinte procedimento.

[248] O instrumento de HPLC é um HP 1090 de Hewlett-Packard, Inc., com uma coluna Thermo Hypersil de Keystone Scientific. O acondicionamento de coluna é Spherisorb ODS 2 de Waters. O tamanho de coluna é de 150 x 4,6 mm, o tamanho de poro é de 80 Å, e o tamanho de partícula é de 3 µm. O solvente inicial é uma mistura consistindo de 30% de água e 70% de acetonitrila. A 10 minutos, introduz-se 100% de acetonitrila, depois a 15 minutos introduz-se uma mistura consistindo de 80% de acetonitrila e 20% de isopropanol. O tempo total de operação é de 20 minutos, numa taxa de fluxo de 1 mL/min. Monitora-se o comprimento de onda de 276 nm.

[249] Executa-se a calibração para cada aditivo preparando uma concentração conhecida do aditivo em isopropanol (cerca de 0,03 g por 100 mL). Para o IRGAFOS 168 oxidado, executa-se a calibração oxidando uma solução-padrão de IRGAFOS 168 em isopropanol com excesso de peróxido de hidrogênio por 1 hora.

Temperatura de fragilidade

[250] Mede-se a temperatura de fragilidade de acordo com ASTM D-746-98, Procedimento A, usando um analisador de ponto frágil Tinius Olsen, com corpo de prova de Tipo 1, para acessório fixo de tipo A, intensificado com torque para nota 8. O meio de transferência de calor é metanol ou isopropanol.

Estabilidade térmica

[251] Mede-se a estabilidade térmica de acordo com ASTM

D-3350-02, seção 10.1.9, por uma técnica de DSC. A estabilidade térmica, também chamada de tempo de indução de oxidação, com o tempo de falha medido a 210°C. Os corpos de prova coletados de tubos ou peças, confeccionados com materiais virgens são medidos usando calorímetro diferencial de varredura (DSC). Seguem-se as instruções do fabricante do instrumento (DSC) com respeito à calibração e operação, exceto quando conflitam com outras partes da seção 10.1.9. A resina baseada em polietileno contém antioxidante suficiente, a fim de que a temperatura de indução mínima seja de 220°C, quando testada de acordo com a seção 10.1.9.

Classificação de resistência mínima requerida (MRS)

[252] Determina-se a classificação de resistência mínima requerida (MRS) de acordo com ISO 9080, usando um corpo de prova de tubo de 1 polegada com razão de dimensão padrão (SDR= diâmetro/espessura mínima de parede)= 11. O corpo de prova de tubo é selado com pressão interna conhecida, e imerso num banho de água na temperatura especificada.

A g' média

[253] A g' é expressa como a razão de viscosidade intrínseca da presente composição de polietileno de alta densidade para a viscosidade intrínseca de um polímero linear de referência. Determinou-se g' média de acordo com o seguinte procedimento.

[254] O sistema cromatográfico consistiu de um cromatógrafo de permeação em gel de alta temperatura de 150°C Waters (Millford, MA), equipado com um detector de espalhamento de luz laser de 2 ângulos, modelo 2040, de Precision Detectors (Amherst, MA). Para os propósitos de cálculo, usou-se o ângulo de 15° do detector de espalhamento

de luz. Executou-se a coleta de dados usando o software Viscotek TriSEC versão 3 e um gerenciador de dados Viscotek de 4 canais DM400. O sistema foi equipado com dispositivo de desgaseificar solvente na linha de Polymer Laboratories. O compartimento de carrossel foi operado a 140°C e o compartimento de coluna foi operado a 150°C. Usaram-se 4 colunas Shodex HT 806M de 300 mm, 13 μm e uma coluna Shodex HT 803M de 150 mm, 12 μm . O solvente usado foi 1,2,4-triclorobenzeno. Prepararam-se as amostras numa concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente. O solvente cromatográfico e o solvente de preparação de amostra continham 200 μg de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas as fontes de solvente foram pulverizadas com nitrogênio. Agitaram-se, suavemente, as amostras de polietileno a 160°C por 4 horas. O volume de injeção usado foi de 200 microlitros, e a taxa de fluxo foi de 1 mL/min.

[255] A calibração do conjunto de colunas de GPC foi executada com 21 padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita, com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000 g/mol, que foram arranjados em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma dezena de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões foram adquiridos de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno foram preparados a 0,025 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares maiores ou iguais a 1.000.000 g/mol, e a 0,05 g em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol. Dissolveram-se os padrões de poliestireno a 80°C com agitação suave por 30 minutos. As misturas de padrões estreitos foram usadas primeiramente, e em ordem decrescente de seus pesos

moleculares, para minimizar degradação. Os pesos moleculares máximos de padrão de poliestireno foram convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a equação seguinte (descrita em Williams & Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (8)$$

onde M é o peso molecular, A tem um valor de 0,43 e B é igual a 1,0.

[256] A aproximação sistemática para a determinação de deslocamento de multi-detector foi feita de maneira consistente com aquela publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey & Balk, Chromatography Polym. capítulo 12, (1992) e Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. capítulo 13, (1992)), otimizando resultados de log de detector triplo de poliestireno amplo Dow 1683 para os resultados de calibração de coluna de padrão estreito da curva de calibração de padrões estreitos usando um software. Os dados de peso molecular para determinação de deslocamento foram obtidos de maneira consistente com aquela publicada por Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) e Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). A concentração total injetada usada para a determinação do peso molecular foi obtida da área de índice de refração de amostra e a calibração de detector de índice de refração de um homopolímero de polietileno linear de peso molecular 115.000 g/mol. As concentrações cromatográficas foram presumidas suficientemente baixas para eliminar tratamento de efeitos de 2º coeficiente virial (efeitos de concentração sobre o peso molecular).

[257] Calculou-se g' média para as amostra como se segue:
(1) calibraram-se os detectores de espalhamento de luz, de viscosidade e de concentração com polietileno de homopolímero NBS 1475 (ou referência equivalente);

(2) corrigiram-se os desvios do detector de espalhamento de luz e viscosimétrico relativos ao detector de concentração descritos na seção de calibração;

(3) as linhas de base foram subtraídas dos cromatogramas de espalhamento de luz, viscosímetro e de concentração e tornando determinadas as janelas de integração de conjunto para integrarem toda a faixa de volume de retenção de baixo peso molecular no cromatograma de espalhamento de luz que foram observáveis do cromatograma de refratômetro;

(4) estabeleceu-se uma linha de referência de Mark-Houwink de polietileno de homopolímero linear injetando um padrão com uma polidispersão de pelo menos 3,0, e calculou-se o arquivo de dados (do método de calibração acima) registrou-se a viscosidade intrínseca e peso molecular dos dados corrigidos de constante de massa para cada porção cromatográfica;

(5) injetou-se a amostra de HDPE de interesse e calculou-se o arquivo de dados (do método de calibração acima) e registrou-se a viscosidade intrínseca e peso molecular dos dados corrigidos de constante de massa para cada porção cromatográfica;

(6) a viscosidade intrínseca de referência linear de homopolímero foi alterada pelo seguinte fator: $IV = IV + 1/(1+2*1.000C*\text{comprimento de ponto de ramificação})$, onde IV é a viscosidade intrínseca da amostra de HDPE de interesse, $SBC/1.000C$ foi determinado de NMR de ^{13}C , e o comprimento de ponto de ramificação é 2 para buteno, 4 para hexeno, ou 6

para octeno;

(7) Calculou-se o g' médio de acordo com a seguinte equação:

$$g' = \frac{\sum_{j=\text{Onde } M > 40.000}^{\text{Máximo } M} \left[c_j \times \left(\frac{IV_j}{IV_{L,j}} \right)_M \right] + \sum_{j=\text{mínimo } M}^{\text{Onde } M > 40.000} c_j}{\sum_{j=\text{mínimo } M}^{\text{máximo } M} c_j}$$

onde c é a concentração da porção, IV é a viscosidade intrínseca do HDPE, e IV_L é a viscosidade intrínseca da referência de polietileno de homopolímero linear (corrigida para SCB da amostra de HDPE de interesse) no mesmo peso molecular (M). Admitiu-se a razão de IV ser uma em pesos moleculares menores que 40.000 para relatar espalhamento natural nos dados de espalhamento de luz.

[258] A composição de polietileno pode ter g' médio maior ou igual a 1, medido por GPC de detector triplo, descrito acima. Como discutido acima, a g' é expressa como a razão de viscosidade intrínseca da presente composição de polietileno de alta densidade para a viscosidade intrínseca de um polímero linear de referência. Se g' for maior ou igual a 1, então se considerará a amostra analisada como linear, e se g' for menor que 1, então ela será, por definição, um polímero ramificado quando comparado com um polímero linear. Entretanto, os métodos de teste atuais podem estar sujeitos a erros em sua precisão e exatidão; conseqüentemente etapas apropriadas devem ser consideradas para tais erros de precisão. Portanto, pequenos desvios, por exemplo valores

menores ou iguais a 0,020 de unidade, isto é 0,980 ainda seriam considerados polímeros lineares.

Exemplos da invenção

[259] Os exemplos seguintes ilustram, sem limitar, esta invenção.

[260] Foram comparadas as seguintes amostras:

Amostras inventivas: I922; I515; I513; I514; I517; e D 2-4.

Amostras comparativas: C918, C919, C920, C921, C923, C924, C636, C024, C025, C453, C454, C586, C587, C588, C589, C590, C591, C592, C510, C512, e Amostras A-D.

Amostras competitivas: COM049; COM769; XD-66.

Preparação de catalisador

Preparação de precursor de catalisador

[261] Para os exemplos inventivos e comparativos, preparou-se um precursor de catalisador de tricloreto de titânio num recipiente de revestido com vidro de aproximadamente 7,5 litros, equipado com controle de pressão e temperatura, e um agitador de turbina. Manteve-se sempre uma atmosfera de nitrogênio (<5 ppm de H₂O). Adicionou-se tetraidrofurano (10.500 libras, 4.800 kg, <400 ppm de H₂O) no recipiente. O tetraidrofurano foi recuperado de um secador de ciclo fechado, e continha aproximadamente 0,1 por cento de Mg e 0,3 por cento de Ti. Adicionou-se uma "solução a 11 por cento" de trietil alumínio em THF para limpar água residual. Aqueceu-se o conteúdo do reator a 40°C, e se adicionaram 6 kg (13,7 libra) de magnésio metálico granular (tamanho de partícula de 0,1-4 mm) seguido pela adição de 97,3 kg (214,5 libra) de tetracloreto de titânio por um período de meia hora.

[262] Agitou-se continuamente a mistura. O calor liberado

resultante da adição de tetracloreto de titânio fez com que a temperatura da mistura se elevasse para 44°C. Aumentou-se a temperatura para 70°C, e manteve-se esta temperatura por aproximadamente quatro horas, após as quais se resfriou para 50°C. No final deste período, adicionaram-se 238 kg (522 libra) de dicloreto de magnésio, e se iniciou aquecimento para elevar a temperatura para 70°C. Manteve-se a mistura nesta temperatura por mais cinco horas, depois se resfriou para 35°C, e se filtrou através de um filtro de 150 μm (100 mesh) para a remoção de sólidos.

[263] Adicionou-se sílica coloidal pirogenada (CAB-O-SIL™ TS-610, fabricada por Cabot Corporation) (368 kg, 811 libras) na solução de precursor acima por um período de uma hora. Durante este período agitou-se a mistura por meio de um agitador de turbina, e depois por mais 4 horas para dispersar completamente a sílica. Por todo este período manteve-se a temperatura da mistura em 40°C, e manteve-se sempre uma atmosfera de nitrogênio seco. A pasta semifluida resultante foi aspergida seca usando um secador de aspersão de ciclo fechado de 8 pés de diâmetro, equipado com um atomizador rotatório. Ajustou-se o atomizador rotatório para dar partículas de catalisador com um D50 da ordem de 20-30 μm . Manteve-se a seção de purificador de gases do secador de aspersão em aproximadamente +5 a -5°C.

[264] Introduziu-se nitrogênio no secador de aspersão numa temperatura de entrada de 140 a 165°C, e o nitrogênio circulou numa taxa de aproximadamente 1000-1800 kg/h. Alimentou-se a pasta semifluida de catalisador no secador de aspersão numa temperatura de cerca de 35°C, e uma taxa de 65-150 kg/h, ou suficiente para produzir uma temperatura de gás

de saída na faixa de 100–125°C. A pressão de atomização foi mantida ligeiramente acima da atmosférica. As partículas de catalisador resultantes foram misturadas com óleo mineral (KAYDOL™ 350, obtenível de Witco Corporation), numa atmosfera de nitrogênio num recipiente revestido com vidro de 400 litros, equipado com um agitador de turbina, para formar uma pasta semifluida contendo aproximadamente 28 por cento do precursor de catalisador.

Pré-ativação parcial de precursor de catalisador

[265] Em algumas das polimerizações (notou-se 0017 reduções), ativou-se parcialmente o precursor de catalisador. A pasta semifluida de precursor em óleo mineral foi ativada parcialmente por contato em temperatura ambiente com uma solução a 30 por cento de cloreto de dietil alumínio (DEAC) em óleo mineral, uma solução a 50 por cento de tri-n-hexil alumínio (TNHA) em óleo mineral, ou uma mistura seqüencial de ambos os ativadores. Adicionou-se a pasta semifluida de precursor de catalisador num recipiente de misturação em temperatura ambiente numa quantidade menor que uma quantidade estequiométrica, baseada na base de Lewis presente no precursor. Durante a agitação, se adicionou uma quantidade apropriada de ativação. Se forem usados ambos os ativadores, a solução de DEAC será adicionada primeiro, seguido por agitação da pasta semifluida por uma hora, seguido por adição da solução de TNHA, seguido por agitação por mais duas horas. Se for usado somente o ativador de DEAC ou de TNHA, a adição será seguida por agitação por pelo menos uma hora antes de se usar. Após a ativação parcial, manteve-se a pasta semifluida contendo o precursor parcialmente ativado em temperatura ambiente antes de usá-la.

Polimerização representativa

[266] Nos exemplos inventivos e comparativos, copolimerizou-se etileno com 1-hexeno em dois reatores de leito fluidizado. Executou-se continuamente cada polimerização após se atingir equilíbrio, nas respectivas condições, mostradas nas respectivas Tabelas 2A-6I mostradas abaixo. Iniciou-se a polimerização no primeiro reator alimentando continuamente o catalisador (catalisador Ziegler-Natta) e o co-catalisador (trialquil alumínio) num leito fluidizado de grânulos de polietileno, juntamente com etileno, 1-hexeno e hidrogênio. Retirou-se o copolímero resultante misturado com catalisador ativo do primeiro reator e se transferiu para o segundo reator, usando o gás de segundo reator como meio de transferência. O segundo reator também continha um leito fluidizado de grânulos de polietileno. Introduziu-se etileno, 1-hexeno, e hidrogênio no segundo reator, onde os gases entram em contato com o polímero e o catalisador do primeiro reator. Gases inertes, nitrogênio e isopentano, constituem a pressão restante tanto no primeiro como no segundo reator. No segundo reator, introduziu-se novamente o co-catalisador. Removeu-se continuamente a mistura-produto final. Como é conhecido na técnica, 1 kPa é 0,145 psi, 1 kg é 2,205 libras e 1 polegada é 25,4 mm.

Sumário de resultados

[267] Os exemplos inventivos têm desempenho de ruptura a 60°C melhorado que satisfaz as exigências de ASTM D-2513-05 da categoria de desempenho de ruptura com base no design hidrostático de 1000 psi, quanto testados a 60°C. Isto significa que o intercepto extrapolado de 100.000 horas dos

dados de falha dúctil desenvolvidos, cai dentro dos limites da categoria com base no design hidrostático (HDB) de 1000 psi de acordo com ASTM D-2837-04, quando testado a 60°C. Esta categoria varia de 960 psi no nível inferior a 1200 psi no nível superior. Determina-se a resistência hidrostática de longo prazo o mais próximo possível de 10 psi. Devem ser seguidos os procedimentos de arredondamento na prática de E29 (vide nota 1 em ASTM D 2837). Assim, os valores de resistência hidrostática de longo prazo tendo de 955 psi a 1195 psi em 100.000 horas têm o direito da classificação HDB de 1000 psi.

[268] Todos os exemplos comparativos ficam aquém desta exigência. A curva de falha dúctil tem uma distribuição de 12-18 pontos ou mais, especificado em ASTM D-2837-04, dependendo da extensão do teste. Todas as amostras forma testada para pelo menos 6.000 horas, e algumas amostras foram testadas para 15.000 horas ou mais. Estas amostras necessitam ter também excelente desempenho de impacto, como uma medida propagação rápida de fissuração, e excelente desempenho de aumento de fissuração lenta. Os exemplos inventivos tiveram as melhores propriedades de impacto entre todas as amostras testadas. Quando as características de mistura de componentes apropriadas, medidas por ATREF, mostram um só pico num perfil de ATREF eluindo acima de 30°C, e têm um coeficiente de peso molecular médio viscosimétrico (CM_v) menor que -0,0032 no $\log(M_v \text{ calculado})$ contra temperatura de eluição, o dito CM_v calculado na faixa de temperaturas de eluição de 70°C a 90°C (aqui M_v é o peso molecular médio viscosimétrico), as amostras passam nos critérios de desempenho de ruptura a 60°C.

[269] Tubos preparados com as composições inventivas passam no protocolo de teste de validação de ruptura a 60°C principal de Plastics Pipe Institute (PPI) TR#3 (2003), seção F.4.1.2, mantendo desempenho de ruptura a 90°C e tensão circunferente de 690 psi, por cerca de 3800 horas, sem falhas. Os tubos preparados com as composições inventivas podem ser testados também de acordo com o método de validação PPI TR#3, seção F.4.3, para satisfazer igualmente a exigência de teste.

Tabela 2A. Amostras inventivas

Amostra nº	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Tipo	redução de 0017	redução de 0017	redução de 0017	redução de 0017	redução de 0017	Precursor
Condições de reação (1º reator)						
Temp., °C	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
Pressão parcial de C ₂ , psi	32,2	30,9	31,3	28,2	27,6	35,6
Razão molar de H ₂ /C ₂	0,034	0,034	0,034	0,034	0,035	0,034
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,070	0,070	0,062	0,080	0,081	0,087
Etileno, lb/h	22,1	20,4	20,5	21,1	19,6	27,3
Hexeno, lb/h	1,0	0,9	0,8	1,1	1,1	1,3
Hidrogênio, mlb/h	6,3	5,8	6,0	5,6	5,1	6,4
Nitrogênio, lb/h	6,1	6,2	6,1	6,0	5,8	4,5
% mol de etileno	10,3	9,9	10,0	9,0	8,8	11,4
% mol de hexeno	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7	1,0
%mol de hidrogênio	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
%mol de isopentano	7,8	6,5	6,7	8,0	6,7	8,0
%mol de nitrogênio	80,3	82,9	82,6	81,9	83,9	78,9
Catalisador cm ³ /h	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	14,4
Taxa de produção de E.B. lb/h	25,1	24,0	23,9	24,0	24,1	34,8
Peso de leite, lb	68,8	69,6	69,6	70,4	70,4	68,5
FDB, lb/pé ³	21,5	22,4	22,6	22,7	23,2	11,8
Volume de leite, pé ³	9,64	10,64	10,64	10,64	10,64	11,64
Tempo de permanência, h	2,7	2,9	2,9	2,9	2,9	2,0
STY, lb/h/pé ³	2,6	2,3	2,3	2,3	2,3	3,0
SGV, pé/s	2,6	3,6	4,6	5,6	6,6	11,6

Tabela 2B. Amostras inventivas (continuação)

Amostra nº	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Propriedades de resina (1º reator)						
Índice de fluxo, I_{21} , dg/min	0,59	0,56	0,50	0,62	0,57	0,55
Índice de fluxo, I_2 , dg/min	–	–	–	–	–	–
Densidade, g/cm ³	0,9250	0,9246	0,9257	0,9235	0,9232	0,9231
MFR	–	–	–	–	–	–
Titânio, ppmw	1,9	2,0	2,1	1,9	2,0	1,8
Alumínio, ppmw	87,5	93,2	97,7	93,9	94,9	70,1
Al/Ti	83,7	81,3	81,3	87,9	84,8	70,9
Densidade aparente, lb/pé ³	17,7	17,5	17,4	17,0	17,1	15,5
APS, polegada	0,032	0,030	0,029	0,031	0,028	0,038
Análise por GPC						
Conv.						
M_n	73300,0	70700,0	71100,0	62200,0	65500,0	
M_w	323000,0	320000,0	315000,0	306000,0	270000,0	
M_w/M_n	4,41	4,53	4,43	4,62	4,12	
M_z	911000,0	930000,0	849000,0	842000,0	711000,0	
Absoluta						
M_n	83100,0	81300,0	84400,0	76400,0	75800,0	
M_w	367000,0	361000,0	360000,0	350000,0	310000,0	
M_z	1031000,0	1008000,0	1000000,0	1000000,0	854000,0	
M_z/M_w	2,81	2,79	2,78	2,86	2,75	
g'	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	

Tabela 2C. Amostras inventivas (continuação)

Amostra nº	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Condições de reação (2º reator)						
Temperatura, °C	95,0	95,0	95,0	94,9	95,0	94,9
Pressão, psig	397,1	397,1	397,0	396,8	397,1	342,1
Pressão parcial de C ₂ , psi	95,2	94,0	92,7	101,8	85,5	108,8
Razão molar de H ₂ /C ₂	0,4	0,7	0,5	0,3	0,9	0,5
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Etileno, lb/h	31,1	26,4	27,0	37,8	14,4	36,6
Hexeno, lb/h	0,9	0,9	0,8	0,8	0,5	1,1
Isopentano, lb/h	0,3	0,0	0,0	0,0	0,7	1,0
Nitrogênio, lb/h	20,5	15,4	17,4	21,6	14,3	14,5
% mol de etileno	23,1	22,8	22,5	24,7	20,7	30,5
% mol de hexeno	0,7	0,7	0,7	0,7	0,5	1,0
%mol de hidrogênio	9,0	15,6	10,9	7,4	18,0	15,3
%mol de isopentano	1,0	0,8	0,8	1,0	1,0	0,3
%mol de nitrogênio	63,9	59,1	63,7	64,1	58,8	52,2
Taxa de produção de E.B. lb/h	17,9	14,7	17,2	21,3	13,6	24,4
Peso de leite, lb	107,4	107,9	107,3	107,6	107,1	100,1
Densidade de leite fluidizado, lb/pé ³	13,4	13,5	13,5	12,8	13,4	13,4
Volume de leite, pé ³	11,0	12,0	12,0	12,0	12,0	13,0
Tempo de permanência, h	2,50	2,79	2,61	2,38	2,84	1,69
STY, lb/h/pé ³	3,9	3,2	3,4	3,8	3,1	4,6
SGV, pé/s	1,7	1,6	1,7	1,7	1,6	1,7

Tabela 2D. Amostras inventivas (continuação)

Amostra nº	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Propriedades de resina (mistura)						
Índice de fluxo, I ₂₁ (G), dg/min	8,1	9,0	8,4	8,4	10,1	9,4
Índice de fluxo, I ₂ (G), dg/min	0,16	0,15	0,14	0,18	0,15	0,17
Densidade, g/cm ³ (G)	0,9394	0,9406	0,9407	0,9390	0,9406	0,9392
MFR (MI ₂₁ /MI ₂) (G)	51,3	59,3	57,8	46,0	68,3	56,0
Titânio, ppmw (G)	1,0	1,6	1,1	1,0	1,2	0,9
Alumínio, ppmw (G)	60,7	66,1	65,1	56,3	72,2	45,6
Al/Ti (G)	112,4	75,1	105,1	98,5	106,8	89,1
Densidade aparente, lb/pé ³ (G)	20,2	20,6	20,1	19,6	20,6	18,0
APS, polegada (G)	0,030	0,027	0,027	0,030	0,028	0,035
Finos, %peso menor que 120 mesh (g)	2,2	2,9	2,0	2,2	3,5	1,3
% de fissura por balanço energético (G)	58,3	61,9	58,2	53,0	63,9	58,8
% de fissura calculada (G)	48,5	53,3	49,2	43,0	54,4	48,5
MI ₂ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,16	0,17	0,16	0,18	0,14	0,19
MI ₅ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,54	0,63	0,54	0,65	0,55	0,70
MI ₁₀ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	1,80	2,26	1,88	2,07	1,96	2,34
MI ₂ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	7,75	11,10	8,85	8,88	10,33	11,34
MFR (I ₂₁ /I ₂) (P) ASTM D-1238-04	49,9	67,2	56,6	48,4	72,9	59,8
MFR (I ₂₁ /I ₅) (P) ASTM D-1238-04	14,2	17,6	16,4	13,7	18,8	16,2
MFR (I ₁₀ /I ₂) (P) ASTM D-1238-04	11,6	13,7	12,0	11,3	13,8	12,3
Densidade (g/cm ³) (P) ASTM D-1238-04	0,9445	0,9464	0,946	0,9447	0,9457	0,945
Estrutura de IR (P)						
Trans/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	0,02	0	0,13	0,015	0,0012	0,024
Vinilas/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	0,21	0,25	0,22	0,2	0,22	0,18
Metilas/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	3	3,4	2,8	3,1	4,1	3,5

G= polímero granular; P= polímero pelotizado com aditivos e pigmentos; [% de fissura (calculada)= (peso de HMW/peso soma (HMW+LMW)) x 100]

Tabela 2E. Amostras inventivas (continuação)

Amostra nº	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Análise de aditivos						
IRGANOX 1010, ppm	1372	1378	1309	1396	1484	1409
IRGAFOS 168, ppm total	1601	1523	1544	1608	1596	785
IRGAFOS 168, ppm ativo	1108	1350	1196	1064	1339	815
IRGAFOS 168, ppm inativo	492	173	348	544	257	1600
% ativo em I-168	69,3	88,6	77,5	66,2	83,9	49,1
Viscosidade RMS-100 MPa em taxa de cisalhamento 100 s ⁻¹	83172	81192	90984	68549	91009	784000
Viscosidade RMS-800 MPa em taxa de cisalhamento 100 s ⁻¹	2653	2267	2547	2659	2296	24093
G'/G'' @ taxa de cisalhamento 0,01 s ⁻¹	0,289	0,298	0,309	0,268	0,308	0,324
G'/G'' @ taxa de cisalhamento 0,1 s ⁻¹	0,418	0,432	0,443	0,387	0,448	0,438
Dados de 0,01/100 de razão de viscosidade	31,4	35,8	35,7	25,8	39,6	32,5
Resistência à fusão RHEOTENS (cN)	10,5	9,1	10,5	9,5	10,5	9,5
Velocidade RHEOTENS (mm)	125	125	145	140	125	145
Ponto de fusão DSC (°C) ASTM D-3418-03	128,54	128,84	128,74	128,6	128,28	129,27
Calor de fusão (J/g) ASTM D-3418-03	187,2	192,1	189,5	187	190,2	177,3
Ponto de cristalização DSC (°C) ASTM D-3418-03	117,08	117,03	117,34	117,09	116,91	115
Calor de cristalização (J/g) ASTM D-3418-03	184,1	191,3	188,8	187,1	192,1	172,4
Tempo de indução (min) ASTM D-3350-05	69,16	50,81	84,24	~40	85,46	
Temperatura de indução (°C) ASTM D-3350-05	244,8	238,9	238,8	243,4	249,5	
%peso de hexeno por NMR ¹³ C ASTM D-5017-91	2,3	2,2	2	2,2	2,5	2,5
Ramificações/1000C na cadeia principal ASTM D-5017-91	3,7	3,6	3,3	3,3	3,8	
Fração HD ATREF (%)	75,2	76,3	78,2	80,9	72,5	77
Temperatura min. (°C)	86	86	86,1	86,1	86,1	86
Porção SBC	13,9	11,6	9,7	10,3	15,6	11
Temperatura min. de porção SBC (°C)	52	52	58	62	51	60
M _v de distribuição SBC	93249	92200	97395	98596	80000	90569
Purga de ATREF (%)	10,9	12,1	12,1	8,8	11,9	12,0

Tabela 2F. Amostras inventivas (continuação)

Amostra nº	I513	I514	I515	I516	I517	I922
M _v de purga	59223	52362	57004	39936	44738	74334
Média de M _v global por ATREF	89540	87380	92508	93434	75803	88621
Inclinação de viscosidade Dv ATREF/temperatura (região de 70-90°C)	-0,0041	-0,015	-0,019	-0,015	-0,0093	-0,013
Resultados de detector triplo						
GPC convencional						
M _n	30920	24880	28400	36700	24310	27380
M _w	201830	198560	198610	194360	199440	128890
M _z	801400	839800	800000	770200	804700	426900
M _w /M _n	6,5	8,0	7,0	5,3	8,2	4,7
GPC absoluta						
M _n	29684	24615	28616	35350	23440	27980
M _w	219050	210860	214870	208740	211090	158820
M _w (abs)/M _n (abs)	7,4	8,6	7,5	5,9	9,0	5,7
M _z (BB)	815800	830100	813700	775900	854300	570600
M _z (abs)	898400	902100	886800	906300	953400	969800
M _z +1(BB)	1467700	1459100	1453200	1407700	1486600	1164800
M _z (abs)/M _w	4,1	4,3	4,1	4,3	4,5	6,1

Tabela 2G. Amostras inventivas (continuação)

Amostra nº	I513	I514	I515	I516	I517	I922
Propriedades de placas						
PENT (2,4 MPa) h	>9.300	>10.000	>10.000	>10.000	>10.000	>15.000 sem teste
G _c RCP @ 23°C de placa de PENT moída para amostras de 2 mm de espessura (kJ/m²) modificado (2 mm) ASTM F-2231-02	Ruptura incompleta nenhuma leitura disponível	178 e ruptura incompleta	Ruptura incompleta nenhuma leitura disponível	Ruptura incompleta nenhuma leitura disponível	221 e ruptura incompleta	196
G _c RCP @ 23°C de placa de PENT moída para amostras de 3 mm de espessura (kJ/m²) ASTM F-2231-02	189	109,8	156	169	116	
Módulo de flexão (psi) @ 0,5 in/min ASTM D-790-03	136500	151400	144600	137000	138500	139200
SD	10400	4536	6700	9314	8660	8820
Módulo de elasticidade (psi) 1% @ 0,5 in/min ASTM D-790-03	109600	119400	116400	110200	114200	117400
SD	3440	2897	3000	2693	2500	3100
Limite de resistência à tração (psi) ASTM D-638-03	5327	5070	5280	5565	5168	4920
SD	230	475	317	228	204	542
% de elongação ASTM D-638-03	730	730	730	731	693	698
SD	13	25	20	12,6	15	35
Limite convencional de elasticidade (psi) ASTM D-	2460	2590	2570	2593	2700	2537

638-03						
SD	53	~40	58	197	268	38
Deformação por escoamento (%) ASTM D-638-03	4,1	4	3,8	4,97	5,8	4,85
SD	0,17	0,1	0,1	1,84	2,8	0,28
Propriedades de ruptura						
Intercepto de 10**5 a 23°C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>1347	>1333	>1358	>1334	>1366	1338
Intercepto de 10**5 a 60°C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>961*	>966*	>963*	>978*	>969*	983
Horas de teste a 60°C	>12000*	>12000*	>12000*	>12000*	>12000*	>14084
Teste de validação a 90°C (tensão circunferente de 600 psi para >3800 h) PPI TR#3, seção F.4.2.1	em andamento	em andamento	em andamento	passou	em andamento	passa

- Ainda em teste.

Tabela 3A. Amostras comparativas

Amostra nº	C024	C025	C453	C454	C510
Tipo	precursor	precursor	precursor	precursor	redução de 0017
Condições de reação (1º reator)					
Temp., °C	80	80	80	80	80
Pressão parcial de C ₂ , psi	25	24	27	27	34,0
Razão molar de H ₂ /C ₂	0,027	0,015	0,023	0,022	0,030
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,08	0,125	0,105	0,125	0,087
Etileno, lb/h	21,3	22,4	23	24,3	20,7
Hexeno, lb/h	1,2	2,2	2	2,4	1,3
Hidrogênio, mlb/h					5,9
Isopentano lb/h	0	0	2	2	0,0
Nitrogênio, lb/h					5,9
% mol de etileno					10,8
% mol de hexeno					0,9
%mol de hidrogênio					0,3
%mol de isopentano					7,5
%mol de nitrogênio					80,8
Catalisador cm ³ /h					2,2
Taxa de produção de E.B. lb/h	26	28	28	30	25,0
Peso de leite, lb					63,3
FDB, lb/pé ³					21,3
Volume de leite, pé ³					8,64
Tempo de permanência, h	3,88	3,47	3,66	2,88	2,5
STY, lb/h/pé ³	2,6	2,9	2,2	3,3	2,9
SGV, pé/s					1,6

Tabela 3B. Amostras comparativas

Amostra nº	C024	C025	C453	C454	C510
Propriedades de resina (1º reator)					
Índice de fluxo, I_{21} , dg/min	0,44	0,45	0,43	0,44	0,63
Índice de fusão, I_2 , dg/min					
Densidade, g/cm ³	0,9238	0,9166	0,9187	0,9162	0,9230
MFR					
Titânio, ppmw	2,73	2,28	2,21	2,43	1,7
Alumínio, ppmw	76,5	68,3	99,7	90,9	82,7
Al/Ti					85,5
Densidade aparente, lb/pé ³	18,8	17,9	18,1	17,5	15,0
APS, polegada (G)	0,0272	0,0316	0,031	0,0289	0,033
Finos, %peso menor que 120 mesh (g)	2,7	1,9	2,1	2,3	0,5
Análise por GPC					
Convencional					
M_n					66400,0
M_w					262300,0
M_w/M_n					3,95
M_z					714000,0
Absoluta					
M_n					88900,0
M_w					316000,0
M_z					936000,0
M_z/M_w					2,96
g'					1,03
Fração ponderal <1.000.000					0,957

Tabela 3C. Amostras comparativas

Amostra nº	C024	C025	C453	C454	C510
Condições de reação (2º reator)					
Temperatura, °C	100	100	100	100	95,0
Pressão, psig	397	398	373	393	397,1
Pressão parcial de C ₂ , psi	79	86,4	82,5	92,3	104,6
Razão molar de H ₂ /C ₂	1,75	1,75	1,75	1,75	0,5
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,053	0,025	0,015	0,025	0,02
Etileno, lb/h	21,8	24,6	18,8	27,9	25,9
Hexeno, lb/h	1,3	0,6	0,4	0,9	0,7
Isopentano, lb/h					0,5
Nitrogênio, lb/h					14,6
% mol de etileno					25,4
% mol de hexeno					0,6
%mol de hidrogênio					12,7
%mol de isopentano					1,0
%mol de nitrogênio					59,5
Taxa de produção de E.B. lb/h	19,5	21	16,6	22,5	17,0
Peso de leito, lb	132,4	133,7	116,9	117,5	108,3
Densidade de leito fluidizado, lb/pé ³					12,4
Volume de leito, pé ³					10,0
Tempo de permanência, h	5,99	5,36	4,88	3,86	2,58
STY, lb/h/pé ³	2,2	2,5	1,9	2,9	4,2
SGV, pé/s					1,7

Tabela 3D. Amostras comparativas

Amostra nº	C024	C025	C453	C454	C510
Propriedades de resina (mistura)					
Índice de fluxo, I_{21} (G), dg/min	13,2	14,3	9,5	20,9	9,6
Índice de fluxo, I_2 (G), dg/min	0,14	0,13	0,09	0,16	0,16
Densidade, g/cm ³ (G)	0,9414	0,9395	0,9397	0,9403	0,9396
MFR (MI_{21}/MI_2) (G)	97,7	111,1	103,9	132,8	58,9
Titânio, ppmw (G)	1,49	1,3	1,36	1,29	1,0
Alumínio, ppmw (G)	55,3	47	71,3	52,1	62,4
Al/Ti (G)					114,4
Dens.aparente, lb/pé ³ (G)	23	22,4	21,8	21,6	18,1
APS, polegada (G)	0,0271	0,0303	0,031	0,029	0,030
Finos, %peso menor que 120 mesh (g)	3,3	3	2,7	3	1,4
% de fissura por balanço energético (G)	57,2	57,2	62,7	57,2	59,6
% de fissura calc. (G)	54,0	53,3	57,4	49,0	49,5

[% de fissura (calculada) = (peso de HMW/peso soma (HMW+LMW)) x 100]

Tabela 3E. Amostras comparativas

Amostra nº	C024	C025	C453	C454	C510
MI_2 g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,14	0,12	0,09	0,17	0,19
MI_5 g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,48	0,61	0,39	0,66	0,69
MI_{10} g/10 min (P) ASTM D-1238-04	1,95	3,47	1,47	3,26	2,31
MI_2 g/10 min (P) ASTM D-1238-04	27,4	15,1	10,16	19,9	10,77
MFR (I_{21}/I_2) (P) ASTM D-1238-04	195,7	125,8	112,9	117,1	56,5
MFR (I_{21}/I_5) (P) ASTM D-1238-04	57,1	24,8	26,1	30,2	15,6
MFR (I_{10}/I_2) (P) ASTM D-1238-04	13,9	28,9	16,3	19,2	12,1
Densidade (g/cm ³) (P) ASTM D-1238-04	0,942	0,9406	0,9406	0,9406	0,9448
Estrutura de IR (P)					
Trans/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	0,005	0,008	0,005	0,012	0,016
Vinilas/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	0,099	0,167	0,128	0,192	0,22
Metilas/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	5,1	6,23	5,21	5,22	3,7

Tabela 3F. Amostras comparativas

Amostra nº	C024	C025	C453	C454	C510
Análise de aditivos					
IRGANOX 1010, ppm			1708	1866	1422
IRGAFOS 168, ppm total			1580	1838	1549
IRGAFOS 168, ppm ativo			1459	1664	1178
IRGAFOS 168, ppm inativo					371
% ativo em I-168			0,92	0,91	76,0
Viscosidade RMS-100 MPa em taxa de cisalhamento 100 s ⁻¹					72407
Viscosidade RMS-800 MPa em taxa de cisalhamento 100 s ⁻¹					2360
G'/G'' @ taxa de cisalhamento 0,01 s ⁻¹					0,279
G'/G'' @ taxa de cisalhamento 0,1 s ⁻¹					0,41
Dados de 0,01/100 de razão de viscosidade					30,7
Resistência à fusão RHEOTENS (cN)					9,3
Velocidade RHEOTENS (mm)					135
Ponto de fusão DSC (°C) ASTM D-3418-03					128,83
Calor de fusão (J/g) ASTM D-3418-03					189,4
Ponto de cristalização DSC (°C) ASTM D-3418-03					117,05
Calor de cristalização (J/g) ASTM D-3418-03					188,2
Tempo de indução (min) ASTM D-3350-05					>90
Temperatura de indução (°C) ASTM D-3350-05					247,5

Tabela 3G. Amostras comparativas

Amostra nº	C024	C025	C453	C454	C510
%peso de hexeno por NMR ^{13}C ASTM D-5017-91					2,4
Ramificações/1000C na cadeia principal ASTM D- 5017-91					3,9
Fração HD ATREF (%)			59,2	59	76,2
Temperatura min. (°C)			86	86,2	86,1
Porção SBC			23,8	22	13,3
Temperatura min. de porção SBC (°C)			52	54	50
M_v de distribuição SBC			92376	90910	98920
Purga de ATREF (%)			23,3	19	10,5
M_v de purga			140531	109153	76650
Média de M_v global por ATREF			103596	94376	96582
Inclinação de viscosidade D_v ATREF/temperatura (região de 70-90°C)			0,0041	0,0011	-0,0023
Resultados de detector triplo					
GPC convencional					
M_n					26580
M_w					195000
M_z					829200
M_w/M_n					7,3
GPC absoluta					
M_n					27433
M_w					212800
$M_w(\text{abs})/M_n(\text{abs})$					7,8
$M_z(\text{BB})$					833100
$M_z(\text{abs})$					921700
$M_{z+1}(\text{BB})$					1490000
$M_z(\text{abs})/M_w$					4,3

Tabela 3H. Amostras comparativas

[270] Amo stra nº	[271] 024	[272] 025	[273] 453	[274] 454	[275] 510
[276] Pro priedades de placas	[277]	[278]	[279]	[280]	[281]
[282] PEN T (2,4 MPa) h	[284] 4463	[285] 5498 @2,6	[286] 4844 @2,6	[287] 8909 @2,6	[288] 8549
[283] AST M D-1473-01					
[289] G _c RCP @ 23°C de placa de PENT moída para amostras de 2 mm de espessura (kJ/m ²) modificado (2 mm) ASTM F-2231-02	[290] 65	[291] 22	[292] 25	[293] 14	[294] uptura incompleta nenhuma leitura disponível
[295] G _c RCP @ 23°C de placa de PENT moída para amostras de 3 mm de espessura (kJ/m ²) ASTM F-2231-02	[296]	[297]	[298]	[299]	[300] 14
[301] Mód ulo de flexão (psi) @ 0,5 in/min ASTM D-790- 03	[302] 48000	[303] 40000	[304] 51000	[305] 50000	[306] 36600
[307] SD	[308]	[309]	[310]	[311]	[312] 4,8
[313] Mód ulo de elasticidade (psi) 2% @ 0,5 in/min	[314] 00700	[315] 6700	[316] 00000	[317] 7000	[318] 4900

ASTM D-790-03					
[319] SD	[320]	[321]	[322]	[323]	[324] 515
[325] Módulo de elasticidade (psi) 1% @ 0,5 in/min ASTM D-790-03	[326] 20000	[327] 15000	[328] 20000	[329] 17000	[330] 12700
[331] SD	[332]	[333]	[334]	[335]	[336] 762
[337] Limite de resistência à tração (psi) ASTM D-638-03	[338] 740	[339] 680	[340] 214	[341] 335	[342] 071
[343] SD	[344]	[345]	[346]	[347]	[348] 41
[349] % de elongação ASTM D-638-03	[350] 20	[351] 75	[352] 30	[353] 10	[354] 10
[355] SD	[356]	[357]	[358]	[359]	[360] 7,4
[361] Limite convencional de elasticidade (psi) ASTM D-638-03	[362] 014	[363] 849	[364] 744	[365] 718	[366] 521
[367] SD	[368]	[369]	[370]	[371]	[372] 41
[373] Deformação por escoamento (%) ASTM D-638-03	[374] ,4	[375] ,4	[376] ,4	[377] ,1	[378] ,97
[379] SD	[380]	[381]	[382]	[383]	[384] ,4

Tabela 3I. Amostras comparativas

Amostra nº	C024	C025	C453	C454	C510
Propriedades de ruptura					
Intercepto de 10**5 a 23°C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	NA	NA	NA	NA	Teste de peneiração falhou @ 60°C
Intercepto de 10**5 a 60°C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Falhou	Falhou	Falhou	Falhou	Teste de peneiração falhou
Teste de validação a 90°C (tensão circunferente de 600 psi para >3800 h) PPI TR#3, seção F.4.2.1	NA	NA	NA	NA	NA

NA- Não aplicável

Tabela 4A. Amostras comparativas

Amostra nº	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Tipo	redução de 0017	redução de 0017	redução de 0017	redução de 0017	redução de 0017	redução de 0017
Condições de reação (1º reator)						
Temp., °C	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
Pressão parcial de C ₂ , psi	30,7	25,8	24,4	23,9	26,9	36,1
Razão molar de H ₂ /C ₂	0,026	0,050	0,053	0,037	0,062	0,043
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,092	0,047	0,076	0,042	0,040	0,025
Etileno, lb/h	21,9	21,3	22,8	21,7	22,3	21,7
Hexeno, lb/h	1,3	0,7	1,2	0,6	0,6	0,5
Hidrogênio, mlb/h	5,1					
Isopentano, lb/h	–	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Nitrogênio, lb/h	6,0					
% mol de etileno	9,8					
% mol de hexeno	0,9					
%mol de H	0,3					
%mol de isopentano	7,3					
%mol de nitrogênio	82,1					
Catalisador cm ³ /h	2,2					
Taxa de produção de E.B. lb/h	25,0	26,0	26,9	26,1	25,9	26,0
Peso de leito, lb	70,2					
FDB, lb/pé ³	22,5					
Volume de leito, pé ³	9,64					
Tempo de perm., h	2,8	2,9	2,8	2,9	2,9	2,8

STY, lb/h/pé ³	2,6	1,8	2,7	2,4	2,4	2,4
SGV, pé/s	2,6					

Tabela 4B. Amostras comparativas

Amostra nº	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Propriedades de resina (1º reator)						
Índice de fluxo, I ₂₁ , dg/min	0,54	0,5	0,61	0,3	0,60	0,27
Índice de fluxo, I ₂ , dg/min	–	–	–	–	–	–
Densidade, g/cm ³	0,9212	0,9221	0,9248	0,9284	0,9306	0,9300
MFR	–	–	–	–	–	–
Titânio, ppmw	1,9	3,8	3,3	4,5	3,8	4,2
Alumínio, ppmw	89,0	110,0	80,7	113,4	113,4	97,8
Al/Ti	85,2	51,6	44,5	45,2	53,9	41,3
Densidade aparente, lb/pé ³	17,0	20,4	20,8	21,4	22,2	24,8
APS, polegada	0,033	0,028	0,027	0,028	0,027	0,025
Análise por GPC Convencional	1,1	1,1	1,4	1,1	1,3	0,9
M _n	65900,0					
M _w	259000,0					
M _w /M _n	3,93					
M _z	659000,0					
Absoluta						
M _n	77600,0					
M _w	293000,0					
M _z	771000,0					
M _z /M _w	2,63					
g'	1,03					
Fração ponderal <1.000.000	0,962					

Tabela 4C. Amostras comparativas

Amostra nº	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Condições de reação (2º reator)						
Temperatura, °C	95,0	94,9	94,9	95,3	99,9	94,9
Pressão, psig	397,3	392,6	392,6	392,5	392,8	393,0
Pressão parcial de C ₂ , psi	102,9	63,0	68,8	65,5	61,6	76,9
Razão molar de H ₂ /C ₂	0,6	1,3	1,3	1,3	1,8	1,3
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,02	0,07	0,03	0,08	0,08	0,08
Etileno, lb/h	30,3	16,4	20,8	19,9	18,2	21,3
Hexeno, lb/h	0,5	1,2	0,8	1,5	1,5	1,6
Isopentano, lb/h	-					
Nitrogênio, lb/h	22,1					
% mol de etileno	24,9					
% mol de hexeno	0,6					
%mol de hidrogênio	15,1					
%mol de isopentano	1,0					
%mol de nitrogênio	57,4					
Taxa de produção de E.B. lb/h	16,6	15,6	16,9	18,0	15,7	19,0
Peso de leite, lb	107,3	91,1	89,1	91,0	90,3	89,4
Densidade de leite fluidizado, lb/pé ³	11,0					
Volume de leite, pé ³	11,0					
Tempo de permanência, h	2,58	2,2	2,0	2,1	2,2	2,0
STY, lb/h/pé ³	3,8	2,7	3,9	3,7	3,5	3,8
SGV, pé/s	1,6					

Tabela 4D. Amostras comparativas

Amostra nº	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Propriedades de resina (mistura)						
Índice de fluxo, I_{21} (G), dg/min	9,9	8,9	10,0	8,1	9,8	8,0
Índice de fluxo, I_2 (G), dg/min	0,15	0,12	0,14	0,09	0,13	0,10
Dens., g/cm ³ (G)	0,9395	0,9407	0,9407	0,9401	0,9408	0,9408
MFR (MI ₂₁ /MI ₂) (G)	65,0	71,5	70,7	90,6	75,5	83,0
Titânio, ppmw (G)	1,0	2,2	2,0	2,4	2,3	2,3
Alumínio, ppmw (G)	60,0	71,2	56,7	66,6	69,6	49,0
Al/Ti (G)	106,0	58,1	49,9	49,8	53,6	37,4
Densidade aparente, lb/pé ³ (G)	20,0	23,6	23,7	24,2	24,3	27,2
APS, polegada (G)	0,031	0,027	0,026	0,0	0,026	0,027
Finos, %peso menor que 120 mesh (g)	2,3	3,0	2,8	2,6	1,9	1,0
% de fissura por balanço energético (G)	60,1	62,5	61,4	59,2	62,2	57,7
% de fissura calculada (G)	49,8	57,3	57,7	53,7	60,6	52,9

[% de fissura (calculada) = (peso de HMW/peso soma (HMW+LMW)) x 100]

Tabela 4E. Exemplos comparativos

Amostra nº	C512	C586	C587	C588	C589	C590
MI ₂ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,15	0,12	0,14	0,08	0,13	0,1
MI ₅ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,59	0,47	0,53	0,34	0,47	0,38
MI ₁₀ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	1,97	1,6	1,8	1,3	1,7	1,4
MI ₂ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	10,21	8,6	9,4	7,6	9,5	8,1
MFR (I ₂₁ /I ₂) (P) ASTM D-1238-04	68,4	71,7	67,1	95,0	73,1	81,0
MFR (I ₂₁ /I ₅) (P) ASTM D-1238-04	17,2	18,3	17,7	22,4	20,2	21,3
MFR (I ₁₀ /I ₂) (P) ASTM D-1238-04	13,2	13,3	12,9	16,3	13,1	14,0
Densidade (g/cm ³) (P) ASTM D-1238-04	0,9451	0,9413	0,9408	0,9407	0,9412	0,9419
Estrutura de IR (P)						
Trans/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	0,009	0,012	0,008	0,01	0	0,01
Vinilas/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	0,23	0,148	0,135	0,167	0,14	0,148
Metilas/1000 carbonos (P) ASTM D2238-1999	4,1	3,2	3,17	3,99	4,2	3,72
Análise de aditivos						
IRGANOX 1010, ppm	1458	1392	1278	1645	1246	1359
IRGAFOS 168, ppm total	1573	1365	1310	1662	1216	1393
IRGAFOS 168, ppm ativo	1276	1153	1129	1472	1019	1215
IRGAFOS 168, ppm inativo	297	212	181	190	197	178
% ativo em I-168	81,1	0,84	0,86	0,89	0,84	0,87

Tabela 4F. Exemplos comparativos

Amostra nº	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Viscosidade RMS-100 MPa em taxa de cisalhamento $0,01 \text{ s}^{-1}$	90795	1,10E+05	9,80E+04	1,60E+05	1,10E+05	1,30E+05
Viscosidade RMS-800 MPa em taxa de cisalhamento 100 s^{-1}	2370	2460	2460	2550	2410	2560
G'/G'' @ taxa de cisalhamento $0,01 \text{ s}^{-1}$	0,305	0,33	0,29	0,37	0,32	0,33
G'/G'' @ taxa de cisalhamento $0,1 \text{ s}^{-1}$	0,451	0,47	0,43	0,54	0,46	0,48
Dados de 0,01/100 de razão de viscosidade	38,3	44,7	39,8	62,7	45,6	50,8
Resistência à fusão RHEOTENS (cN)	10,5					
Velocidade RHEOTENS (mm)	145					
Ponto de fusão DSC (°C) ASTM D-3418-03	128,67	128,31	128,05	128,88	128,89	129,01
Calor de fusão (J/g) ASTM D-3418-03	189,3	181,5	179	179,4	181	179,6
Ponto de cristalização DSC (°C) ASTM D-3418-03	117,04	116,09	116,03 e 76,38	115,65	115,56	116,11
Calor de cristalização (J/g) ASTM D-3418-03	188,4	176,1	178,9	178,7	176,7	177,6
Tempo de indução (min) ASTM D-3350-05	60,07	32,29	40,73	54,74	34,53	55,94
Temperatura de indução (°C) ASTM D-3350-05	237,9	235,25	242,28	244,83	237,65	244,61

Tabela 4G. Exemplos comparativos

Amostra nº	C512	C586	C587	C588	C589	C590
%peso de hexeno por NMR ¹³ C ASTM D-5017-91	2,5	2,8	3	2,9	3,1	3
Ramificações/100 OC na cadeia principal ASTM D-5017-91	4,2					
Fração HD ATREF (%)	73,8	68,8	72,8	68,2	66,1	71,5
Temperatura min. (°C)	86,1	86	86,1	86	86	86,1
Porção SBC	14,3	16,2	13,8	18	19,6	16,9
Temperatura min. de porção SBC (°C)	50	50	55	37	45	45
M _v de distribuição SBC	78786					
Purga de ATREF (%)	11,9	15	13,4	13,8	14,3	11,6
M _v de purga	52026	110086	106484	116470	102464	92141
Média de M _v global por ATREF	75602	117608	106552	125155	116623	115821
Inclinação de viscosidade Dv ATREF/temperatura (região de 70-90°C)	0,0024	0,021	0,0028	0,019	0,069	0,069
Resultados de detector triplo GPC convencional						
M _n	27620	15950	20120	16670	11740	13120
M _w	199810	196180	201500	209430	198450	207000
M _z	816600	835700	876700	878600	869700	886800
M _w /M _n	7,2	12,3	10,0	12,6	16,9	15,8
GPC absoluta						
M _n	26385	18821	23840	20437	14325	15633
M _w	210240	226160	227130	243880	244730	219720
M _w (abs)/M _n (abs)	8,0	12,0	9,5	11,9	17,1	14,1
M _z (BB)	861700	914200	912500	991700	926800	945000
M _z (abs)	924800	1075400	1070100	1134800	1172500	987500
M _z +1(BB)	1539000	1764000	1808700	1850200	1725700	1799900
M _z (abs)/M _w	4,4	4,76	4,71	4,65	4,79	4,49
M _z (abs)/M _w (GPC)		1,15	1,13	1,16	1,23	1,06

Tabela 4H. Amostras comparativas

Amostra nº	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Propriedades de placas						
PENT (2,4 MPa) h ASTM D-1473-01	>8279	>19442 (des- cont.)	>19685 (des- cont.)	>19594 (des- cont.)	7923	2095
G _c RCP @ 23°C de placa de PENT moída para amostras de 2 mm de espessura (kJ/m ²) modificado (2 mm) ASTM F-2231- 02	ruptura incompleta nenhuma leitura disponível	134	155	118	57	121
G _c RCP @ 23°C de placa de PENT moída para amostras de 3 mm de espessura (kJ/m ²) ASTM F-2231- 02	176					
Módulo de flexão (psi) @ 0,5 in/min ASTM D-790-03	135800	137000	135000	131000	138000	136000
SD	5944					
Módulo de elasticidade (psi) 2% @ 0,5 in/min ASTM D-790-03	96200	97400	100000	92500	97600	97500
SD	2550					
Módulo de	114200	117000	119000	111000	117000	118000

elasticidade (psi) 1% @ 0,5 in/min ASTM D-790-03						
SD	3670					
Limite de resistência à tração (psi) ASTM D-638-03	5088	5320	5370	5250	5190	5060
SD	412					
% de elongação ASTM D-638-03	710	880	780	870	961	960
SD	14					
Limite convencional de elasticidade (psi) ASTM D-638-03	2483	2900	2790	2750	2940	3030
SD	77					

Tabela 4I. Exemplos comparativos

Amostra nº	C512	C586	C587	C588	C589	C590
Propriedades de ruptura						
Intercepto de 10**5 a 23°C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Teste de peneiração falhou @ 60°C	NA	NA	NA	NA	NA
Intercepto de 10**5 a 60°C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Teste de peneiração falhou	Falhou	Falhou	Falhou	Falhou	Falhou
Teste de validação a 90°C (tensão circunferente de 600 psi para >3800 h) PPI TR#3, seção F.4.2.1	NA	NA	NA	NA	NA	NA

NA= Não aplicável

Tabela 5A. Amostras comparativas

Amostra nº	C591	C592	C636	C916	C918
Tipo	redução de 0017	redução de 0017	pré-cursor	pre-cursor	Pre-cursor
Temperatura, °C	80	80	80	80	80
Pressão parcial de C ₂ , psi	31,9	29,1	28	32,0	33,4
Razão molar de H ₂ /C ₂	0,061	0,043	0,0293 0	0,037	0,037
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,038	0,067	0,0617	0,084	0,084
Etileno, lb/h	21,7	22,7		26,7	27,1
Hexeno, lb/h	0,6	1,2		1,3	1,3
Hidrogênio, mlb/h				2,5	2,2
Isopentano lb/h	3,0	3,0		–	–
Nitrogênio, lb/h				4,4	4,2
% mol de etileno				10,2	10,6
% mol de hexeno				0,9	0,9
%mol de hidrogênio				0,4	0,4
%mol de isopentano				8,0	8,0
%mol de nitrogênio				80,2	80,0
Catalisador cm ³ /h			2,7	4,4	13,4
Taxa de produção de E.B. lb/h	26,0	27,3	24,0	34,8	35,1
Peso de leite, lb			98,4	68,3	68,5
FDB, lb/pé ³			12,0	13,2	12,8
Volume de leite, pé ³			8,2	8,64	10,64
Tempo de permanência, h	2,8	2,7	4,10	2,0	1,9
STY, lb/h/pé ³	2,4	2,8	2,9	4,0	3,3
SGV, pé/s				1,6	10,6

Tabela 5B. Amostras comparativas

Amostra nº	C591	C592	C636	C916	C918
Propriedades de resina (1º reator)					
Índice de fluxo, I_{21} , dg/min	0,57	0,50	0,4	0,65	0,66
Índice de fusão, I_2 , dg/min	-	-	-	-	-
Densidade, g/cm ³	0,9291	0,9244	0,9261	0,9238	0,9238
MFR	-	-	-	-	-
Titânio, ppmw	4,0	4,1	3,10	2,1	1,9
Alumínio, ppmw	90,9	103,7	107,7	63,9	61,5
Al/Ti	40,4	45,5	62,4	53,9	56,4
Densidade aparente, lb/pé ³	23,3	21,5	17,7	15,9	15,9
APS, polegada (G)	0,026	0,025	0,345	0,036	0,037
Finos, %peso menor que 120 mesh (g)	1,2	1,1	1,9	1,6	1,3

Tabela 5C. Amostras comparativas

Amostra nº	C591	C592	C636	C916	C918
Condições de reação (2º reator)					
Temperatura, °C	94,9	94,9	99,9	94,9	94,9
Pressão, psig	392,6	392,6	380	388,0	386,8
Pressão parcial de C ₂ , psi	64,8	70,4	75,3	84,8	91,0
Razão molar de H ₂ /C ₂	1,3	1,3	1,74800	1,3	0,8
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,07	0,03	0,0486	0,035	0,035
Etileno, lb/h	17,8	19,8		25,2	30,3
Hexeno, lb/h	1,3	0,7		0,8	0,9
Isopentano, lb/h				0,6	0,0
Nitrogênio, lb/h				13,6	16,7
% mol de etileno				21,0	22,6
% mol de hexeno				0,7	0,8
%mol de hidrogênio				27,3	19,2
%mol de isopentano				0,	0,2
%mol de nitrogênio				49,3	55,8
Taxa de produção de E.B. lb/h	16,1	17,5	19,5	16,1	18,6
Peso de leite, lb	90,1	89,5	152,3	97,9	98,0
Densidade de leite fluidizado, lb/pé ³			11,2	14,1	13,7
Volume de leite, pé ³			13,6	10,0	12,0
Tempo de permanência, h	2,1	2,0	3,5	1,92	1,82
STY, lb/h/pé ³	3,5	4,0	1,4	5,1	4,5
SGV, pé/s				1,8	1,7

Tabela 5D. Amostras comparativas

Amostra nº	C591	C592	C636	C916	C918
Propriedades de resina (mistura)					
Índice de fluxo, I ₂₁ (G), dg/min	9,0	8,5	8,9	9,9	9,7
Índice de fluxo, I ₂ (G), dg/min	0,15	0,1	0,38 (MI ₅)	0,13	0,14
Densidade, g/cm ³ (G)	0,9400	0,9403	0,9407	0,9399	0,9396
MFR (MI ₂₁ /MI ₂) (G)	61,1	69,4	23,4 (MI ₂₁ /MI ₅)	73,9	67,6
Titânio, ppmw (G)	2,4	2,5	1,88	1,3	1,1
Alumínio, ppmw (G)	57,9	56,0	74,9	58,1	46,5
Al/Ti (G)	43,2	39,9	71,2	80,5	75,5
Densidade aparente, lb/pé ³ (G)	26,3	24,6	20,4	19,6	18,7
APS, polegada (G)	0,026	0,025	0,0302	0,033	0,034
Finos, %peso menor que 120 mesh (g)	2,0	1,7	3,7	2,3	1,9
% de fissura por balanço energético (G)	61,7	60,9		68,4	65,4
% de fissura calculada (G)	58,5	57,8	57,7	58,6	55,4

[% de fissura (calculada) = (peso de HMW/peso soma (HMW+LMW)) x 100]

Tabela 5E. Amostras comparativas

Amostra nº	C591	C592	C636	C916	C918
MI ₂ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,14	0,13	0,0977	0,13	0,16
MI ₅ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,53	0,45	0,382	0,48	0,60
MI ₁₀ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	1,8	1,6	1,51	1,71	2,13
MI ₂ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	9,4	8,2	9,45	9,14	10,59
MFR (I ₂₁ /I ₂) (P) ASTM D-1238-04	67,1	63,1	96,7	71,0	65,1
MFR (I ₂₁ /I ₅) (P) ASTM D-1238-04	17,7	18,2	24,7	18,9	17,7
MFR (I ₁₀ /I ₂) (P) ASTM D-1238-04	12,9	12,3	15,5	13,3	13,1
Densidade (g/cm ³) (P) ASTM D-1238-04	0,9403	0,9403	0,9425	0,9456	0,9446
Estrutura de IR (P)					
Trans/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	0	0	0,023	0,001	0,005
Vinilas/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	0,135	0,126	0,219	0,17	0,2
Metilas/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	3,61	3,12	3,89	4,4	4
Análise de aditivos					
IRGANOX 1010, ppm	1324	1233	1824	1421	1462
IRGAFOS 168, ppm total	1316	1365	2199	953	968
IRGAFOS 168, ppm ativo	1080	1119	1994	533	654
IRGAFOS 168, ppm inativo	236	246	205	1486	1622
% ativo em I-168	0,82	0,82	90,68	64,1	59,7

Tabela 5F. Amostras comparativas

Amostra nº	C591	C592	C636	C916	C918
Viscosidade RMS-100 MPa em taxa de cisalhamento 100 s ⁻¹	9,00E +05	1,10E +06		1070000	866000
Viscosidade RMS-800 MPa em taxa de cisalhamento 100 s ⁻¹	25200	26100		24252	24463
G'/G'' @ taxa de cisalhamento 0,01 s ⁻¹	0,29	0,32		0,337	0,284
G'/G'' @ taxa de cisalhamento 0,1 s ⁻¹	0,42	0,45		0,467	0,421
Dados de 0,01/100 de razão de viscosidade	35,7	42,1		44,1	35,4
Resistência à fusão RHEOTENS (cN)			13	11	10
Velocidade RHEOTENS (mm)				145	149
Ponto de fusão DSC (°C) ASTM D-3418-03	128,85	129,6	127,47	128,26	128,37
Calor de fusão (J/g) ASTM D-3418-03	180,2	173,6	190,8	184,7	180,6
Ponto de cristalização DSC (°C) ASTM D-3418-03	115,45	115,45	116,41	116,05	116,1
Calor de cristalização (J/g) ASTM D-3418-03	179,5	172,4	188,6	178	175,9
Tempo de indução (min) ASTM D-3350-05	43,62	39,9			
Temperatura de indução (°C) ASTM D-3350-05	237,86	245,58			
%peso de hexeno por NMR ¹³ C ASTM D-5017-91	3,1	2,8	2,4	3,1	2,7

Tabela 5G. Amostras comparativas

Amostra nº	C591	C592	C636	C916	C918
Fração HD ATREF (%)	74,7	77	73	69,2	68,3
Temperatura min. (°C)	86,1	86,3	86,1	87,1	86,1
Porção SBC	14,6	12,3	14,6	17	14
Temperatura min. de porção SBC (°C)	50	56	56	55	60
M _v de distribuição SBC	92496	91775	112183	109150	119540
Purga de ATREF (%)	10,7	10,7	12,4	13,8	17,7
M _v de purga	73084	86842	97678	84706	112700
Média de M _v global por ATREF	90419	91247	110384	105777	118329
Inclinação de viscosidade Dv ATREF/temperatura (região de 70-90°C)	0,054	0,018	0,041	-0,0032	0,021
Resultados de detector triplo					
GPC convencional					
M _n	16690	19640	10890	17770	21120
M _w	194430	200670		161720	162700
M _z	808700	880800		707900	680800
M _w /M _n	11,6	10,2		9,1	7,7
GPC absoluta					
M _n	20881	23343		17309	19200
M _w	215820	209010	241400	157960	168500
M _w (abs)/M _n (abs)	10,3	9,0	22,2	9,1	8,8
M _z (BB)	845200,0	805000,0	1290000	590100	645500
M _z (abs)	965500	896400		620400	732400
M _z +1(BB)	1647200,0	1536400,0	2504000,0	1114200	1196200
M _z (abs)/M _w	4,47	4,29	5,3	3,9	4,3
M _w (abs)/M _w (GPC)	1,11	1,04			

Tabela 5H. Amostras comparativas

Amostra nº	C591	C592	C636	C916	C918
Propriedades de placas					
PENT (2,4 MPa) h ASTM D-1473-01	18047	>19320 (dis- cont.)	1687	12880 (dis- cont.)	>13.181 em teste
G _c RCP @ 23°C de placa de PENT moída para amostras de 2 mm de espessura (kJ/m ²) modificado (2 mm)ASTM F-2231-02	127	175	176,1	194,5	175,7
G _c RCP @ 23°C de placa de PENT moída para amostras de 3 mm de espessura (kJ/m ²) ASTM F-2231-02					
Módulo de flexão (psi) @ 0,5 in/min ASTM D- 790-03	134000	135000	144400	151000	148770
SD				8666	5640
Módulo de elasticidade (psi) 2% @ 0,5 in/min ASTM D-790-03	95000	100000		102000	100075
SD				920	1675
Módulo de elasticidade (psi) 1% @ 0,5 in/min ASTM D-790-03	114000	120000		122300	120000
SD				1473	281
Límite de resistência à tração (psi) ASTM D- 638-03	5320	5470	4764	5074	5554
SD				444	300
% de elongação ASTM D- 638-03	880	730	752	740	630
SD				55	118
Límite convencional de elasticidade (psi) ASTM D-638-03	2440	2860	2700	2448	2572
SD				65	163
Deformação por escoamento (%)ASTM D- 638-03	15,7?	11?	5,9	4	5,6
SD				0,25	3,6

[385] Tabela 5I. Amostras comparativas

Amostra nº	C591	C592	C636	C916	C918
Propriedades de ruptura					
Intercepto de 10**5 a 23°C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	NA	NA	NA	NA	1328
Intercepto de 10**5 a 60°C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Falhou	Falhou	~940	Falhou	952
Horas de teste a 60gc					7388
Teste de validação a 90°C (tensão circunferente de 600 psi para >3800 h) PPI TR#3, seção F.4.2.1	NA	NA		NA	

NA= Não aplicável

Tabela 6A. Amostras comparativas

Amostra nº	C919	C920	C921	C923	C924
Tipo	pre- cursor	pre- cursor	pre- cursor	pre- cursor	redução de 0017
Temperatura, °C	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
Pressão parcial de C ₂ , psi	30,8	36,8	33,5	26,5	38,8
Razão molar de H ₂ /C ₂	0,012	0,034	0,028	0,034	0,027
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,115	0,124	0,112	0,099	0,114
Etileno, lb/h	27,5	26,8	27,5	26,9	27,0
Hexeno, lb/h	1,8	2,1	1,8	1,5	1,9
Hidrogênio, mlb/h	2,7	7,1	5,4	5,2	5,4
Isopentano lb/h	-	-	-	-	-
Nitrogênio, lb/h	4,6	4,3	4,4	4,1	3,8
% mol de etileno	9,8	11,8	10,7	8,5	12,4
% mol de hexeno	1,1	1,4	1,2	0,8	1,4
%mol de H	0,1	0,4	0,3	0,3	0,3
%mol de isopentano	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
%mol de N	79,7	78,5	79,2	82,3	78,2
Catalisador cm ³ /h	14,4	14,4	14,4	14,4	15,4
Taxa de produção de E.B. lb/h	34,7	34,8	34,8	35,0	35,1
Peso de leite, lb	68,7	68,5	68,5	68,5	68,3
FDB, lb/pé ³	12,3	12,3	12,3	12,7	11,7
Vol.de leite, pé ³	11,64	11,64	11,64	11,64	12,64
Tempo de	2,0	2,0	2,0	2,0	1,9

permanência, h					
STY, lb/h/pé ³	3,0	3,0	3,0	3,0	2,8
SGV, pé/s	11,6	11,6	11,6	11,6	12,6

Tabela 6B. Amostras comparativas

Amostra nº	C919	C920	C921	C923	C924
Propriedades de resina (1º reator)					
Índice de fluxo, I ₂₁ , dg/min	0,26	0,87	0,66	0,56	0,71
Índice de fusão, I ₂ , dg/min	–	–	–	–	–
Densidade, g/cm ³	0,9179	0,9183	0,9194	0,9206	0,9205
MFR	–	–	–	–	–
Titânio, ppmw	1,7	1,8	1,8	2,3	1,6
Alumínio, ppmw	60,6	65,0	71,7	65,5	71,6
Al/Ti	32,3	63,4	71,9	50,1	81,0
Densidade aparente, lb/pé ³	16,1	15,8	15,3	16,4	15,4
APS, polegada (G)	0,041	0,041	0,039	0,038	0,041
Finos, %peso menor que 120 mesh (g)	1,5	1,0	1,2	0,9	0,4

Tabela 6C. Amostras comparativas

Amostra nº	C919	C920	C921	C923	C924
Condições de reação (2º reator)					
Temperatura, °C	94,9	94,9	95,0	94,9	95,0
Pressão, psig	387,7	386,6	386,7	342,6	342,7
Pressão parcial de C ₂ , psi	123,6	100,1	113,4	70,1	127,1
Razão molar de H ₂ /C ₂	0,8	0,5	0,5	1,3	0,5
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,013	0,011	0,011	0,01	0,01
Etileno, lb/h	37,8	33,5	37,7	27,5	36,7
Hexeno, lb/h	0,5	0,4	0,4	0,3	0,4
Isopentano, lb/h	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
Nitrogênio, lb/h	13,5	17,6	17,4	21,2	13,1
% mol de etileno	30,7	24,9	28,2	19,6	35,6
% mol de hexeno	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4
%mol de hidrogênio	26,0	12,4	14,1	25,5	17,7
%mol de isopentano	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3
%mol de nitrogênio	41,8	61,5	56,1	53,8	45,6
Taxa de produção de E.B. lb/h	22,9	20,7	25,1	16,6	24,1
Peso de leito, lb	98,6	98,6	99,6	98,0	98,4
Densidade de leito fluidizado, lb/pé ³	13,8	12,7	13,0	14,6	14,0
Volume de leito, pé ³	13,0	13,0	13,0	13,0	14,0
Tempo de permanência, h	1,71	1,78	1,66	1,90	1,66
STY, lb/h/pé ³	4,4	4,3	4,6	4,0	4,2
SGV, pé/s	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6

Tabela 6D. Amostras comparativas

Amostra nº	C919	C920	C921	C923	C924
Propriedades de resina (mistura)					
Índice de fluxo, I_{21} (G), dg/min	8,6	8,6	9,2	7,5	9,0
Índice de fluxo, I_2 (G), dg/min	0,09	0,17	0,17	0,11	0,17
Densidade, g/cm ³ (G)	0,9405	0,9371	0,9397	0,9392	0,9396
MFR (MI_{21}/MI_2) (G)	100,6	49,6	54,3	70,2	54,4
Titânio, ppmw (G)	1,0	1,1	0,9	1,6	0,9
Alumínio, ppmw (G)	41,8	50,6	41,4	54,6	46,3
Al/Ti (G)	77,1	80,3	85,3	62,4	91,9
Densidade aparente, lb/pé ³ (G)	18,7	17,9	17,9	19,5	18,9
APS, polegada (G)	0,036	0,038	0,038	0,033	0,039
Finos, %peso menor que 120 mesh (g)	1,8	1,2	1,5	1,8	0,6
% de fissura por balanço energético (G)	60,3	62,6	58,1	67,8	59,3
% de fissura calculada (G)	47,9	54,8	50,5	60,5	51,6
MI_2 g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,10	0,19	0,19	0,10	0,17
MI_5 g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,42	0,67	0,71	0,46	0,66
MI_{10} g/10 min (P) ASTM D-1238-04	1,68	2,16	2,36	1,53	2,20
MI_2 g/10 min (P) ASTM D-1238-04	9,14	9,84	11,06	8,13	10,58
MFR (I_{21}/I_2) (P) ASTM D-1238-04	90,7	51,0	58,3	81,1	61,6
MFR (I_{21}/I_5) (P) ASTM D-1238-04	21,6	14,7	15,6	17,7	16,1
MFR (I_{10}/I_2) (P) ASTM D-1238-04	16,6	11,2	12,4	15,2	12,8

[% de fissura (calculada) = (peso de HMW/peso soma (HMW+LMW)) x 100]

Tabela 6E. Amostras comparativas

Amostra nº	C919	C920	C921	C923	C924
Densidade (g/cm ³) (P) ASTM D-1238-04	0,9457	0,9424	0,9455	0,9451	0,9447
Estrutura de IR (P)					
Trans/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	0,034	0,062	0,04	0,02	0,036
Vinilas/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	0,2	0,16	0,18	0,17	0,18
Metilas/1000 carbonos (P) ASTM D6248-2004	4,4	1,5	4	4,7	4,2
Análise de aditivos					
IRGANOX 1010, ppm	1500	1494	1486	1452	1642
IRGAFOS 168, ppm total	918	760	733	823	836
IRGAFOS 168, ppm ativo	694	907	923	826	1049
IRGAFOS 168, ppm inativo	1612	1667	1656	1649	1885
% ativo em I-168	56,9	45,6	44,3	49,9	44,4
Viscosidade RMS-100 MPa em taxa de cisalhamento 100 s ⁻¹	150000	74500	75400	132000	92700
Viscosidade RMS-800 MPa em taxa de cisalhamento 100 s ⁻¹	2379	2616	2467	2649	2545
G'/G'' @ taxa de cisalhamento 0,01 s ⁻¹	0,327	0,295	0,308	0,397	0,384
G'/G'' @ taxa de cisalhamento 0,1 s ⁻¹	0,563	0,404	0,422	0,511	0,48
Dados de 0,01/100 de razão de viscosidade	63,1	28,5	30,6	49,8	36,4
Resistência à fusão RHEOTENS (cN)	12,5	9,5	9,5	12,5	10
Velocidade RHEOTENS (mm)	130	150	160	130	125

Tabela 6F. Amostras comparativas

Amostra nº	C919	C920	C921	C923	C924
Ponto de fusão DSC (°C) ASTM D-3418-03	129,3	129,22	129,82	128,79	129,28
Calor de fusão (J/g) ASTM D-3418-03	187,2	174,9	177,5	180,3	180,8
Ponto de cristalização DSC (°C) ASTM D-3418-03	116,75	116,23	116,49	116,32	117,53
Calor de cristalização (J/g) ASTM D-3418-03	175,6	169,8	170,9	175,5	180
Tempo de indução (min) ASTM D-3350-05					
Temperatura de indução (°C) ASTM D-3350-05					
%peso de hexeno por NMR ¹³ C ASTM D-5017-91	2,8	3,6	2,8	3	
Fração HD ATREF (%)	72,2	67,6	74,5	72,1	72,3
Temperatura min. (°C)	87	87,4	86,6	86	86
Porção SBC	13,9	17,6	12,8	15,2	13,2
Temperatura min. de porção SBC (°C)	55	35	55	48	55
M _v de distribuição SBC	118808	117914	104429	100613	76229
Purga de ATREF (%)	13,9	14,8	12,7	12,7	14,5
M _v de purga	99009	104622	85525	79988	63014
Média de M _v global por ATREF	116056	115947	102028	97994	74313
Inclinação de viscosidade Dv ATREF/temperatura (região de 70-90°C)	-0,0027	0,0063	0,00031	- 0,00078	- 0,0011

Tabela 6G. Amostras comparativas

Amostra nº	C919	C920	C921	C923	C924
Resultados de detector triplo					
GPC convencional					
M_n	21660	29250	28640	22120	31000
M_w	196560	133280	170000	200480	186380
M_z	885000	453400	679700	827900	776200
M_w/M_n	9,1	4,6	5,9	9,1	6,0
GPC absoluta					
M_n	20500	29900	29900	21640	30733
M_w	199290	163170	191960	200750	194260
$M_w(\text{abs})/M_n(\text{abs})$	9,7	5,5	6,4	9,3	6,3
$M_z(\text{BB})$	829000	558100	704000	790200	759200
$M_z(\text{abs})$	811200	927600	867100	785600	865000
$M_{z+1}(\text{BB})$	1540300	1108400	1356800	1467100	1440300
$M_z(\text{abs})/M_w$	4,1	5,7	4,5	3,9	4,5

Tabela 6H. Amostras comparativas

Amostra nº	C919	C920	C921	C923	C924
Propriedades de placas					
PENT (2,4 MPa) h ASTM D-1473-01	>13513 em teste	>13478 em teste	>13274 em teste	12768 Descon- tínuo	12314 Descon- tínuo
G _c RCP @ 23°C de placa de PENT moída para amostras de 2 mm de espessura (kJ/m ²) modificado (2 mm)ASTM F-2231-02	204,9	193,4	206	193,4	204,9
G _c RCP @ 23°C de placa de PENT moída para amostras de 3 mm de espessura (kJ/m ²) ASTM F-2231-02					
Módulo de flexão (psi) @ 0,5 in/min ASTM D- 790-03	153800	141250	151000	144000	139300
SD	3650	2920	8520	6580	8540
Módulo de elasticidade (psi) 2% @ 0,5 in/min ASTM D-790-03	101600	93150	101700	98000	95400
SD	1718	1400	1907	2626	2685
Módulo de elasticidade (psi) 1% @ 0,5 in/min ASTM D-790-03	122200	112300	122000	117500	114300
SD	2093	1310	2660	3978	4062
Límite de resistência à tração (psi) ASTM D- 638-03	5376	5310	5040	4980	5080
SD	134	150	412	140	395
% de elongação ASTM D- 638-03	620	682	725	590	695
SD	54	37	35	80	50
Límite convencional de elasticidade (psi) ASTM D-638-03	2628	2330	2525	2438	2544
SD	115	48	59	27	52
Deformação por escoamento (%)ASTM D- 638-03	6,4	4,6	4,56	4,7	4,72
SD	5,3	0,09	0,23	0,17	0,38

Tabela 6I. Amostras comparativas

Amostra nº	C919	C920	C921	C923	C924
Propriedades de ruptura					
Intercepto de 10**5 a 23°C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	NA	NA	NA	NA	NA
Intercepto de 10**5 a 60°C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	Falhou	Falhou	Falhou	Falhou	Falhou
Teste de validação a 90°C (tensão circunferente de 600 psi para >3800 h) PPI TR#3, seção F.4.2.1	NA	NA	NA	NA	NA

NA= Não aplicável

Tabela 7A. Amostras competitivas

Amostra nº	COM049	COM769
Tipo	SOLVAY- FORTIFLEX	CHEVRON PHILLIPS
Info	K-38-20- 160	TR-418Q
MI ₂ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	0,22	0,14
MI ₅ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	1,05	0,76
MI ₁₀ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	3,85	3,26
MI ₂ g/10 min (P) ASTM D-1238-04	19,9	15,4
MFR (I ₂₁ /I ₂) (P) ASTM D-1238-04	90,5	110
MFR (I ₂₁ /I ₅) (P) ASTM D-1238-04	19,0	20,3
MFR (I ₁₀ /I ₂) (P) ASTM D-1238-04	17,5	23,3
Densidade (g/cm ³) (P) ASTM D-792-00	0,9422	0,9398
Análise de aditivos		
IRGANOX 1010, ppm		1312
IRGAFOS 168, ppm total		700
IRGAFOS 168, ppm ativo		660
IRGAFOS 168, ppm inativo		40
% ativo em I-168		0,94
Viscosidade RMS-100 MPa em taxa de cisalhamento 0,01 s ⁻¹	91500	116000
Viscosidade RMS-800 MPa em taxa de cisalhamento 100 s ⁻¹		1870
G'/G'' @ taxa de cisalhamento 0,01 s ⁻¹		0,63
G'/G'' @ taxa de cisalhamento 0,1 s ⁻¹		0,68
Dados de 0,01/100 de razão de viscosidade		62
Resistência à fusão RHEOTENS (cN)	13	

Tabela 7B. Amostras competitivas (continuação)

Amostra nº	COM049	COM769
Ponto de fusão DSC (°C) ASTM D-3418-03	126,63	
Calor de fusão (J/g) ASTM D-3418-03	181,5	
Ponto de cristalização DSC (°C) ASTM D-3418-03	114,57	
Calor de cristalização (J/g) ASTM D-3418-03	164,6	
Tempo de indução (min) ASTM D-3350-05		
Temperatura de indução (°C) ASTM D-3350-05		
%peso de hexeno por NMR ¹³ C ASTM D-5017-91	3,2	3,7
Fração HD ATREF (%)	70,5	68,8
Temperatura min. (°C)	86	87
Porção SBC	22,1	19
Temperatura min. de porção SBC (°C)	55	62
M _v de distribuição SBC	98970	130026
Purga de ATREF (%)	7,4	12,2
M _v de purga	71715	93577
Média de M _v global por ATREF	96953	125579
Inclinação de viscosidade Dv ATREF/temperatura (região de 70-90°C)	0,04	0,018
Resultados de detector triplo		
GPC convencional		
M _n	14900	10800
M _w		200000
M _z		1555000
M _w /M _n		18,5
GPC absoluta		
M _n		11000
M _w	145800	200500
M _w (abs)/M _n (abs)	9,79	18,6
M _z (BB)	713400	1533000
M _z (abs)	1480000	1482000
M _z +1 (BB)		3610000,0
M _z (abs)/M _w	4,89	7,4
M _w (abs)/M _w (GPC)		1,0

Tabela 7C. Amostras competitivas (continuação)

Amostra nº	COM049	COM769
Propriedades de placas		
PENT (2,4 MPa) h ASTM D-1473-01	2890	8625
G _c RCP @ 23°C de placa de PENT moída para amostras de 2 mm de espessura (kJ/m ²) modificado (2 mm) ASTM F-2231-02	120	53
G _c RCP @ 23°C de placa de PENT moída para amostras de 3 mm de espessura (kJ/m ²) ASTM F-2231-02		
Módulo de flexão (psi) @ 0,5 in/min ASTM D-790-03	130700	126000
SD		
Módulo de elasticidade (psi) 2% @ 0,5 in/min ASTM D-790-03		89400
SD		
Módulo de elasticidade (psi) 1% @ 0,5 in/min ASTM D-790-03		105000
SD		
Limite de resistência à tração (psi) ASTM D-638-03	4290	4425
SD		
% de elongação ASTM D-638-03	822	780
SD		
Limite convencional de elasticidade (psi) ASTM D-638-03	2633	2720
SD		
Deformação por escoamento (%) ASTM D-638-03	7,1	
SD		
Propriedades de ruptura		
Intercepto de 10**5 a 23°C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>1260	>1260
Intercepto de 10**5 a 60°C (psi) ASTM D-1598-02 ASTM D-2837-04	>960	>960
Horas em teste a 60°C		
Teste de validação a 90°C (tensão circunferente de 600 psi para >3800 h) PPI TR#3, seção F.4.2.1		

Dados de processo Banbury

[386] Preparou-se cada amostra num sistema pelletizador de planta piloto de dois estágios, descrito na Tabela 8.

Tabela 8: Descrição de sistema pelletizador de dois estágios

Item	Fabricante	Modelo
Misturador de batelada	Farrel	Misturador de batelada Banbury™ 1D
Extrusora	Farrel	Extrusora de uma hélice única de diâmetro duplo de 8 polegadas por 4,5 polegadas com um L/D total de 8,1:1 de seção fechada
Trocador de peneira	Kreyenborg	K-SWE-121
Pelletizador	Gala	Sistema pelletizador subaquático modelo 6

[387] Como descreve a Tabela 9 abaixo, os parâmetros de controle de processamento de misturador de batelada para cada amostra basearam-se num ciclo de misturação de três fases convencional. Esta tabela descreve, também, a extrusora, o trocador de peneira e os parâmetros de controle de processamento do sistema pelletizador.

Tabela 9: Parâmetros de controle de processamento

Item	Parâmetro	Descrição	Valor prescrito
Banbury	Fase 1	Velocidade, rpm	100
		Método de controle	Tempo
		Tempo de elevação de êmbolo, s	60
	Fase 2	Velocidade, rpm	100
		Método de controle	Temperatura
		Temperatura de elevação de êmbolo, °C	110
	Fase 3	Velocidade, rpm	100
		Método de controle	Temperatura
		Temperatura de queda, °C	160
	Banbury	Condições de alimentação	Temperatura
Oxigênio, %			21
Carga manual			Sim
Diversos		Temperatura de camisa	Neutra
		Temperatura de rotor	Resfriamento
		Pressão de êmbolo, psig	55
Extrusora	Temperatura de funil alimentador		Neutra
	Temperatura de barril		Vapor d'água a 60 psig
	Temperatura de hélice		Neutra
	Temperatura de peça de transição, °C		180
Trocador de peneiras	Temperatura, °C		180
	Conjunto de peneiras		20/325/250/100/20
Placa de matriz	Temperatura		Vapor d'água a 200 psig

[388] As condições de processamento registradas, durante processamento de cada amostra, estão resumidas na Tabela 10, e os dados de Banbury mostrados nas Tabelas 11A e 11B. Formulou-se o polímero com um ou mais dos seguintes aditivos: estabilizador IRGANOX, estearato de cálcio, um ou mais aditivos CYASORB, cromato de chumbo, dióxido de titânio, aditivo DYNAMAR.

Tabela 10: Condições de processamento de pelletizador de dois

estágios

ID de amostra	C510 1-YL	C512 3-YL	I513 4-YL	I514 5-YL	I515 6-YL	I516 7-YL	I517 8-YL
Velocidade de extrusora, rpm	36	36	36	36	36	36	36
Corrente de extrusora, amp	61	72	62	60	60	68	57
Temperatura de descarga de extrusora, °C	187	187	193	189	192	193	188
Pressão de descarga de extrusora, psig	3327	3430	3850	3455	2825	3645	3286
Pressão de matriz, psig	2480	2453	2415	2322	2344	2429	2281

Tabela 11A. Dados de Banbury

Amostra	C510 (1-YL)	C512 (3-YL)	I513 (4-YL)
Temp. de alimentação, °C	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Conc. de oxigênio, %	21	21	21
Nº de fases	3	3	3
Fase 1			
Velocidade, rpm	100	100	100
Método de controle	Tempo	Tempo	Tempo
Tempo, s	60	60	60
Fase 2			
Velocidade, rpm	100	100	100
Método de controle	Temperatura	Temperatura	Temperatura
Elev. de temp., °C	110	110	110
Fase 3			
Velocidade, rpm	100	100	100
Método de controle	Temperatura	Temperatura	Temperatura
Temp. de queda, °C	160	160	160
Extrusora			
Velocidade, rpm	36	36	36
Corrente, amp	61	72	62
Temp. de descarga de extrusora, °C	187	187	193
Pressão de descarga, psig	3327	3430	3850
Pressão de matriz, psig	2480	2453	2415
Conjunto de peneiras	20/325/250/ 100/20	20/325/250/ 100/20	20/325/250/ 100/20

Tabela 11B: Dados de Banbury

Amostra	I514 (5-YL)	I515 (6-YL)	I516 (7-YL)	I516 (8-YL)
Temp. de alimentação, °C	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Conc. de oxigênio, %	21	21	21	21
Nº de fases	3	3	3	3
Fase 1				
Velocidade, rpm	100	100	100	100
Método de controle	Tempo	Tempo	Tempo	Tempo
Tempo, s	60	60	60	60
Fase 2				
Velocidade, rpm	100	100	100	100
Método de controle	Temperatura	Temperatura	Temperatura	Temperatura
Elev. de temp., °C	110	110	110	110
Fase 3				
Velocidade, rpm	100	100	100	100
Método de controle	Temperatura	Temperatura	Temperatura	Temperatura
Temp. de queda, °C	160	160	160	160
Extrusora				
Velocidade, rpm	36	36	36	38
Corrente, amp	60	60	68	57
Temp. de descarga de extrusora, °C	189	192	193	188
Pressão de descarga, psig	3455	2825	3645	3286
Pressão de matriz, psig	2322	2344	2429	2281
Conjunto de peneiras	20/325/250/100/20	20/325/250/100/20	20/325/250/100/20	20/325/250/100/20

Seqüências aumentadas

Mostram-se duas polimerizações aumentadas (exemplos inventivos) nas Tabelas 12A e 12B.

Tabela 12A

Amostra nº	1A (1º reator)	1B (2º reator)	2A (1º reator)	2B (2º reator)
Tipo	Redução de 0017		Redução de 0017	
Temperatura, °C	80	95	80	95
Pressão, psig	283	353	281	345
Pressão parcial de C ₂ , psi	36,2	89,7	39,7	79,5
Razão molar de H ₂ /C ₂	0,032	0,6	0,029	0,60
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,058	0,026	0,059	0,026
%mol de N ₂	74,6	52,8	72,5	51,4
%mol de H ₂	0,386	14,6	0,396	13,2
%mol de C ₄ H ₄	12,1	24,4	13,4	22,1
%mol de C ₂ H ₆	0,941	1,53	0,907	1,48
%mol de IC5	10,77	5,94	11,93	10,91
%mol de C ₆ H ₁₂	0,7	0,632	0,79	0,571
Fluxo de TEAL (lb/h)	6,8	2,5	8,9	3,4
Taxa de produção, MLb/h	37,7	37	46,4	42,7
Alimentação de catalisador, lb/h	12,2	–	15,9	–
Alimentação de TnHal, lb/h	1,23	–	1,60	–
TnHal/THF	17	–	17	–
Alimentação de C ₂ , Mlb/h	36,6	36,6	45,1	42,2
Alimentação de C ₆ , lb/h	1154	624	1413	738
Alimentação de H ₂ , lb/h	0,62	26,3	0,64	26,4
Alimentação de N ₂ , lb/h	201	26	278	31
Alimentação de IC5, lb/h	941	0	1508	558
Peso de leite, Mlb	88,4	166	85,1	175
FBD superior, lb/pé ³	13	15,4	12,9	16,5
FBD inferior, lb/pé ³	15,2	18,6	14,4	19,3
Nível de leite, pé	32,6	47,2	38,7	48,0

Tabela 12B

Amostra nº	1A (1º reator)	1B (2º reator)	2A (1º reator)	2B (2º reator)
Tempo de permanência (h)	2,3	2,2	1,8	2,0
STY (lb/h/pé ³)	6,5	4,2	7,8	4,7
SGV (pé/s)	1,69	2,03	1,72	1,83
Ponto de orvalho (°C)	51,4	40,7	54,2	55,9
Temp. de entrada (°C)	40,9	56,9	39,2	51,9
%peso de condensação	7,07	0	10,59	3,71
Fissura	0,504	0,496	0,521	0,479
Fissura de C ₂	0,5	0,5	0,516	0,484
Ti (ppmw)	2,57	1,25	3,11	1,65
Al/Ti	73,8	74,5	61,0	62,3
Índice de fusão (I ₅)		0,66		0,65
Índice de fluxo (I ₂₁)	0,57	10,14	0,55	10,10
MFR (I ₂₁ /I ₅)		15,4		15,5
Densidade (g/cm ³)	0,9243	0,9392	0,9248	0,9396

Preparação de precursor de catalisador

[389] Preparou-se um precursor de catalisador de tricloreto de titânio num recipiente de revestido com vidro de aproximadamente 7,5 litros, equipado com controle de pressão e temperatura, e um agitador de turbina. Manteve-se sempre uma atmosfera de nitrogênio (<5 ppm de H₂O). Adicionou-se tetraidrofurano (10.500 libras, 4.800 kg, <400 ppm de H₂O) no recipiente. O tetraidrofurano foi recuperado de um secador de ciclo fechado, e continha aproximadamente 0,1 por cento de Mg e 0,3 por cento de Ti. Adicionou-se uma "solução a 11 por cento" de trietil alumínio em THF para limpar água residual. Aqueceu-se o conteúdo do reator a 40°C, e se adicionaram 6 kg (13,7 libra) de magnésio metálico granular (tamanho de partícula de 0,1-4 mm) seguido pela adição de 97,3 kg (214,5 libra) de tetracloreto de titânio por um período de meia hora.

[390] Agitou-se continuamente a mistura. O calor liberado resultante da adição de tetracloreto de titânio fez com que a

temperatura da mistura se elevasse para 44°C. Aumentou-se a temperatura para 70°C, e manteve-se esta temperatura por aproximadamente quatro horas, após as quais se resfriou para 50°C. No final deste período, adicionaram-se 238 kg (522 libra) de dicloreto de magnésio, e se iniciou aquecimento para elevar a temperatura para 70°C. Manteve-se a mistura nesta temperatura por mais cinco horas, depois se resfriou para 35°C, e se filtrou através de um filtro de 150 µm (100 mesh) para a remoção de sólidos.

[391] Adicionou-se sílica coloidal pirogenada (CAB-O-SIL™ TS-610, fabricada por Cabot Corporation) (368 kg, 811 libras) na solução de precursor acima por um período de uma hora. Durante este período agitou-se a mistura por meio de um agitador de turbina, e depois por mais 4 horas para dispersar completamente a sílica. Por todo este período manteve-se a temperatura da mistura em 40°C, e manteve-se sempre uma atmosfera de nitrogênio seco. A pasta semifluida resultante foi aspergida seca usando um secador de aspersão de ciclo fechado de 8 pés de diâmetro, equipado com um atomizador rotatório. Ajustou-se o atomizador rotatório para dar partículas de catalisador com um D50 da ordem de 20-30 µm. Manteve-se a seção de purificador de gases do secador de aspersão em aproximadamente +5 a -5°C.

[392] Introduziu-se nitrogênio no secador de aspersão numa temperatura de entrada de 140 a 165°C, e o nitrogênio circulou numa taxa de aproximadamente 1000-1800 kg/h. Alimentou-se a pasta semifluida de catalisador no secador de aspersão numa temperatura de cerca de 35°C, e uma taxa de 65-150 kg/h, ou suficiente para produzir uma temperatura de gás de saída na faixa de 100-125°C. A pressão de atomização foi

mantida ligeiramente acima da atmosférica. As partículas de catalisador resultantes foram misturadas com óleo mineral (KAYDOL™ 350, obtenível de Witco Corporation), numa atmosfera de nitrogênio num recipiente revestido com vidro de 400 litros, equipado com um agitador de turbina, para formar uma pasta semifluida contendo aproximadamente 28 por cento do precursor de catalisador.

Pré-ativação parcial de precursor de catalisador

[393] A pasta semifluida de precursor em óleo mineral foi ativada parcialmente (redução de 0017) por contato em temperatura ambiente com uma quantidade aproximada de solução 50 por cento de tri-n-hexil alumínio (TNHA) em óleo mineral. A pasta semifluida de precursor de catalisador foi pré-contatada com o ativador, e alimentada num misturador Kenics para prover misturação antes de ser alimentada no reator.

Polimerização

[394] Tal como mostrado nas Tabelas 12A e 12B, copolimerizou-se etileno com 1-hexeno em dois reatores de leito fluidizado. Executou-se continuamente cada polimerização após se atingir equilíbrio, nas respectivas condições, mostradas nas respectivas Tabelas 12A e 12B. Iniciou-se a polimerização no primeiro reator alimentando continuamente o catalisador (catalisador Ziegler-Natta) e o co-catalisador (trialquil alumínio(trietil alumínio ou TEAL)) num leito fluidizado de grânulos de polietileno, juntamente com etileno, 1-hexeno e hidrogênio. Retirou-se o copolímero resultante misturado com catalisador ativo do primeiro reator e se transferiu para o segundo reator, usando o gás de segundo reator como meio de transferência. O segundo reator também continha um leito fluidizado de grânulos de

polietileno. Introduziu-se etileno, 1-hexeno, e hidrogênio no segundo reator, onde os gases entram em contato com o polímero e o catalisador do primeiro reator. Gases inertes, nitrogênio e isopentano, constituem a pressão restante tanto no primeiro como no segundo reator. No segundo reator, introduziu-se novamente o co-catalisador. Removeu-se continuamente a mistura-produto final. Na segunda série ampliada, o segundo reator (2B0 foi operado em modo de condensação. Isto resultou num melhoramento na operação de reator através de uma redução significativa no nível de transição estática no reator, e uma redução na tendência da resina de ser atraída na direção das paredes de reator.

[395] Medição da superfície interna de tubos confeccionados com a composição inventiva e com a resina competitiva

[396] Perfilometria estilete 2D de tubo de polietileno SDR 11.5 de 4 polegadas

[397] Examinaram-se, por perfilometria de estilete 2D, dois tubos, Tubo 1 e Tubo 3.

[398] O tubo 3 foi formado com a composição inventiva.

[399] O tubo 1 foi formado com COM 79.

[400] Obteve-se a perfilometria num perfilômetro de estilete P-15 de KLA-Tencor, usando uma ponta de diamante de "raio de 2 μm " (cone de 60°) e uma carga de 0,5 mg. As amostras de tubos foram cortadas com largura de aproximadamente 1 polegada e afixadas em cursores de vidro usando argila

[401] Os perfis de linha 2D foram coletados como uma sequência, e alinhados perpendicularmente à direção de extrusão. Outro conjunto de perfis de linha 2D foi coletado

com orientação paralela à direção de extrusão. Dez (10) "linhas de 5 mm" foram espaçadas de 0,5 mm umas das outras. Cada linha consistiu de 1250 pontos, amostrados numa taxa de amostragem de 50 hz, e uma velocidade de varredura de 200 $\mu\text{m/s}$. Os dados de linha foram coletados usando um filtro de frequência de corte de "comprimento de onda de 800 μm ". Os dados de linha brutos foram divididos em dois perfis - um para rugosidade e um para ondulação. De cada seção de tubo, coletaram-se três destas regiões de linha 2D, uma no centro e duas próximas de cada borda.

[402] Os dez (10) perfis de rugosidade foram analisados usando algoritmos (ANSI/ASME B46.1-1985, Textura de superfície, American Society of Mechanical Engineers, Nova Iorque, 1985) providos pelo software residente em Tencor P-15 (v6.41).

[403] A Figura 29 mostra um esquema da coleta de dados. A Figura 30 mostra duas varreduras de linhas representativas. Estas varreduras foram selecionadas uma vez que elas eram as mais próximas do valor médio dos 60 traços. O tubo 1 é obviamente mais rugoso, com características mais freqüentes e uma maior área de superfície. As Tabelas 13 e 14 mostram resultados de perfilometria perpendicular média. Estas tabelas mostram que o Tubo 1 (Amostra 1) é de cinco a seis vezes mais rugoso que o Tubo 3 (Amostra 3).

Tabela 13: Resultados de perfilometria perpendicular

Amostra 1			
Média (μm)	Ra	Rq	Rz
Média	16,9	21,0	88,0
SD	1,8	2,1	8,3
Min.	14,2	18,2	77,4
Máx.	20,2	24,6	103,5
Intervalo	6,0	10,9	45,0

Ra= Desvio médio aritmético dos valores absolutos do perfil de rugosidade da linha média ou linha central. Conhecido também como rugosidade média de linha central (CLA). A linha central divide perfis, tal que todas as áreas acima dela são iguais a todas as áreas abaixo dela.

Rq= Desvio médio geométrico ou desvio médio quadrático do perfil de rugosidade da linha média medido no comprimento de amostragem.

Rz= Diferença de altura média entre os cinco vales mais elevados e os cinco vales mais profundos, dentro dos limites do comprimento de amostragem, medido a partir de uma linha paralela à linha média.

Tabela 14: Resultados de perfilometria perpendicular

Amostra 3			
Média (μm)	Ra	Rq	Rz
Média	3,1	3,7	19,2
SD	0,2	0,2	1,5
Min.	2,9	3,5	17,4
Máx.	3,4	4,2	22,2
Intervalo	0,5	1,6	8,7

[404] A Figura 31 mostra varreduras de linhas representativas paralelas à MD. Estas linhas foram os valores médios mais próximos dos 60 traços. O Tubo 1 é novamente mais rugoso, características frequentes e uma maior área de superfície. As Tabelas 15 e 16 mostram resultados de perfilometria paralela média de todas as 60 mensurações de linha em cada tipo de tubo.

Tabela 15: Resultados de perfilometria paralela

Amostra 1			
Média (μm)	Ra	Rq	Rz
Média	19,1	23,8	99,2
SD	1,7	2,1	8,2
Min.	16,2	20,4	87,3
Máx.	21,5	27,0	112,4
Intervalo	5,3	11,7	44,7

Tabela 16: Resultados de perfilometria paralela

Amostra 3			
Média (μm)	Ra	Rq	Rz
Média	1,2	1,8	9,1
SD	0,2	0,8	3,4
Min.	1,0	1,3	6,7
Máx.	1,7	4,0	17,7
Intervalo	0,7	3,0	13,0

[405] O Tubo 3 tem uma superfície interna muito mais lisa quando se compara com a do Tubo 1. A rugosidade do Tubo 3 é anisotrópica, com uma razão de rugosidade perpendicular para paralela de cerca de 2,3, comparada a uma razão de 0,9 para o Tubo 1.

[406] Em "Transport Phenomena", Bird, R.B., Stewart, W.E., e Lightfoot, E.N., 1960, capítulo 6, edição por John Wiley & Sons, há uma discussão sobre fenômenos de transporte e o "fator de atrito". Mostra-se que a queda de pressão é proporcional ao fator de atrito. Em fluxos turbulentos, são requeridas quedas de pressão maiores para uma dada taxa de fluxo quando os tubos se tornam mais rugosos. Igualmente, em "Chemical Engineering Handbook", Perry, Chilton, Kirkpatrick, Quarta edição, Capítulo 5, páginas 5-19 a 5-24, publicado em 1963 por McGraw Hill Inc., a mesma dependência ocorre para fluxos turbulentos. Para fluidos incompressíveis, o "fator de atrito de ventilação" é uma função do número de Reynolds e da rugosidade da superfície interna de canal, e provêm-se métodos para calcular queda de pressão. O mesmo é verdadeiro para líquidos compressíveis, Portanto, nestas situações preferem-se tubos com superfícies internas mais lisas.

[407] As composições inventivas dão tubos com superfícies mais lisas, e portanto têm utilidade no transporte tanto de fluidos incompressíveis como de fluidos compressíveis.

Revestimento de tubos

[408] Durante muitos anos usou-se polietileno de alta densidade (HDPE) como revestimentos de topo de tubos de aço. O revestimento de topo é a camada externa de um típico sistema de 3 camadas composto de uma camada de epóxi adjacente ao tubo de aço, um polietileno com alguns grupos funcionais usado como um adesivo entre a camada de epóxi e a camada externa que tipicamente é de um polietileno de alta densidade. A espessura de cada camada varia baseada no tipo de material e aplicações, mas, tipicamente é de 50 a 70 microns para a de epóxi, de 125 a 150 microns para a adesiva e de 500 microns a vários milímetros para a de HDPE. A espessura da camada de HDPE é selecionada para suportar condições ambientais, especialmente durante transporte e instalação. A função de HDPE é prover barreira química e à umidade, proteção mecânica e resistência às intempéries. Condições ambientais mais duras com temperaturas extremas exigem que HDPE possa atuar numa faixa de temperatura de -50°C a +40°C. As condições são especialmente necessárias em temperaturas muito frias (-50°C).

[409] Testou-se a composição inventiva para resistência ao impacto Charpy (ISO 179) numa faixa de temperatura de -40°C a +20°C para avaliar seu impacto contra resinas de HDPE comumente usadas pela indústria de revestimento de tubos.

[410] A resina de polietileno bimodal inventiva, D2-4, tem um índice de fusão de 0,20 dg/min (por ASTM D 1238, 190°C, 2,16 kg) e uma densidade de 0,941 g/cm³ (ASTM D 792 ou ASTM D 1505). As Tabelas 12A e 12B mostram processos de polimerização. A Tabela 17 abaixo mostra as características de ATREF desta resina. As Tabelas 18A e 18B mostram

propriedades características adicionais da resina.

Tabela 17: Características de ATREF de D2-4

Fração de HD por ATREF (%)	75,2
Temperatura mínima (°C)	86
Porção SCB	13,7
Temperatura mínima de porção SCB (°C)	45
M _v de distribuição de SCB	162200
Purga de ATREF (%)	11,1
M _v de purga	153400
Média de M _v global de ATREF	161200
Inclinação de viscosidade Dv ATREF/temperatura (região de 70-90°C)	-0,012

Tabela 18A: Propriedades de resina

Dados de propriedade básica	Teste ASTM		Exigências CSA Z245.1	D2-4
Tipo de resina			MDPE	MDPE
MI ₂	D-1238	g/10 min	0,1-1,0	0,17
MI ₅	D-1238	g/10 min		0,63
MI ₁₀	D-1238	g/10 min		2,2
MI ₂₁	D-1238	g/10 min		10,7
MI ₂₁ /MI ₂				62,9
MI ₂₁ /MI ₅				17,0
MI ₁₀ /MI ₂				12,9
Densidade	D-792	g/cm ³		0,9406
		Corrigida	0,925-0,940	0,9393
Módulo de flexão @ 5%	D-790	psi		138000
Módulo de elasticidade @ 2%	D-790	psi		95000
Módulo de elasticidade @ 1%	D-790	psi		113500
Limite de resistência à tração @ ruptura	D-638			5040
% de alongação @ ruptura	D-638	psi	>600	950
Limite convencional de elasticidade	D-638	psi	>1800	2930
% alongação @ escoamento plástico	D-638			7,1
Vicat	D-1525	°C	110	124,3 SD= 0,59
Dureza	D 2240	Shore D	50	63,7 SD= 0,59
Temperatura de fragilidade	D-746	°C	> -70	< -76
ESCR	D-1693 Condição B	F50 horas		> 1727 horas
ESCR	D-1693	F50 horas	> 300	> 1344

	Condição C			horas
PENT	F-1473	horas		> 5838 ainda testando
RCP*	ISO 13477	°C		T _c **= -1 em pressão interna de 6 bar
IRGANOX 1010		ppm		1500
IRGAFOS 168		ppm		1500
UV 3529		ppm		1670
UV 531		ppm		560

*RCP= Propagação rápida de fissura em tubo SDR 11 de 8 polegadas, dimensionado de acordo com ASTM d-2513, e testado de acordo com ISO 13477-1997.

**T_c= Temperatura crítica em pressão interna de 6 bar, definida em ISO 13477.

Tabela 18B: Propriedades de resina

Dados de propriedade básica	Teste ASTM		Exigências CSA Z245.1	D2-4
Tipo de resina			MDPE	MDPE
Dados de GPC convencional				
M_n				25000
M_w				197000
M_w/M_n				7,9
M_z				865000
Dados de GPC absoluta				
M_n				24500
M_w				222000
M_w/M_n				9,1
M_z (BB)				1114000
M_z (abs)				1461000
M_z+1 (BB)				2513000
M_z/M_w				6,58
g'				0,986
Viscosidade DMS				
0,01585 s ⁻¹		Pa-s		57300
0,1 s ⁻¹		Pa-s		40000
100 s ⁻¹		Pa-s		2028
Razão 0,01585/100		Pa-s		28,2
Razão 0,1/100		Pa-s		19,7
DSC				
Ponto de fusão (°C)				127,7
Entalpia (J/g)				184,7
Ponto de cristalização (°C)				116
Entalpia (J/g)				183,9
OIT @ 210 (°C)				>100 minutos
OIT @ 220 (°C)			10 minutos	10,5 minutos
Estabilidade térmica (necessário > 220 (°C))	ASTM D-3350			248,6

[411] O teste de resistência ao impacto Charpy (ISO 179) para uma faixa de temperatura de -40°C a +23°C para a resina inventiva, discutido acima, e para cinco resinas comparativas. As amostras A, B, C e D representam resinas

comerciais de HDPE, vendidas tipicamente para revestimentos de topo de tubos. Algumas das resinas comerciais foram unimodais e algumas foram bimodais. Ossos de cães foram moldados por injeção de acordo com o procedimento em ISO 179, e mediu-se a resistência ao impacto Charpy de +23°C a -40°C, em intervalos de 20°C, nos cinco corpos de prova de osso de cão. XD-66 é uma resina de polietileno bimodal preparada usando catalisadores Z/N, processo de tecnologia de fase gasosa, e tinha um índice de fusão ($I_{2,16}$) de 0,3 e uma densidade de 0,954 g/cm³. As Tabelas 19A e 19B mostram os resultados.

Tabela 19A: Propriedades de resina

	Amostra A*	Amostra B	Amostra C	Amostra D*	D2-4	XD-66
Densidade (g/cm ³)	9,52*	0,944	0,947	0,949	0,940	0,954
MFI (g/10 min@190°C)	0,5	0,35	0,28	0,3	0,15	0,28
Limite de resistência à tração @ 23°C (MPa)	18,3	19	20	20	17	22
Elongação @ ruptura a 23°C (%)	844	860	867	850	756	689
Limite de resistência à tração @ escoamento plástico 50°C (MPa)	35	33	39	37	34	43
Elongação @ ruptura a -50°C (%)	90	127	56	100	116	27
Charpy @ 23°C (kJ/m ²)	78	47,4	39,1	28	125,4	67,8
Desvio-padrão (kJ/m ²)	1,7	1,8	1,6	0,7	1,6	1,6
Desvio-padrão (%)	2,2	3,8	4,1	2,5	1,3	2,4
Charpy @ 0°C (kJ/m ²)	61	25,2	25,2	14,4	130,6	49
Desvio-padrão (kJ/m ²)	1,3	1,2	2,5	0,8	6,1	3,6

[412] Teste de impacto Charpy ISO 179. *Amostras foram

pré-compostas com preto. Nota: 7% de composto de mistura-padrão de preto nas amostras naturais para preparação de amostra. Conteúdo final de carbono: 2-2,% em peso.

Tabela 19B: Propriedades de resina

	Amostra A*	Amostra B	Amostra C	Amostra D*	D2-4	XD-66
Charpy @ -10°C (kJ/m ²)					93,3	39,3
Desvio-padrão (kJ/m ²)					4,8	3,1
Desvio-padrão (%)					5,1	7,9
Charpy @ -20°C (kJ/m ²)	42	16,9	15,1	10,3	77,3	24,5
Desvio-padrão (kJ/m ²)	2,5	1,3	0,5	0,4	6,1	1,6
Desvio-padrão (%)	5,9	7,7	3,3	3,9	7,9	6,5
Charpy @ -30°C (kJ/m ²)					68,4	21
Desvio-padrão (kJ/m ²)					1,7	4,5
Desvio-padrão (%)					2,5	21,4
Charpy @ -40°C (kJ/m ²)	8	8,5	9,9	8	64,1	13,2
Desvio-padrão (kJ/m ²)	1,1	1,9	0,5	1	3,9	0,7
Desvio-padrão (%)	13,8	22,3	5,1	12,5	6,1	5,3

[413] Teste de impacto Charpy ISO 179. *Amostras foram pré-compostas com preto. Nota: 7% de composto de mistura-padrão de preto nas amostras naturais para preparação de amostra. Conteúdo final de carbono: 2-2,% em peso.

[414] Os números de impacto Charpy de corpos de prova formados com a composição inventiva foram maiores que 60% ou mais, comparados com aqueles de uma resina típica de HDPE, em toda a faixa de temperatura estudada. A Figura 33 mostra também os resultados, nos quais o perfil superior é D2-4, e os perfis inferiores são as amostras comparativas.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de resina de polietileno, caracterizada pelo fato de compreender uma mistura, a dita mistura compreendendo um interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular e um interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular, e sendo que o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular é um interpolímero baseado em etileno linear ramificado homogeneamente ou linear ramificado heterogeneamente, e tendo uma densidade de 0,922 g/cm³ a 0,929 g/cm³, e tem um índice de fusão de carga elevada (I₂₁) de 0,2 g/10 min a 1,0 g/10 min, e sendo que o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular é um interpolímero baseado em etileno linear ramificado homogeneamente ou linear ramificado heterogeneamente, e tem uma densidade de 0,940 g/cm³ a 0,955 g/cm³, e tem um índice de fusão (I₂) de 6 g/10 min a 50 g/10 min; e sendo que a mistura tem um pico único num perfil de ATREF eluindo acima de 30°C, e tem um coeficiente de peso molecular médio viscosimétrico (CMV) menor que -0,0032 no log(MV calculado) contra temperatura de eluição, o dito CMV calculado na faixa de temperaturas de eluição de 70°C a 90°C, e sendo que MV é o peso molecular médio viscosimétrico.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular ter uma densidade de 0,9229 g/cm³ a 0,9271 g/cm³.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o CMV ser menor que -0,0036.

4. Composição, caracterizada pelo fato de ter uma densidade de 0,930 g/cm³ a 0,945 g/cm³.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada

pelo fato de o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular estar presente numa quantidade de 45 a 55 por cento em peso baseado na soma dos pesos do interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular e do interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter um índice de fusão, I_2 , de 0,05 g/10 min a 0,5 g/10 min.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter uma razão I_{21}/I_2 de 30 a 80.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero baseado em etileno de alto peso molecular ser um interpolímero linear ramificado heterogeneamente.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero baseado em etileno de baixo peso molecular ser um interpolímero linear ramificado heterogeneamente.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a mistura ter menos que 0,5 vinila/1000 carbonos.

11. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um componente formado da composição conforme definida pela reivindicação 1.

12. Artigo, de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de ser uma geomembrana.

13. Tubo, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um componente formado da composição conforme definida pela reivindicação 1.

14. Revestimento, caracterizado pelo fato de ser formado com

a composição conforme definida por qualquer uma das reivindicações de 1 a 10.

15. Revestimento, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de a composição ter um impacto Charpy, a 23°C, maior ou igual a 80 kJ/m², determinado por ISO 179 (versão 2000).

Revestimentos ATREF-DV

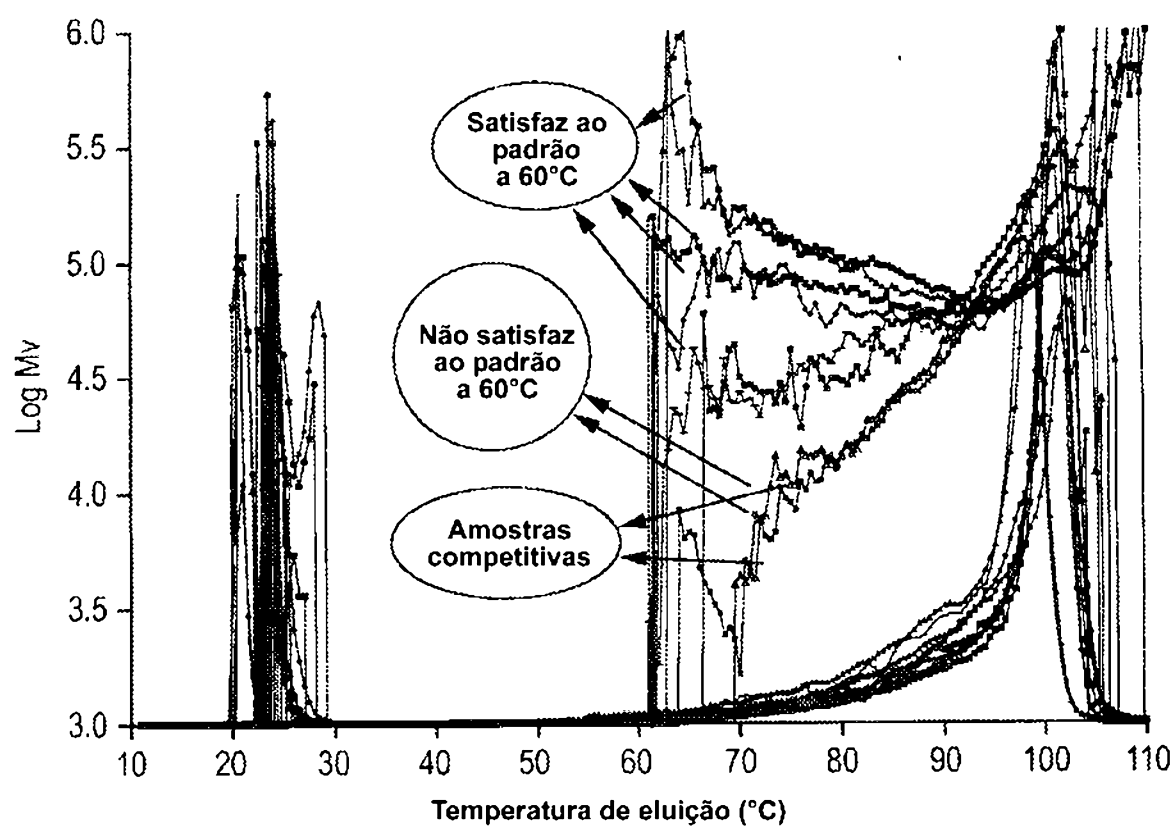


FIG.1

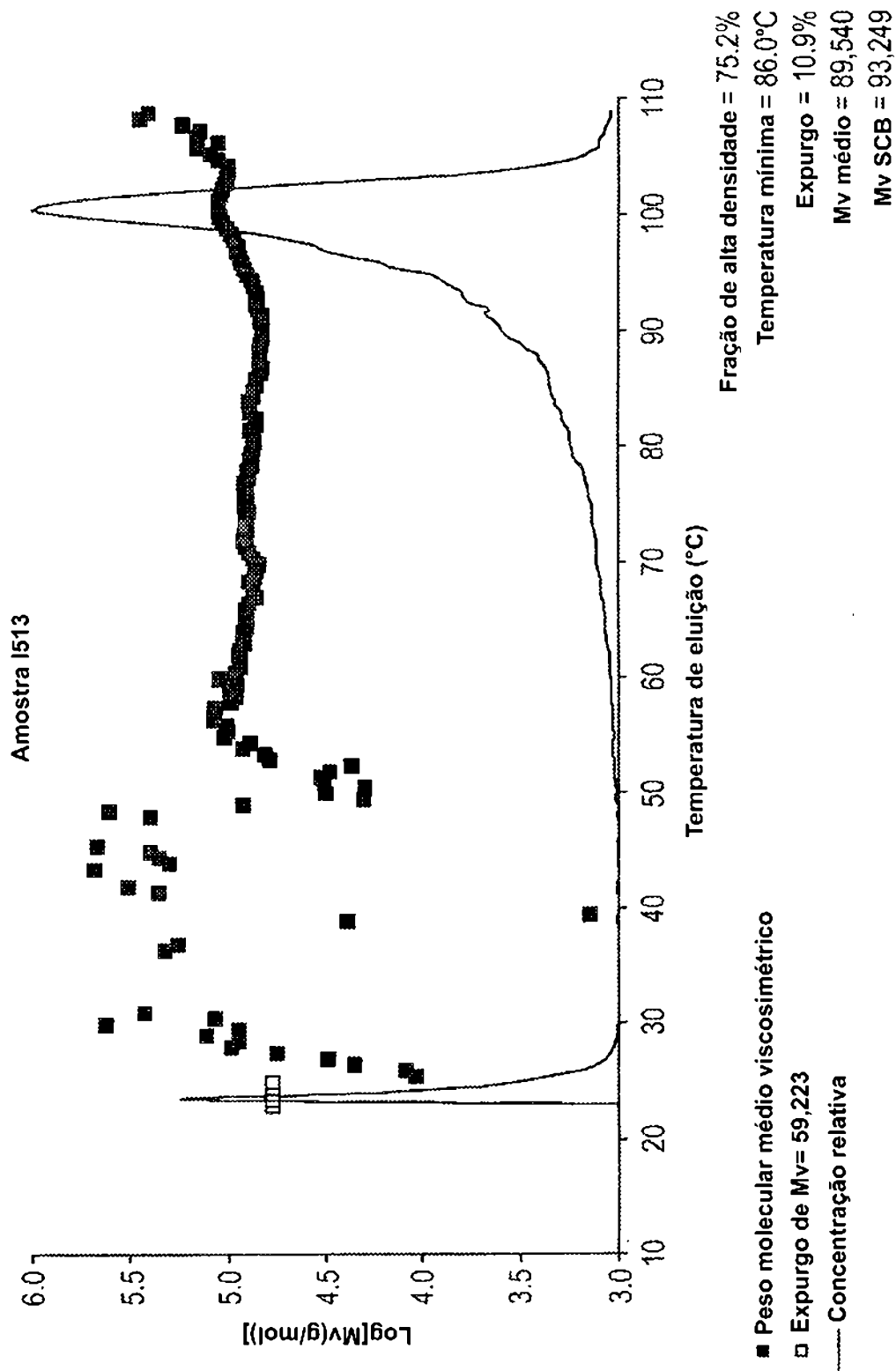


FIG.2

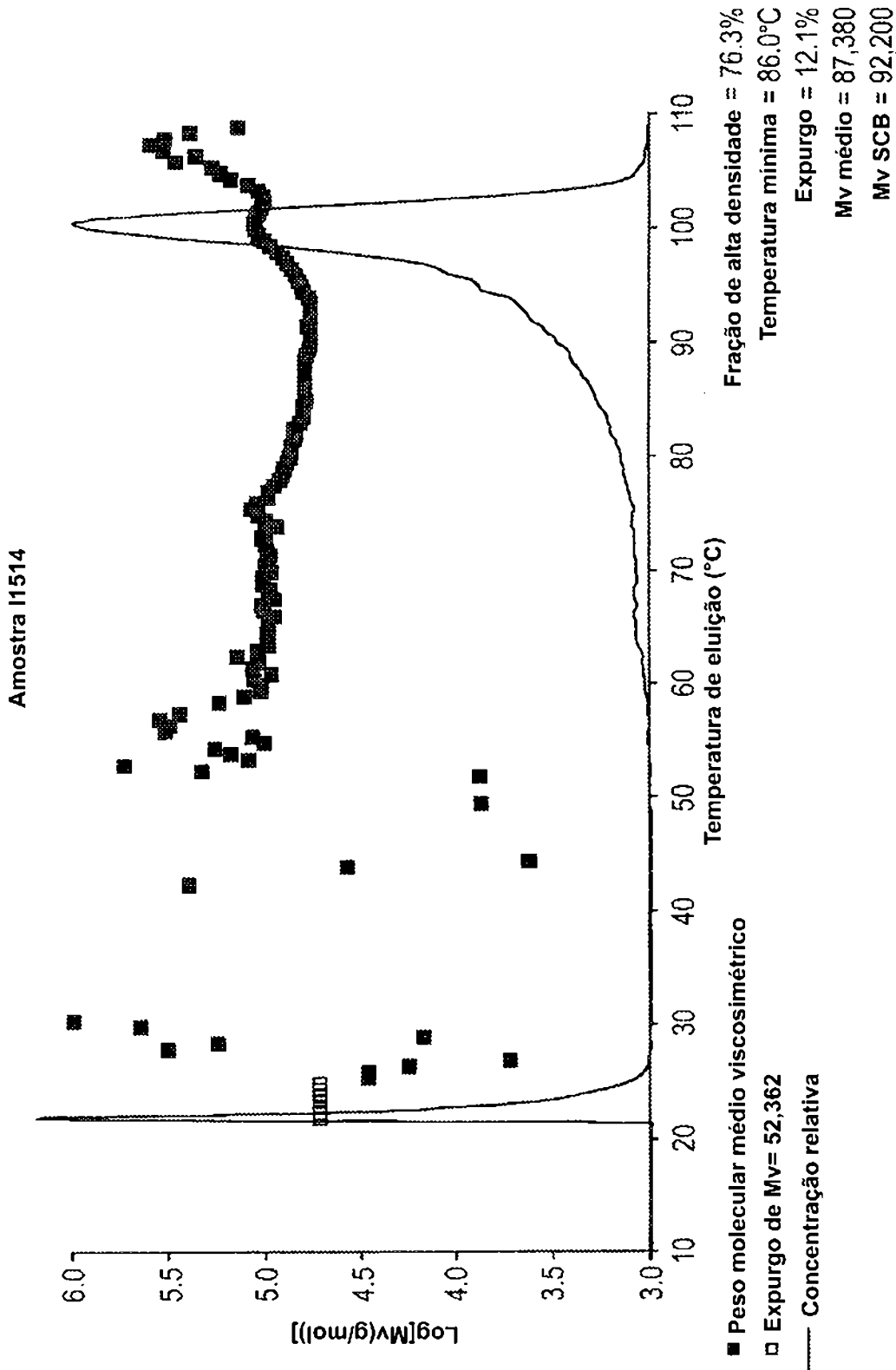


FIG.3

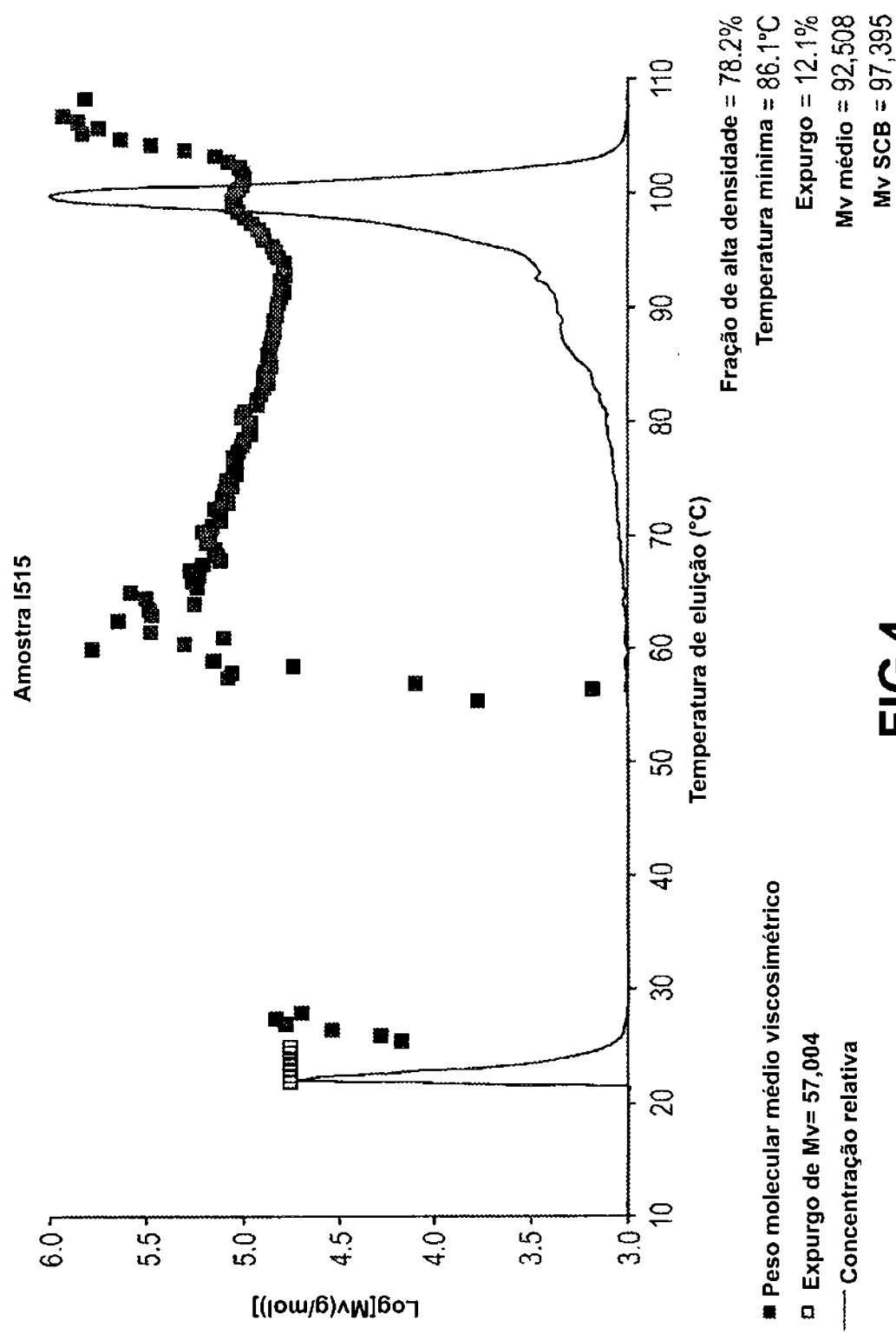


FIG.4

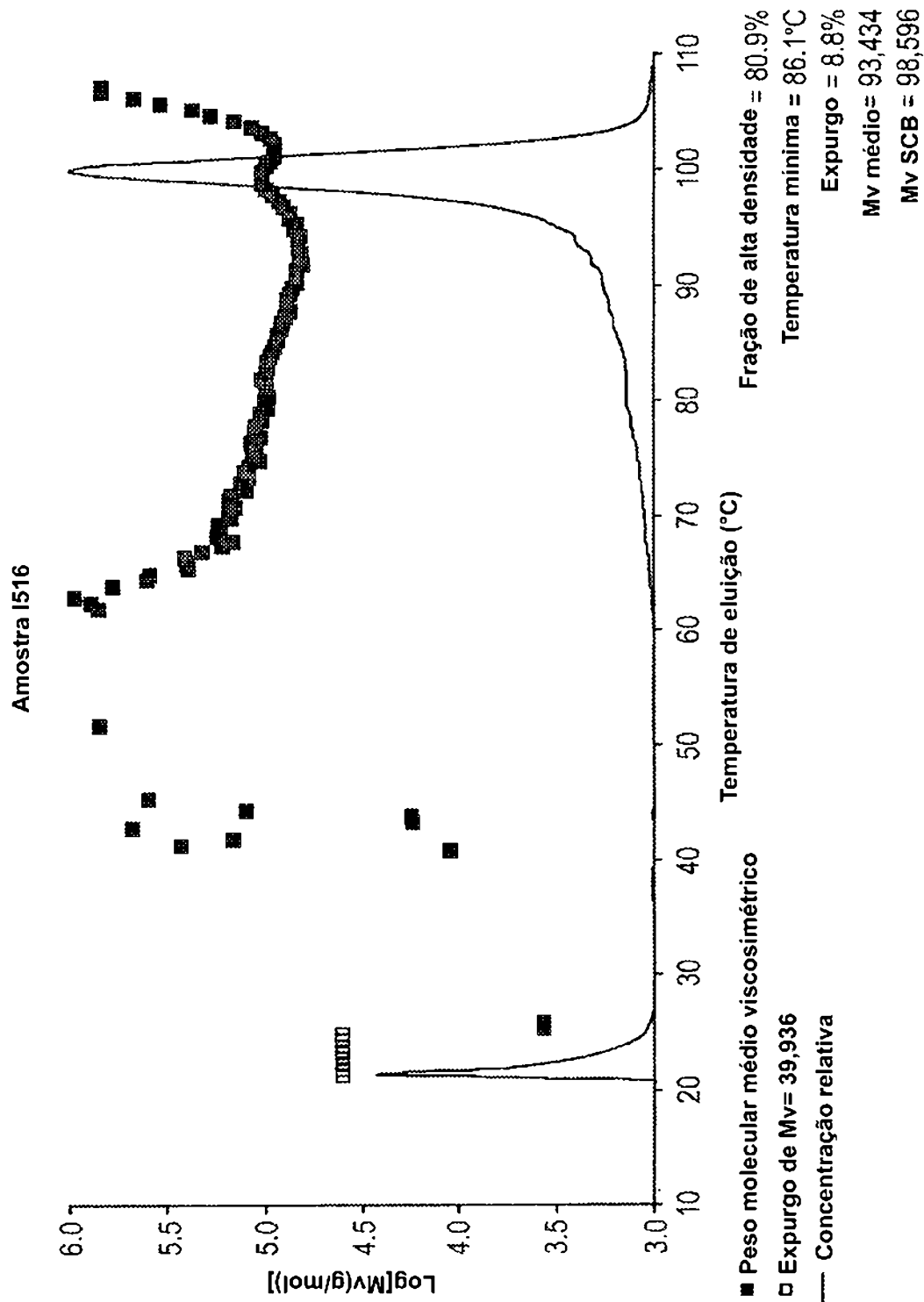


FIG.5

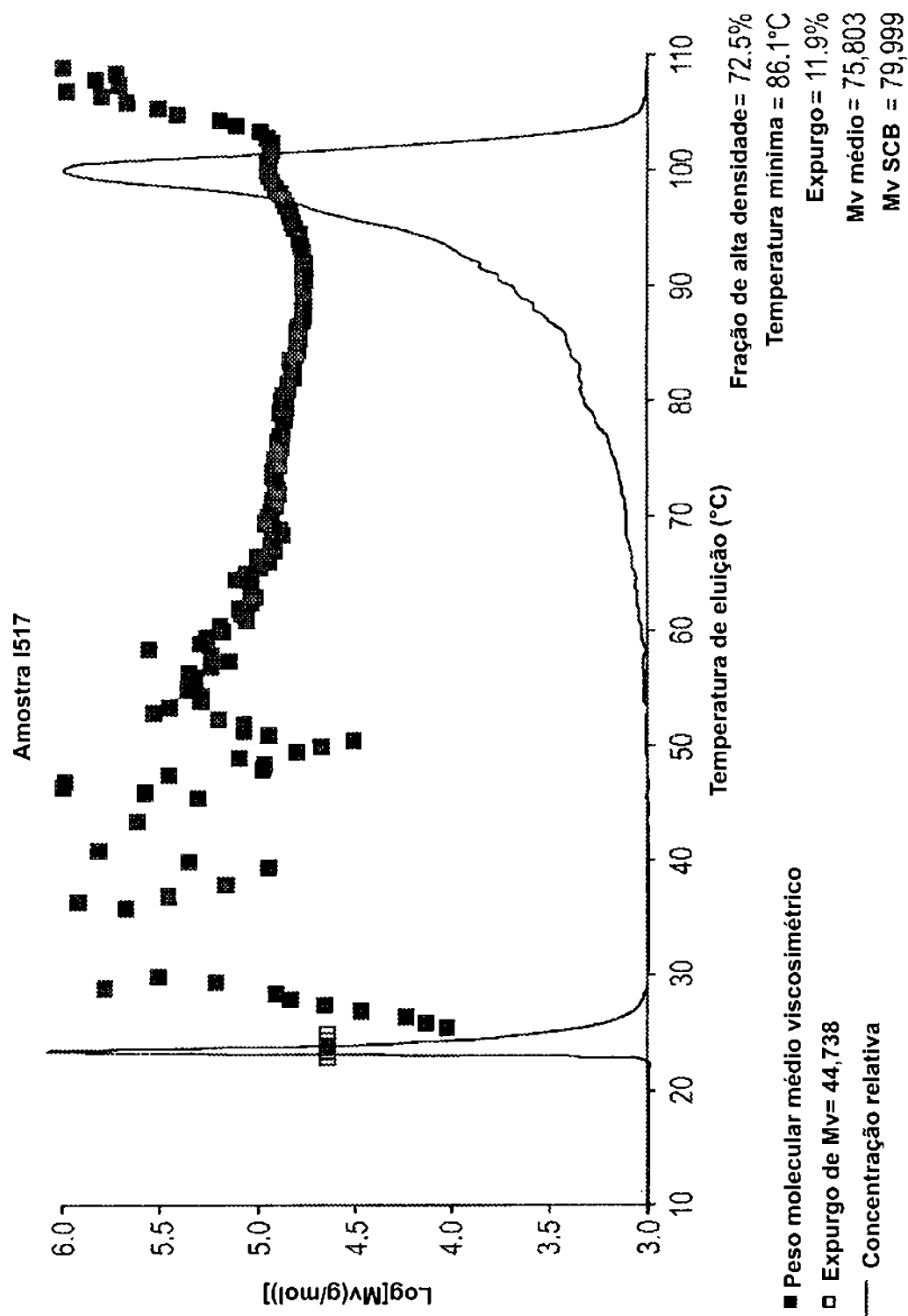


FIG.6

Amostra I922

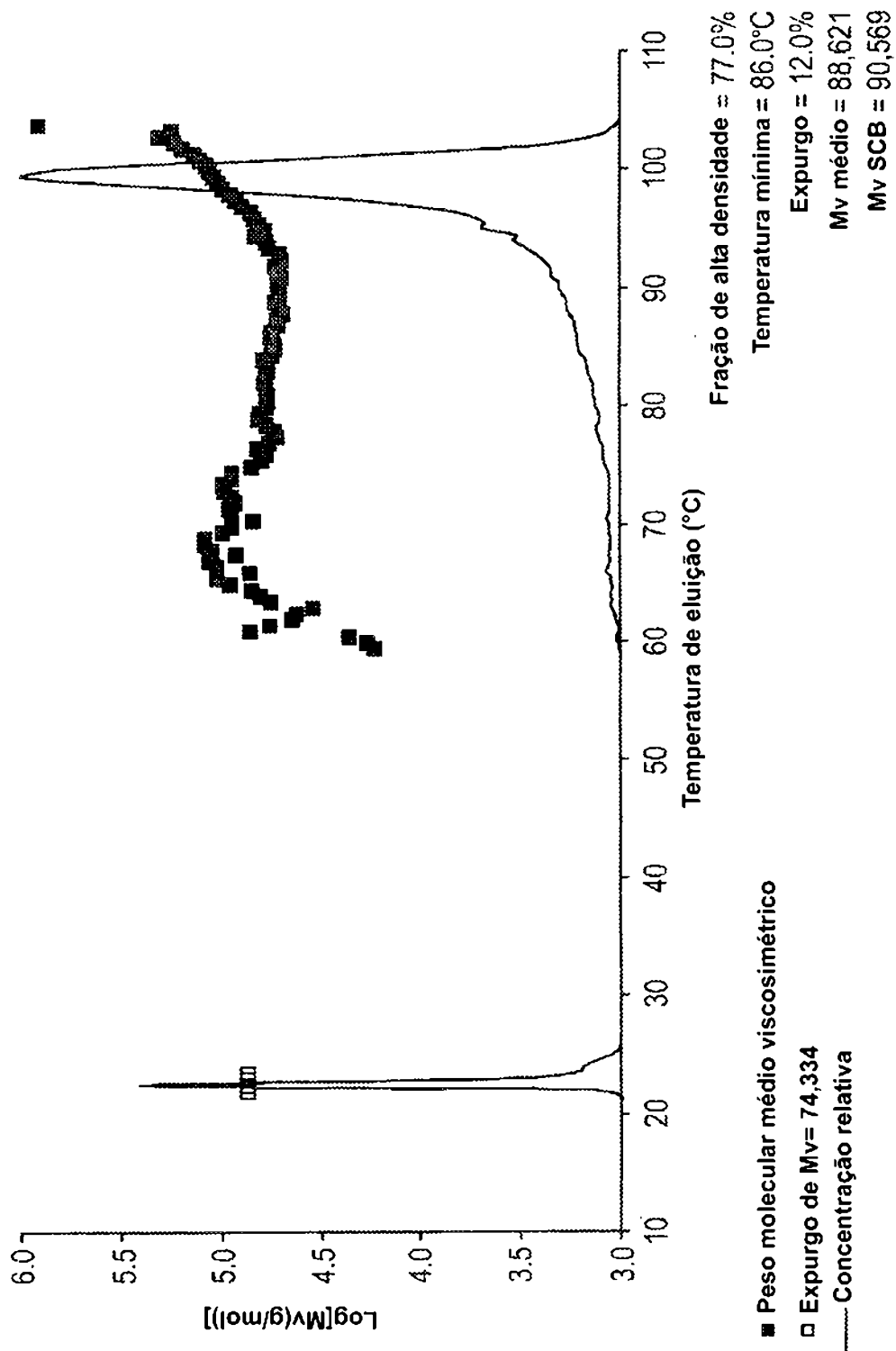


FIG.7

Amostra C453

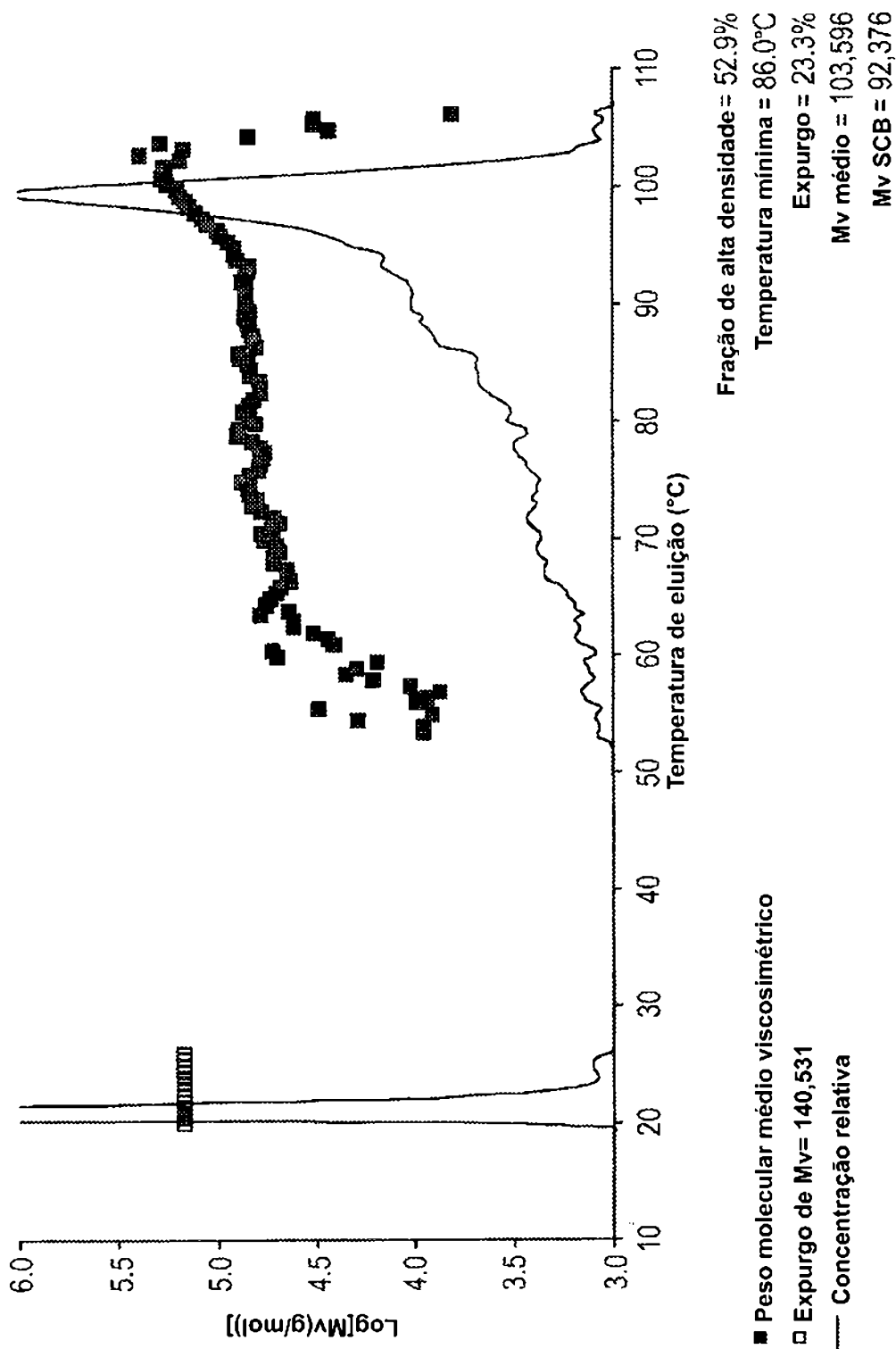


FIG.8

Amostra C454

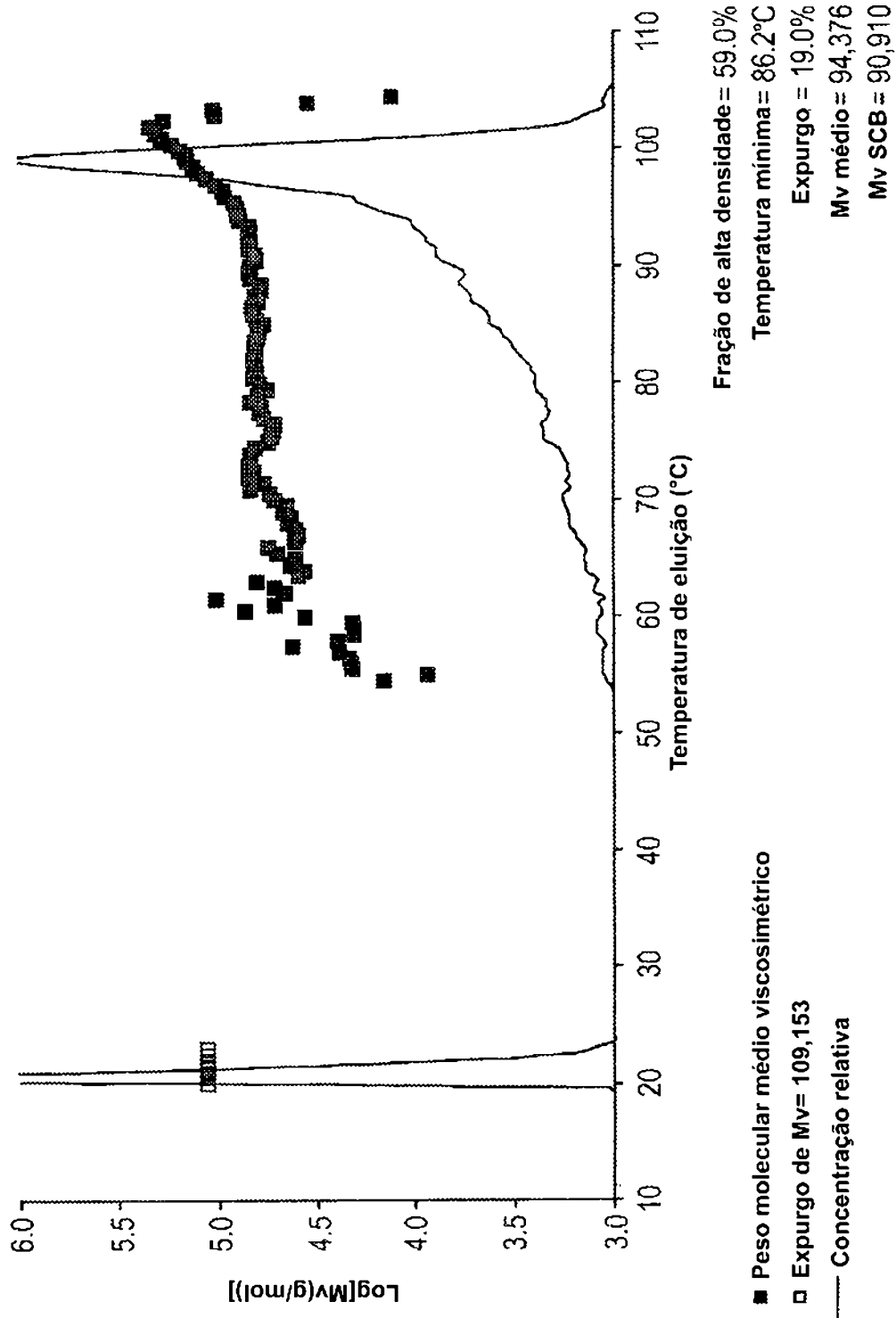


FIG.9

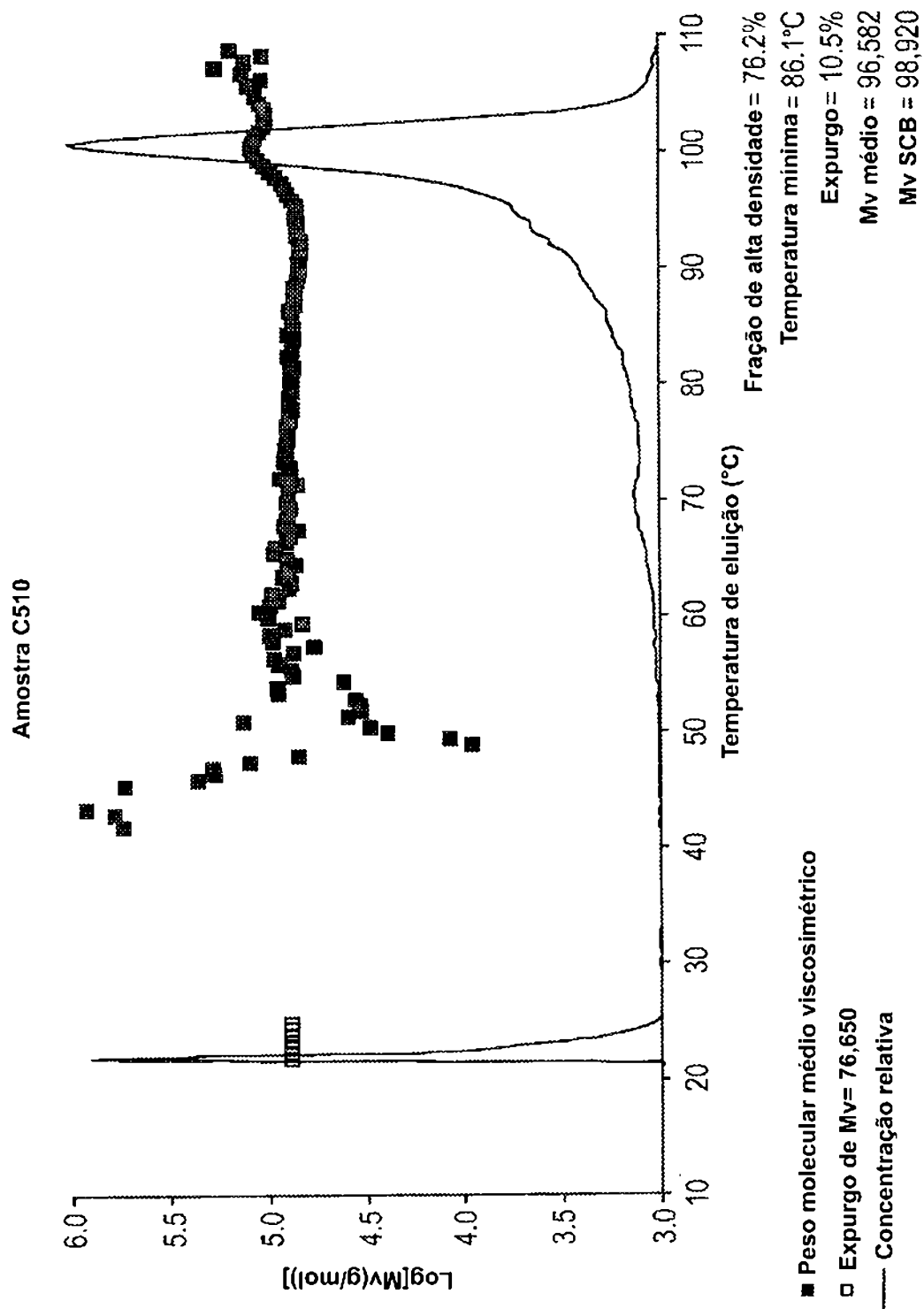


FIG.10

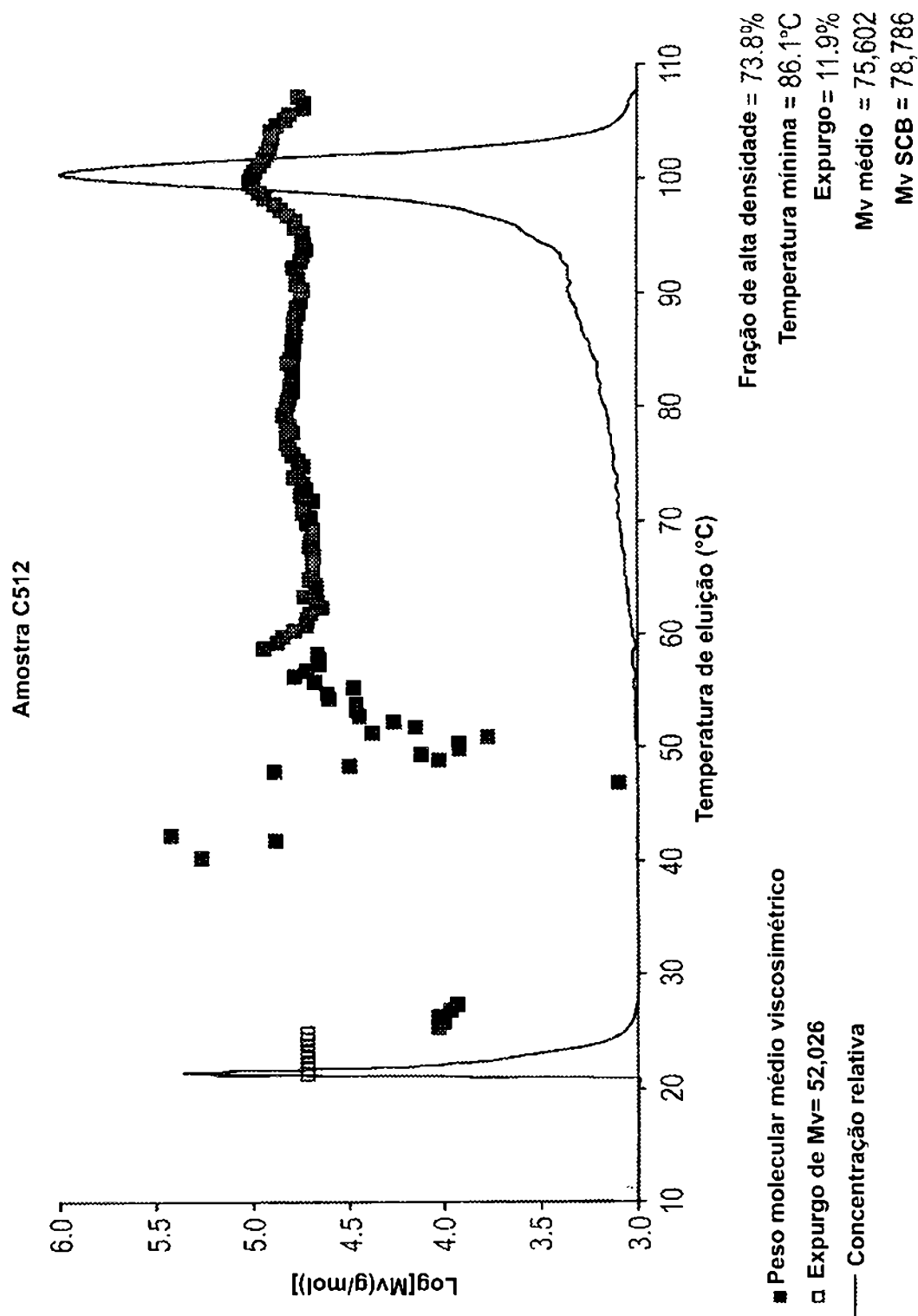


FIG.11

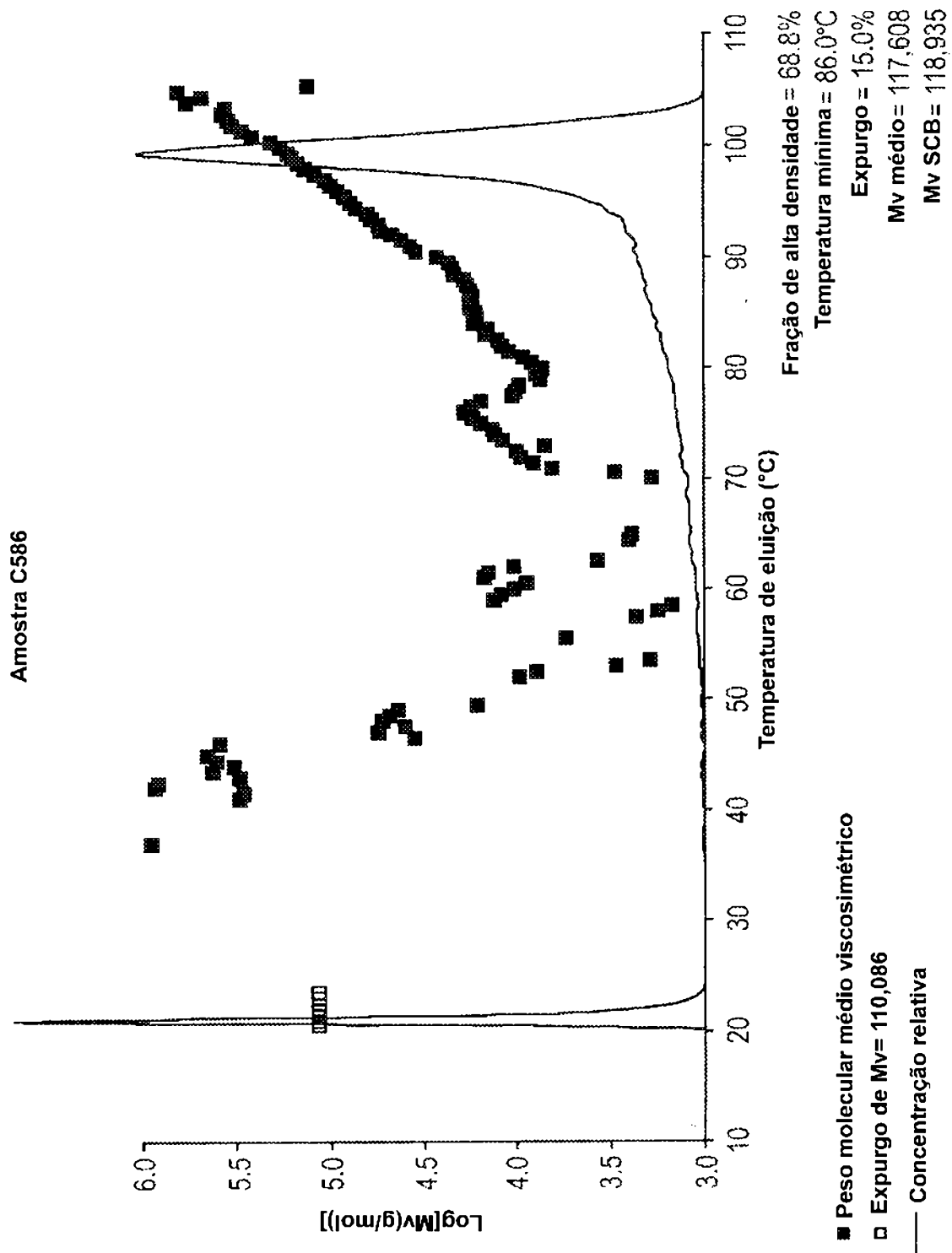


FIG.12

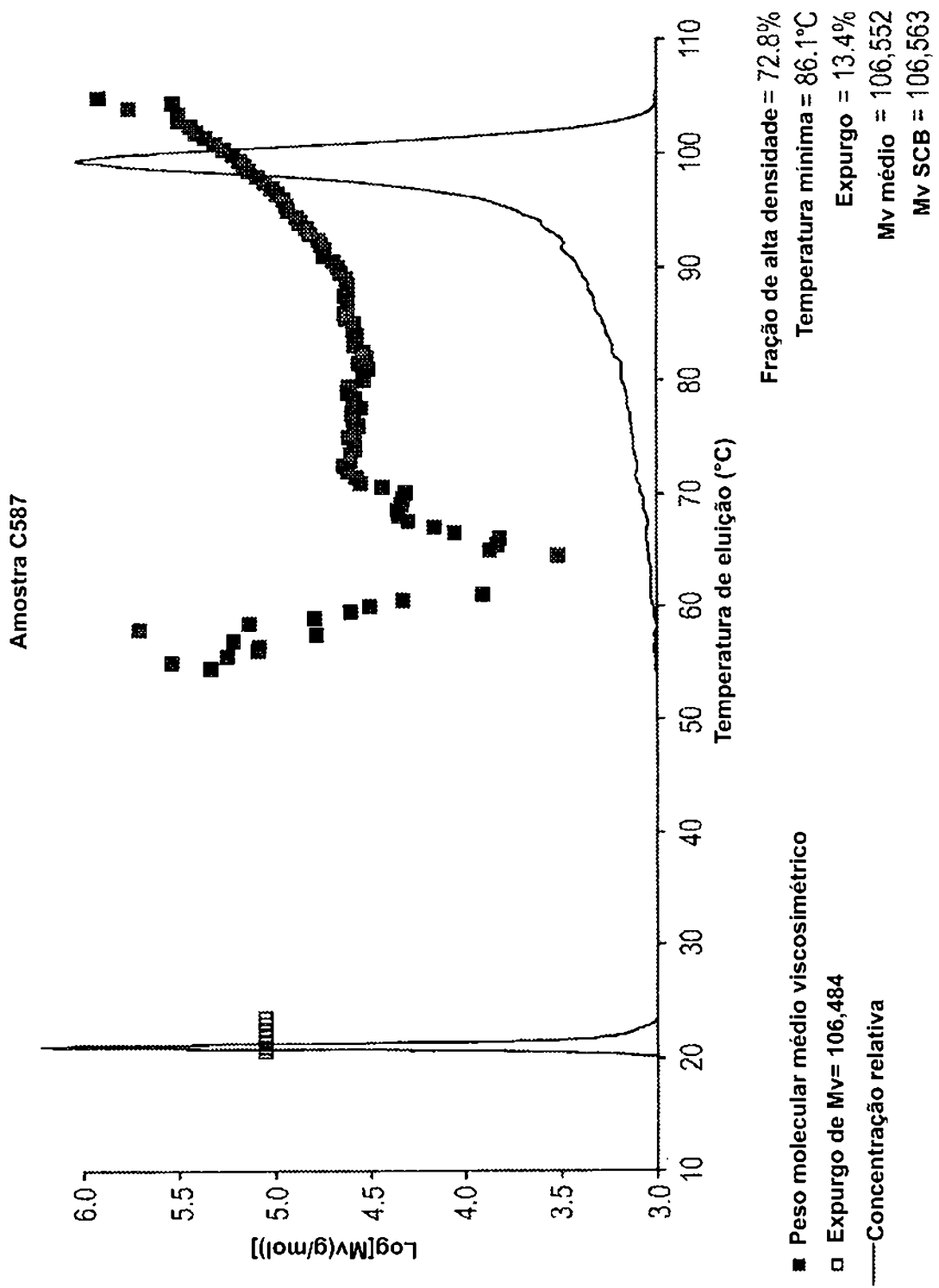


FIG.13

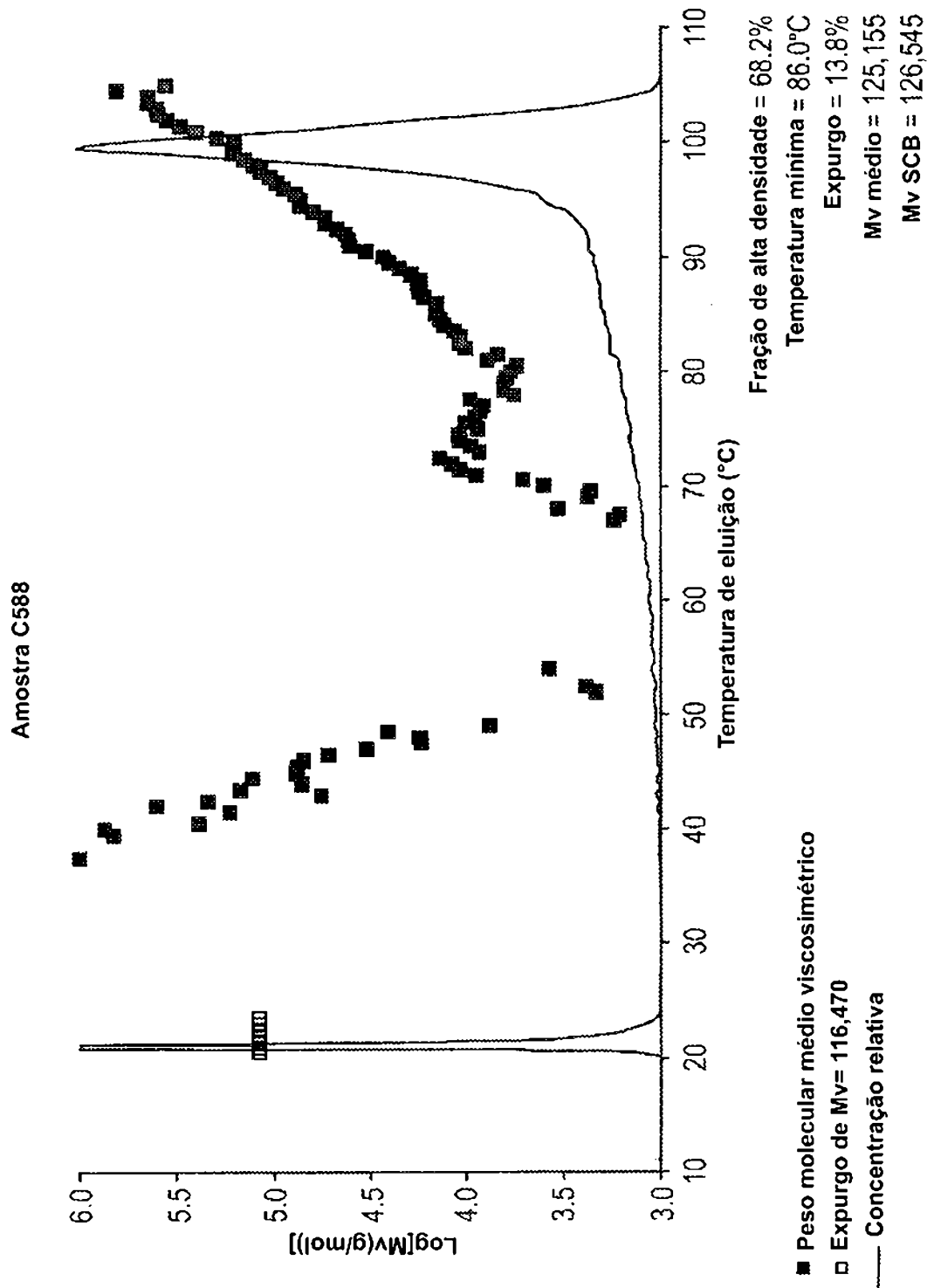


FIG.14

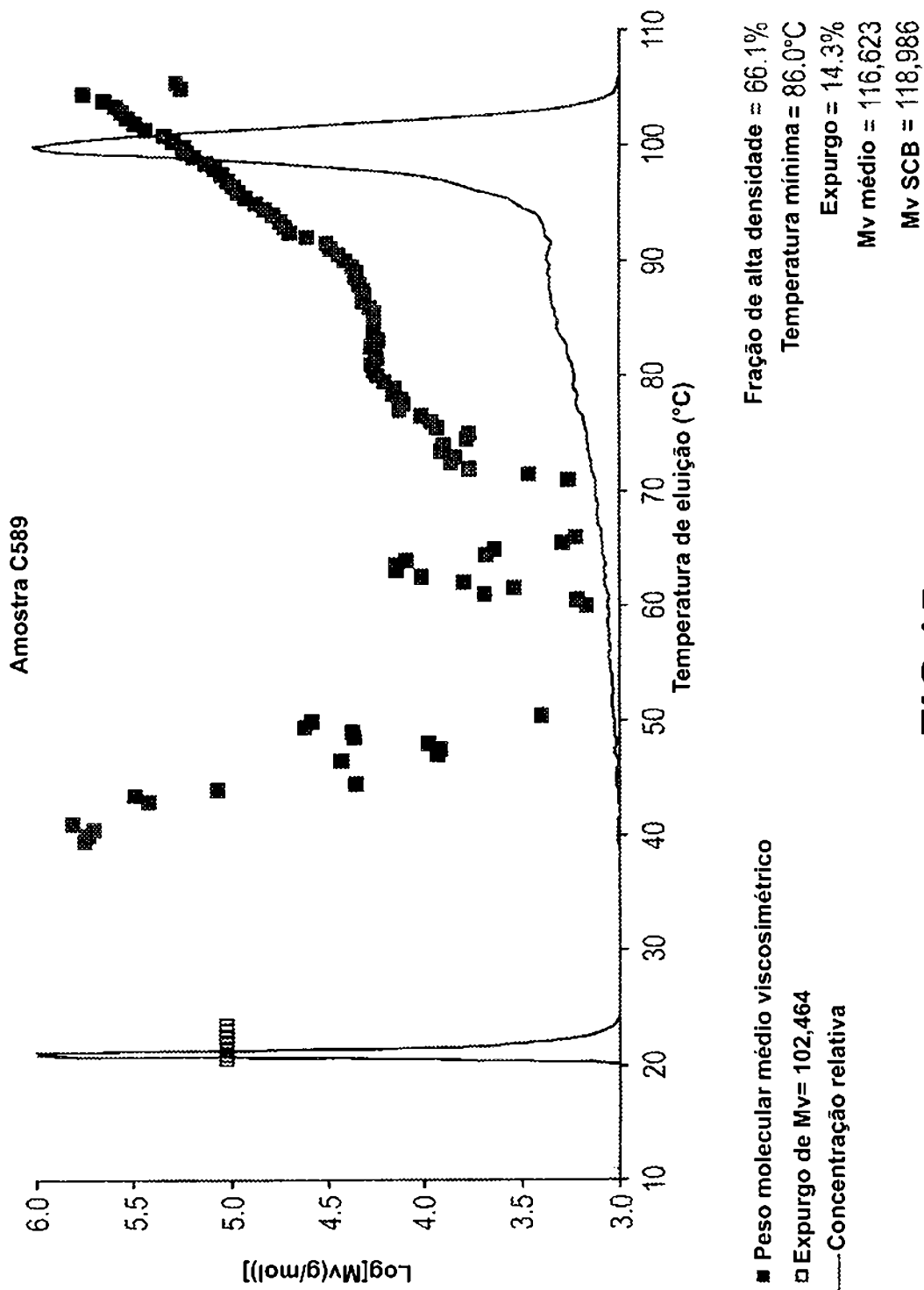


FIG.15

■ Peso molecular médio viscosimétrico
 □ Expurgo de Mv = $102,464$
 — Concentração relativa

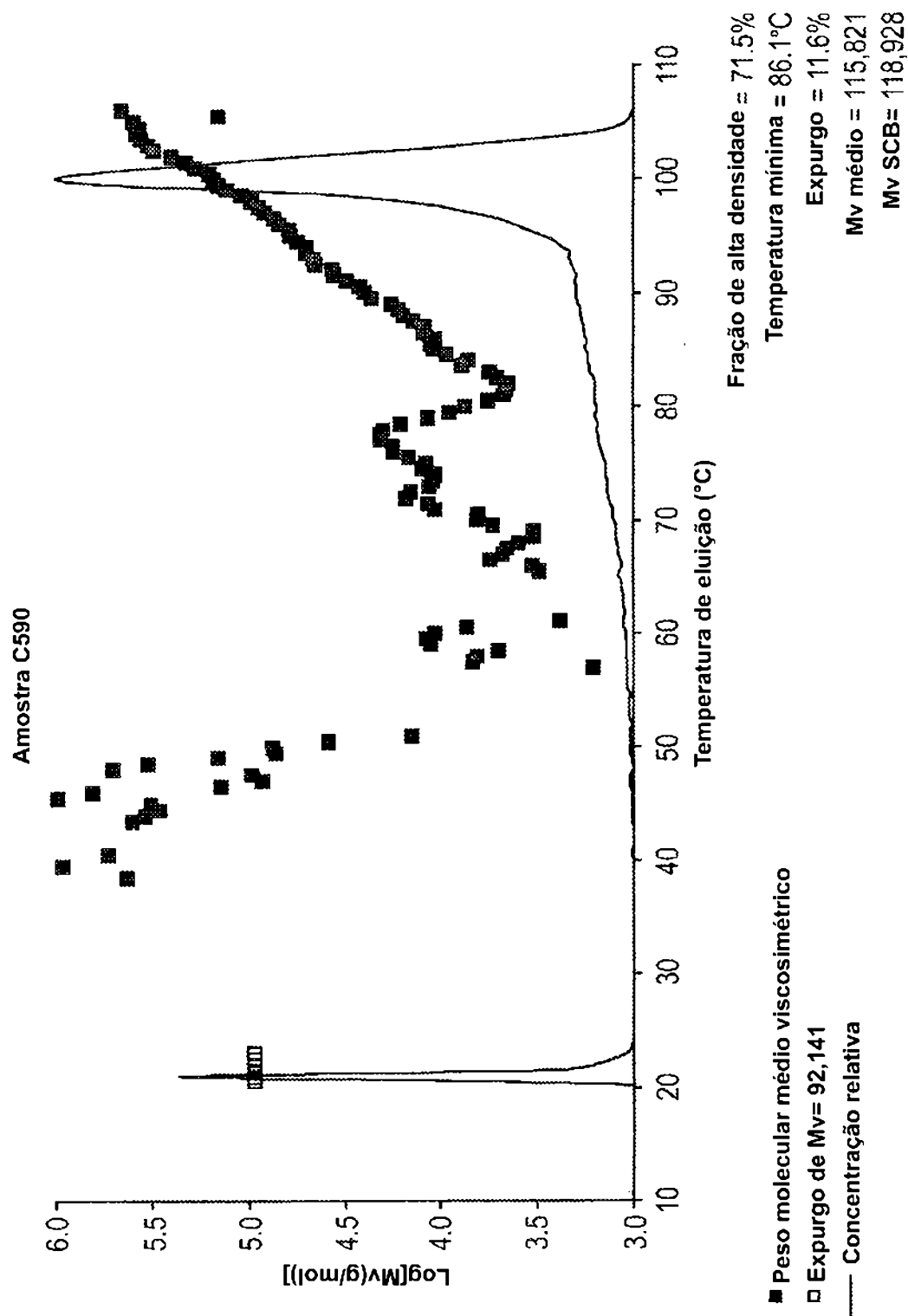


FIG.16

Amostra C591

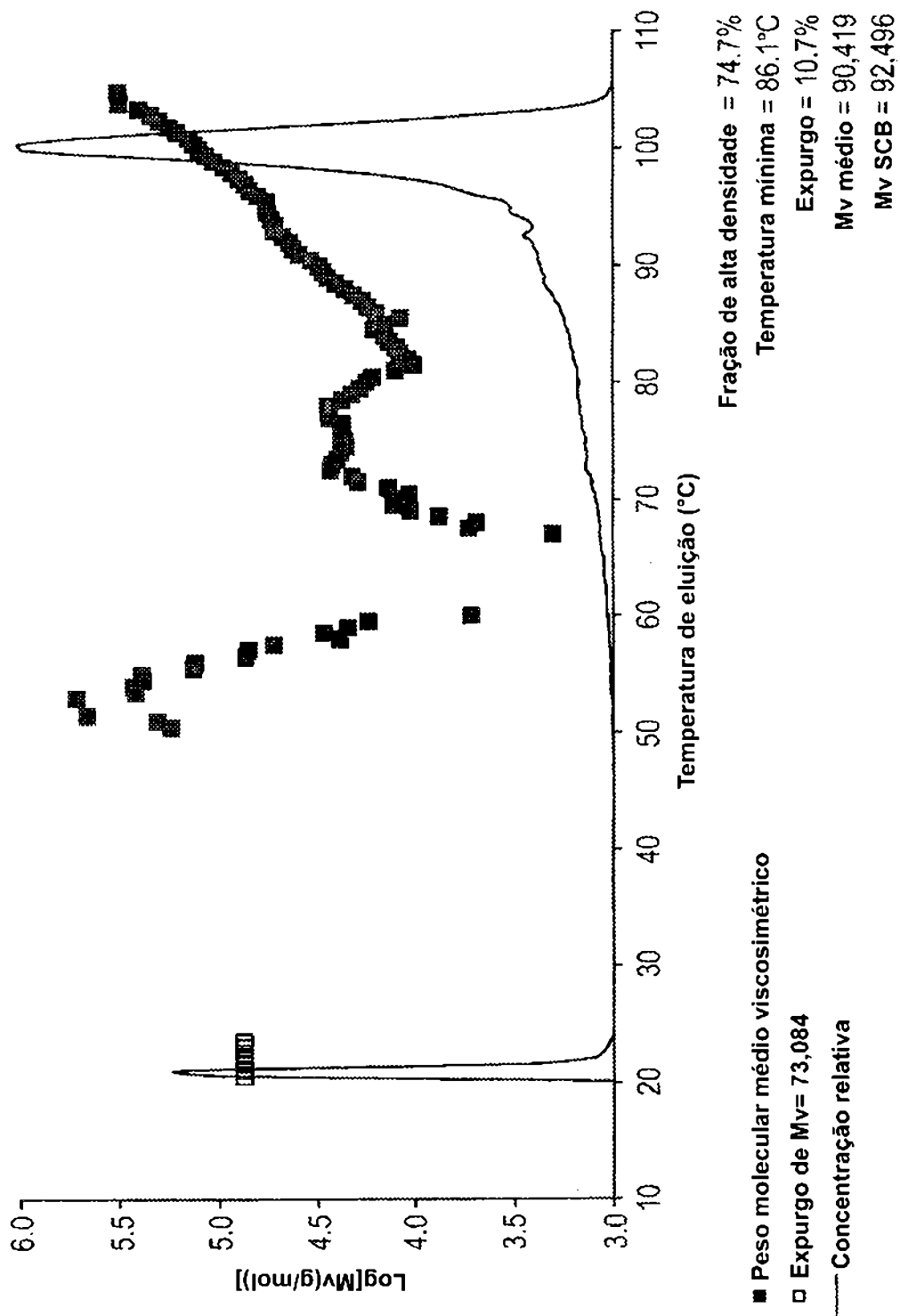


FIG.17

Amostra C592

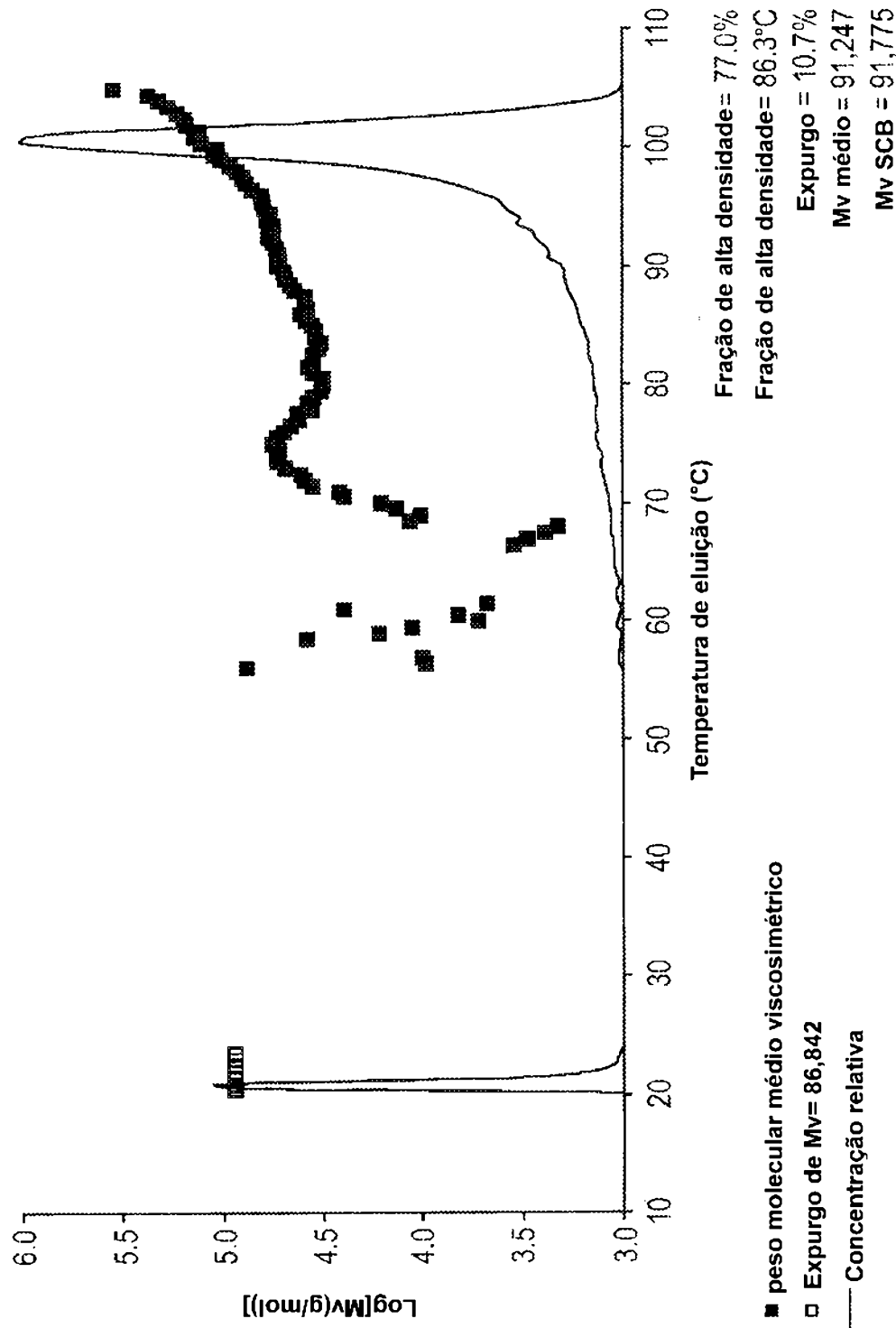


FIG.18

Amostra C636

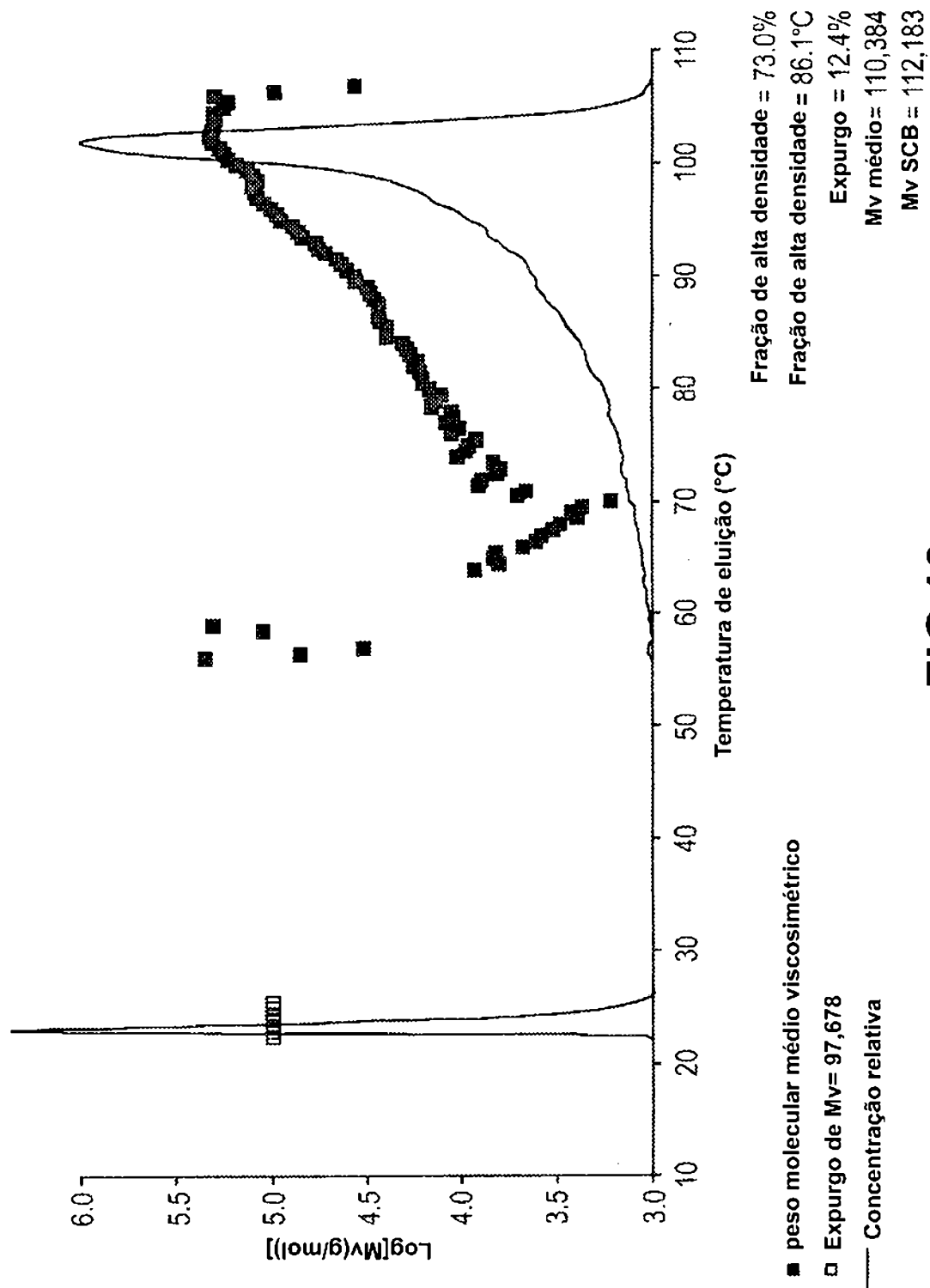


FIG.19

Amostra C916

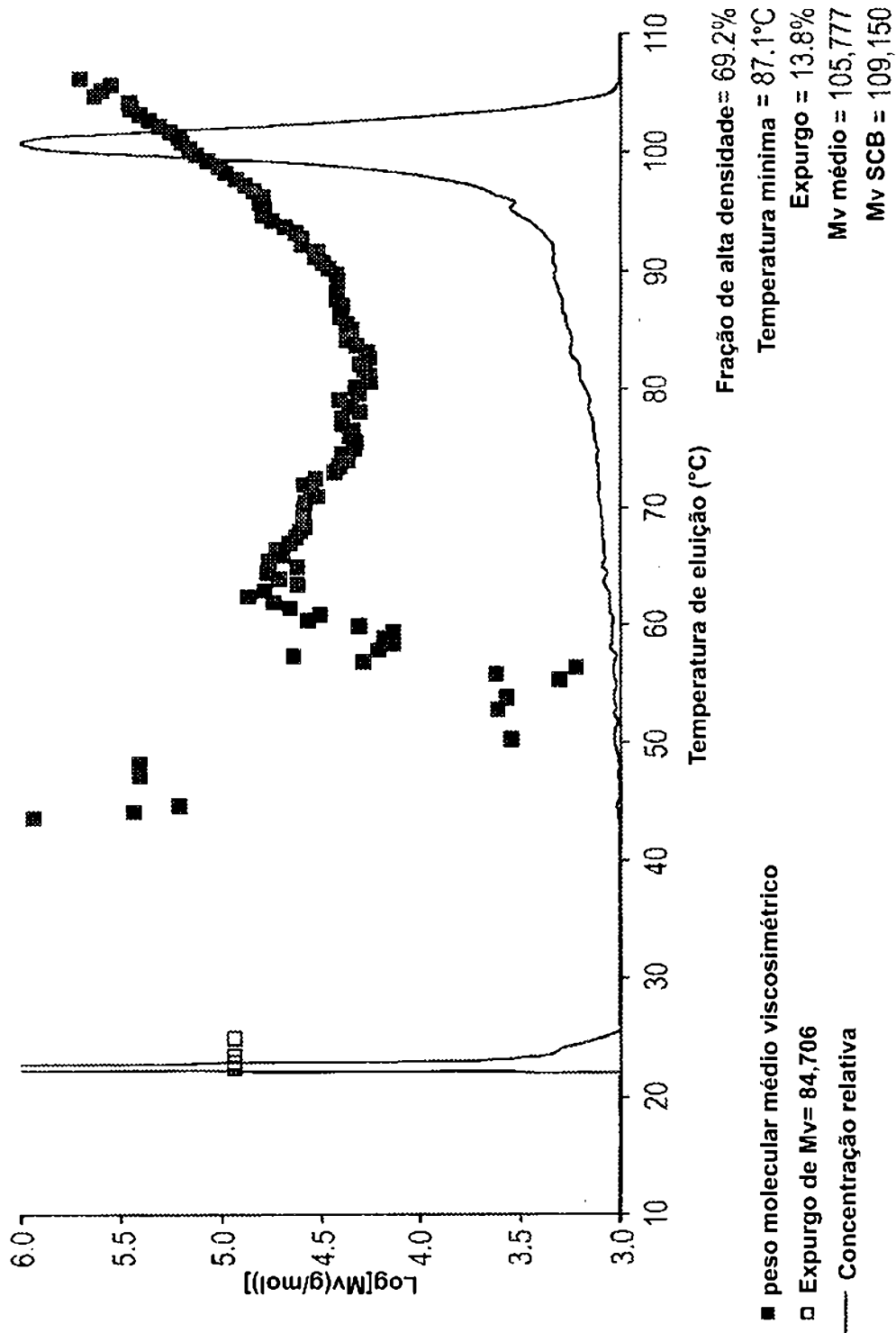


FIG.20

Amostra C918

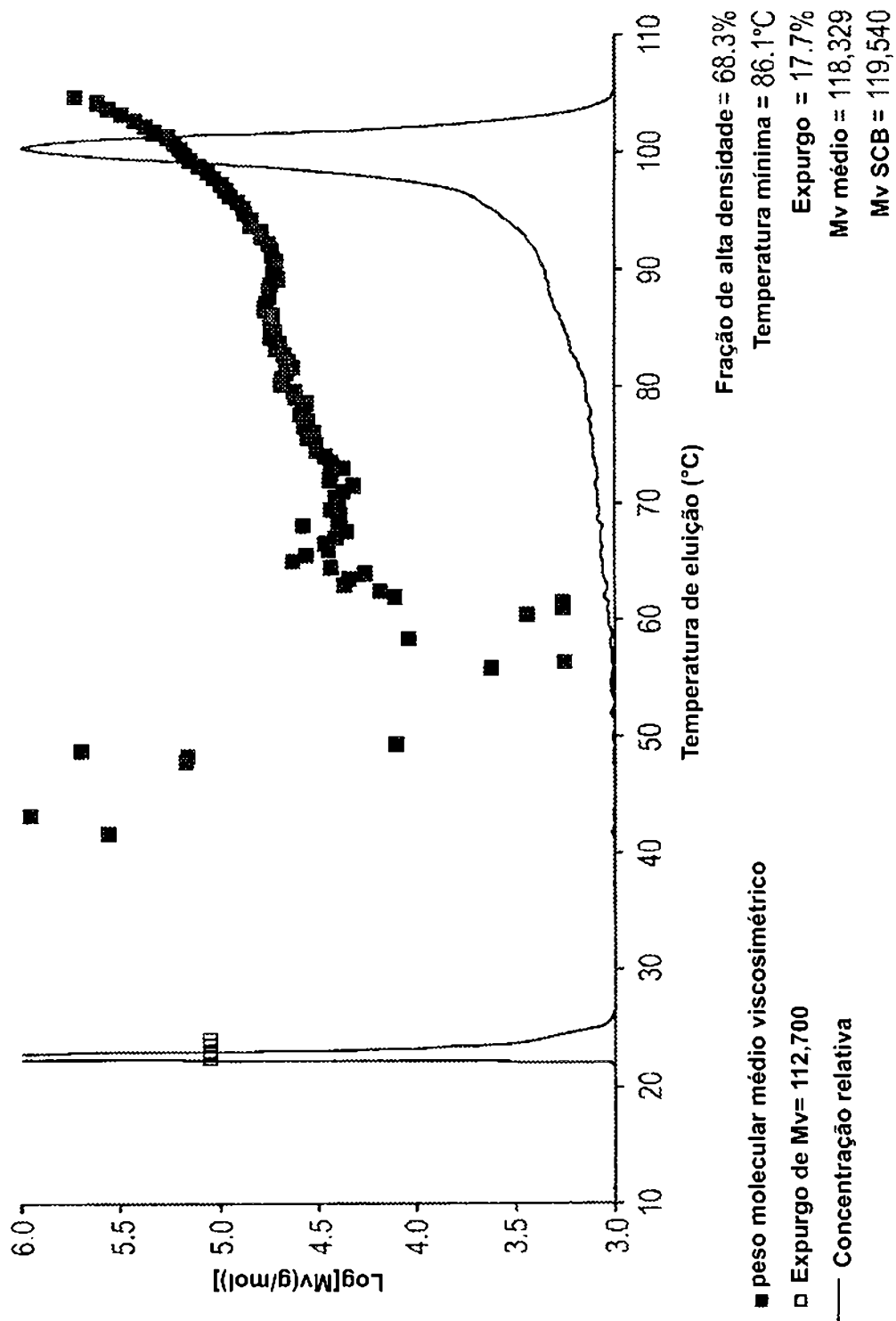


FIG.21

Amostra C919

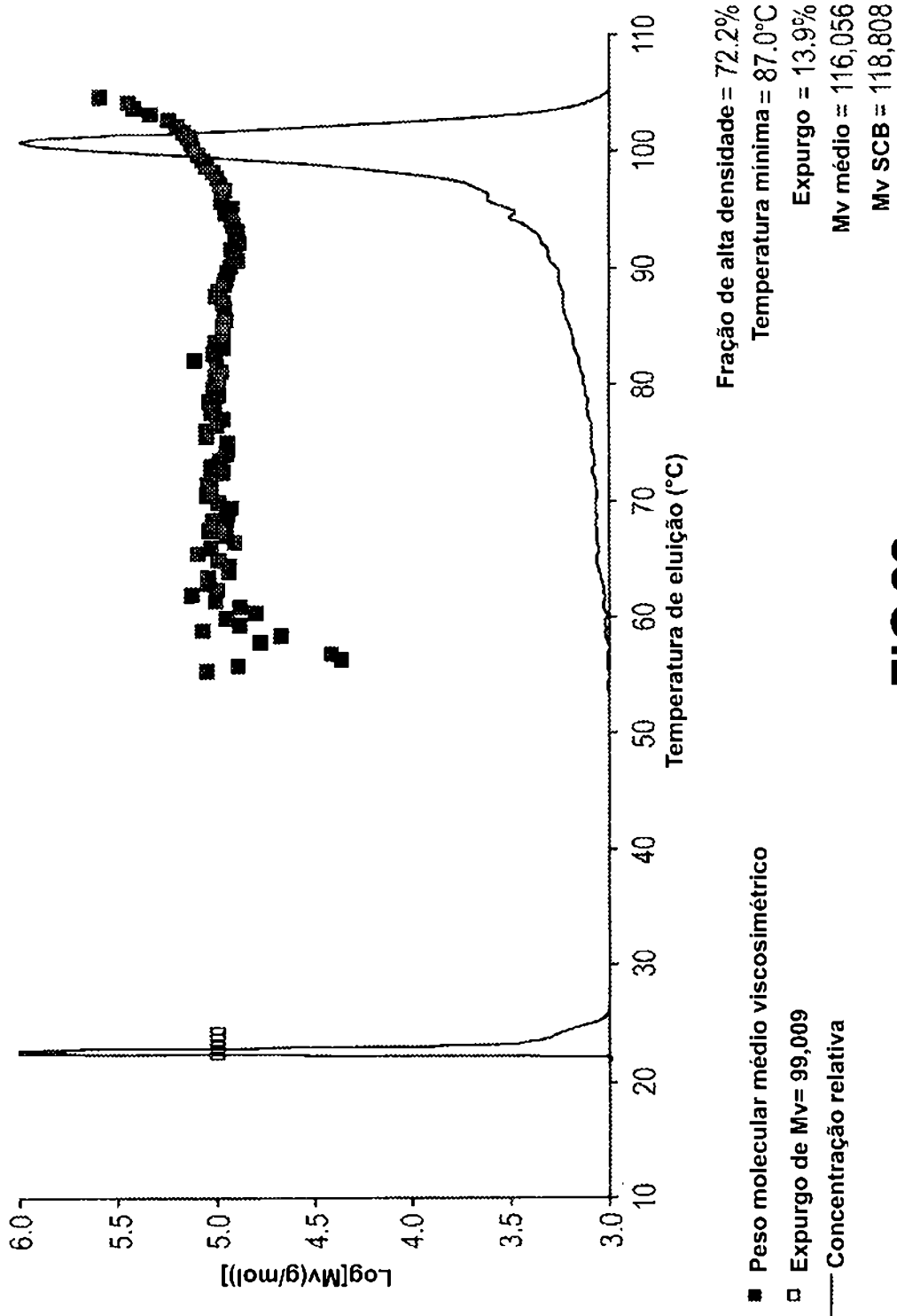
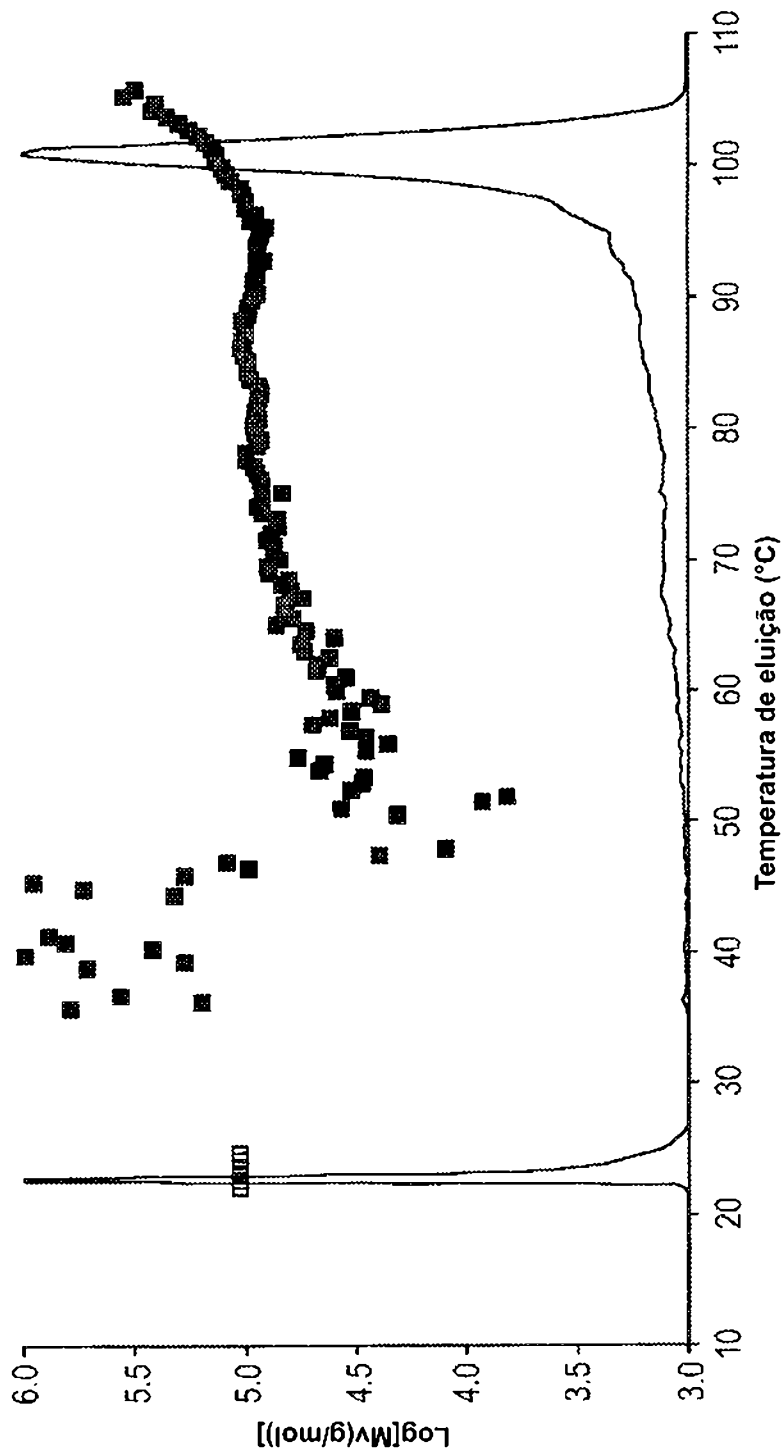


FIG.22

Amostra C920



■ Peso molecular médio viscosimétrico
 □ Expurgo de Mv= 104,622
 — Concentração relativa

Fração de alta densidade = 67,6%
 Temperatura mínima = 86,4°C
 Expurgo = 14,8%
 Mv médio = 115,947
 Mv SCB = 117,914

FIG.23

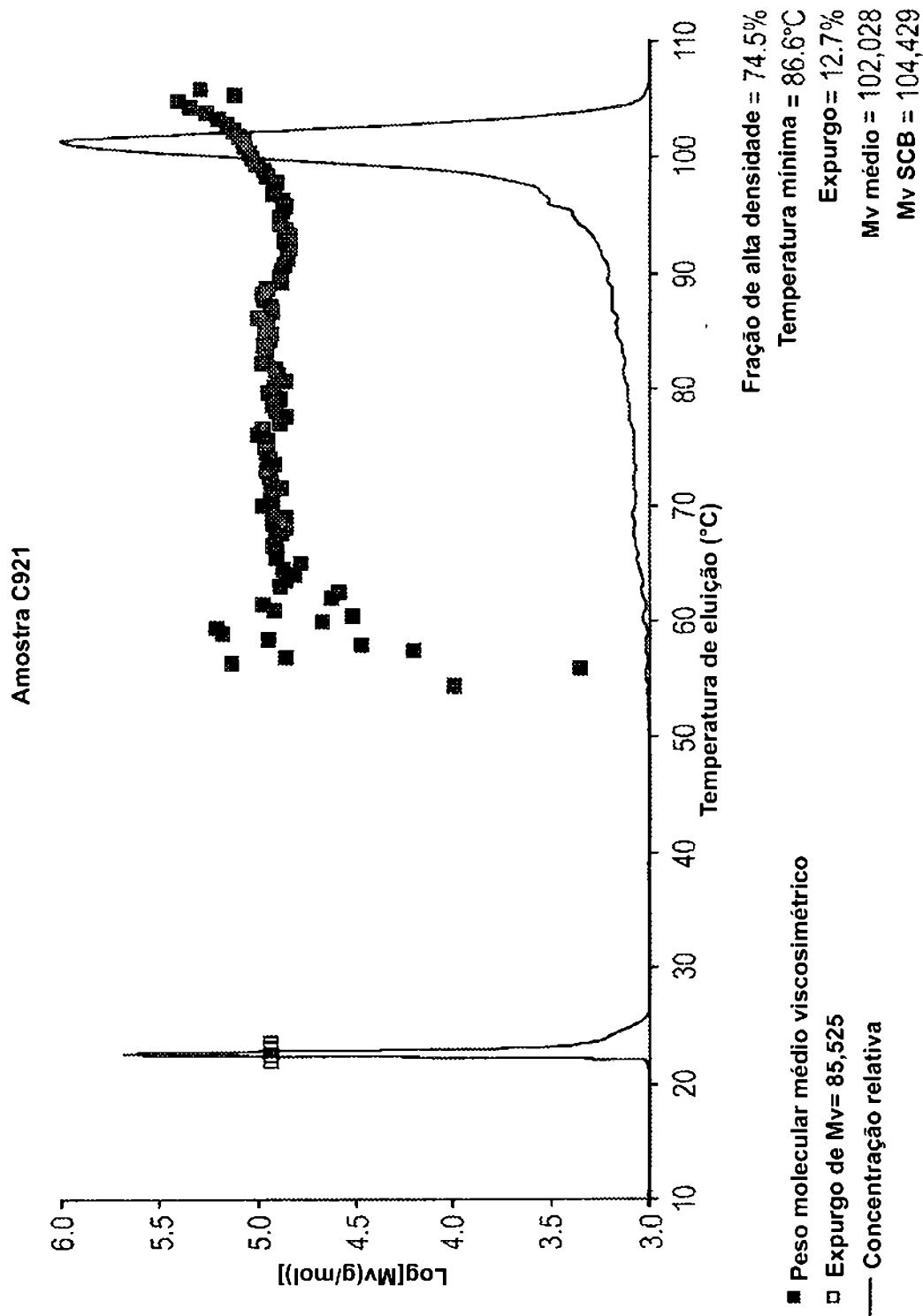


FIG.24

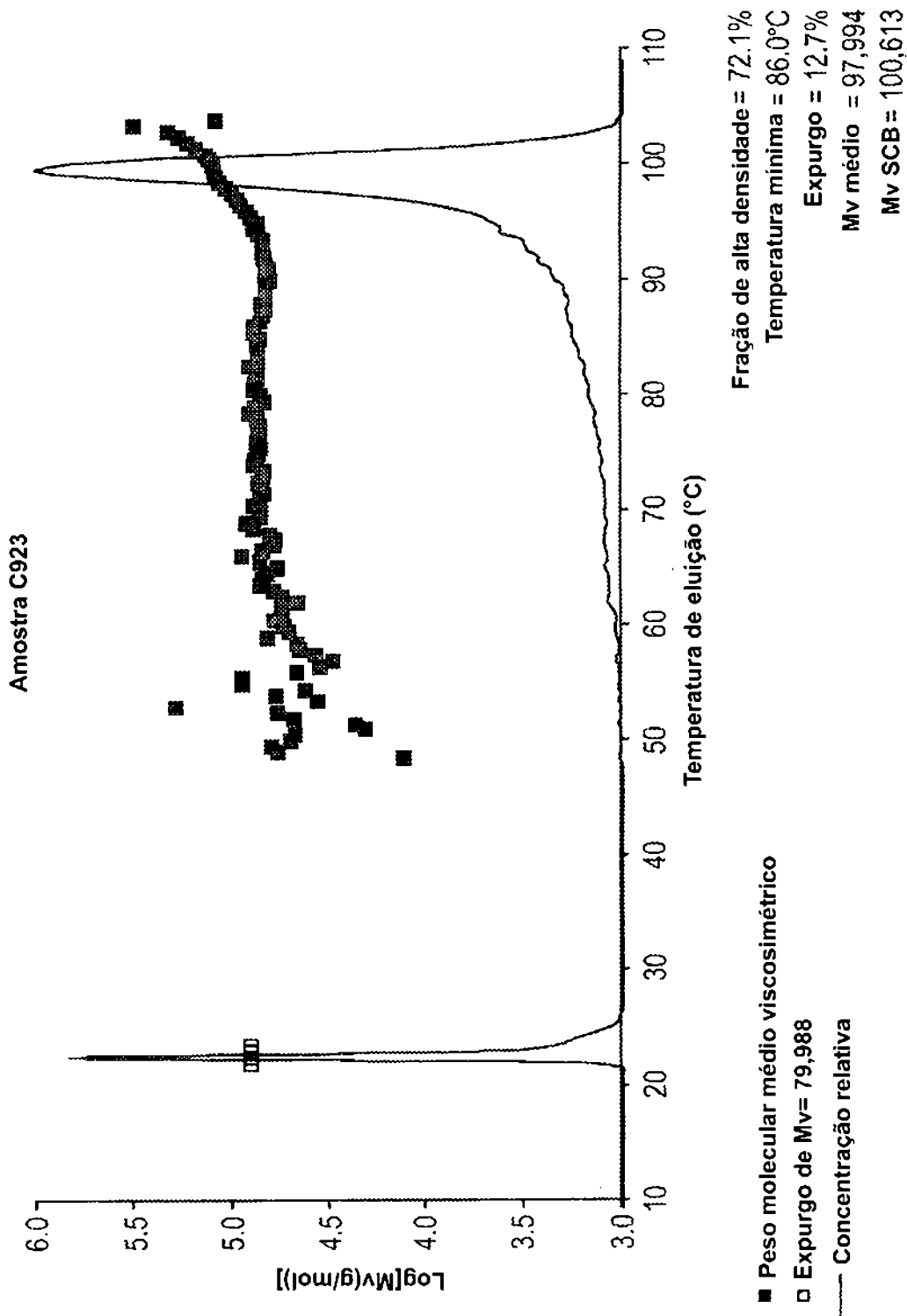


FIG.25

Amostra C924

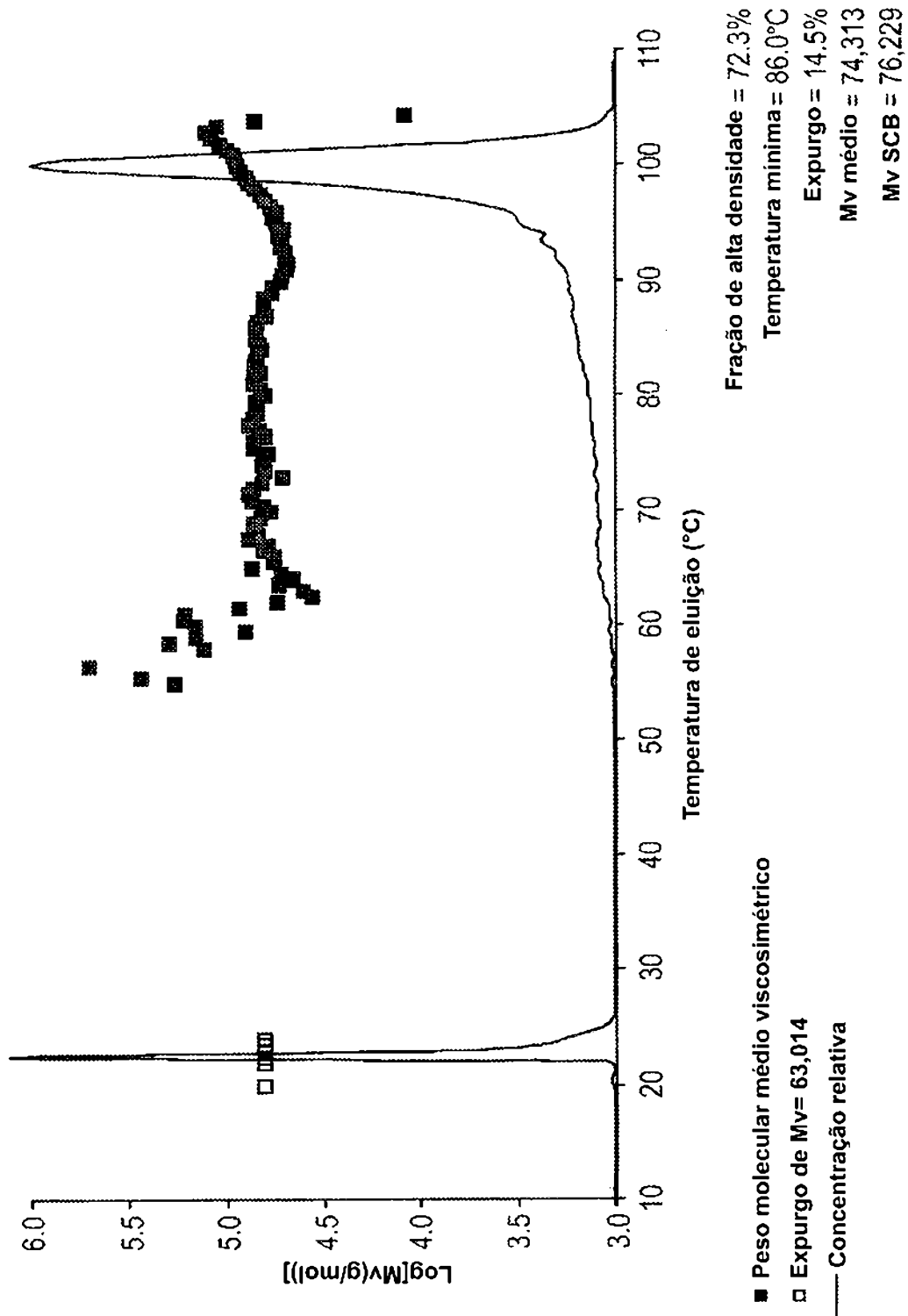


FIG.26

Amostra COM049

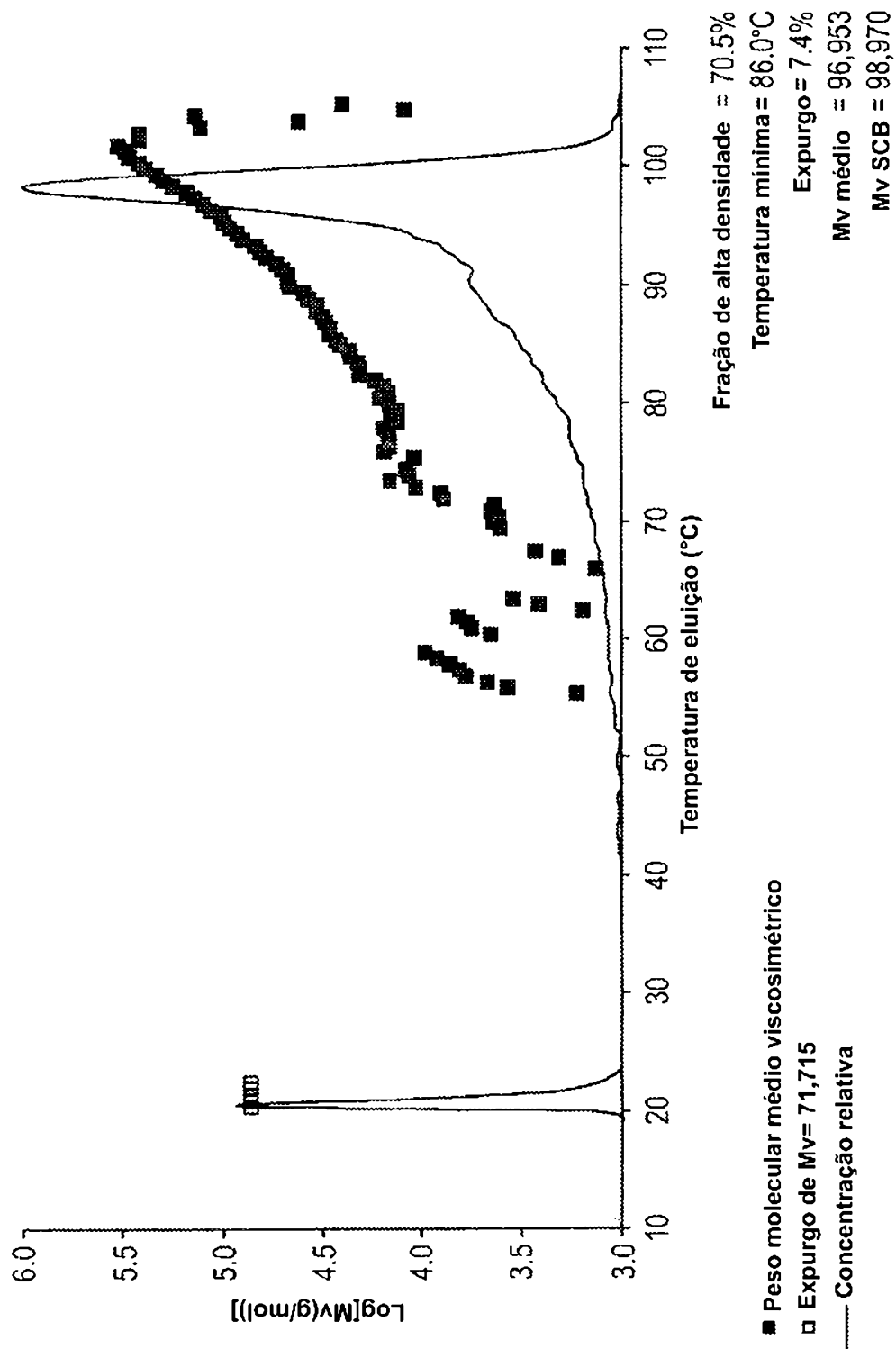


FIG.27

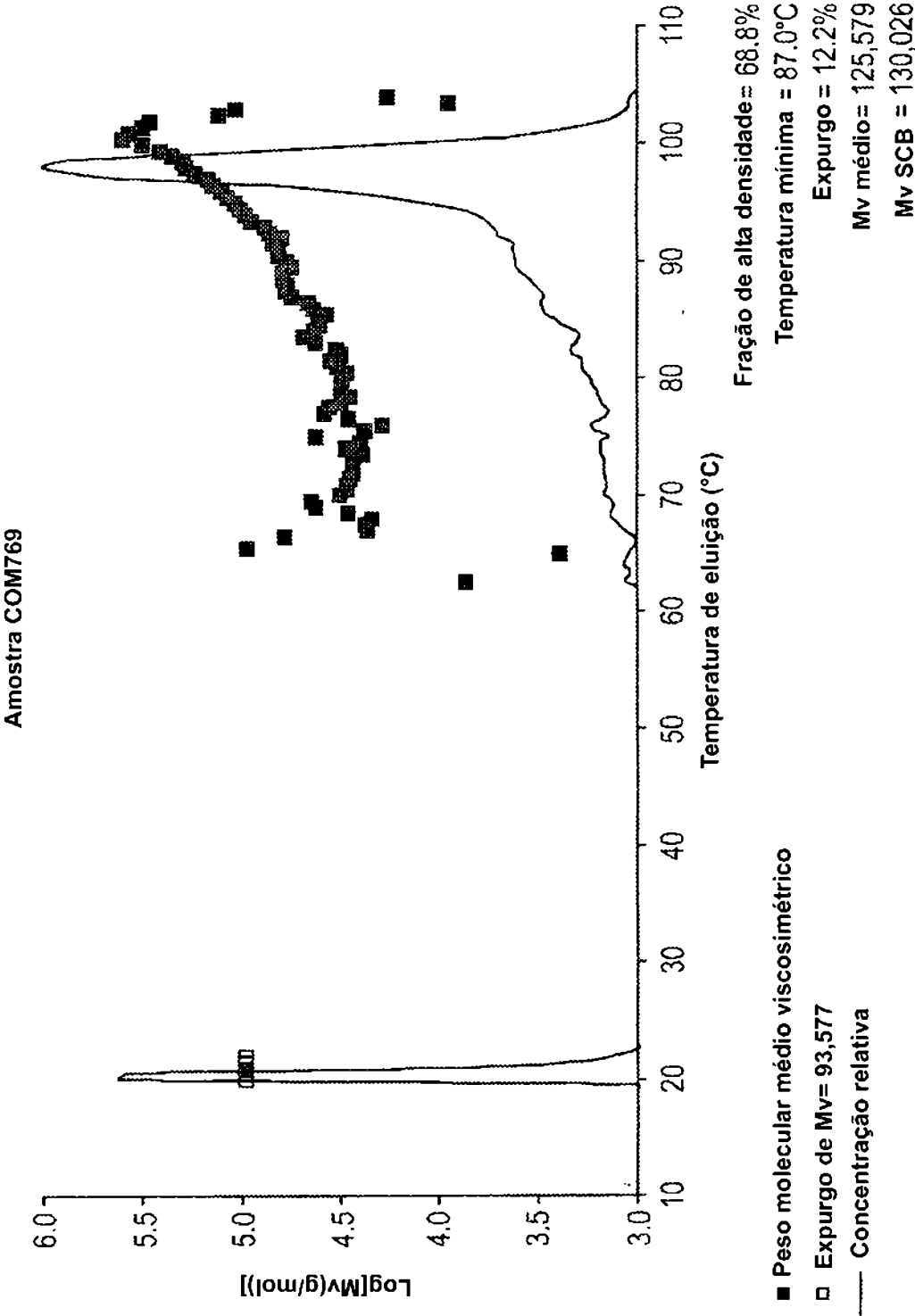


FIG.28

Exemplo Inventivo D2-4

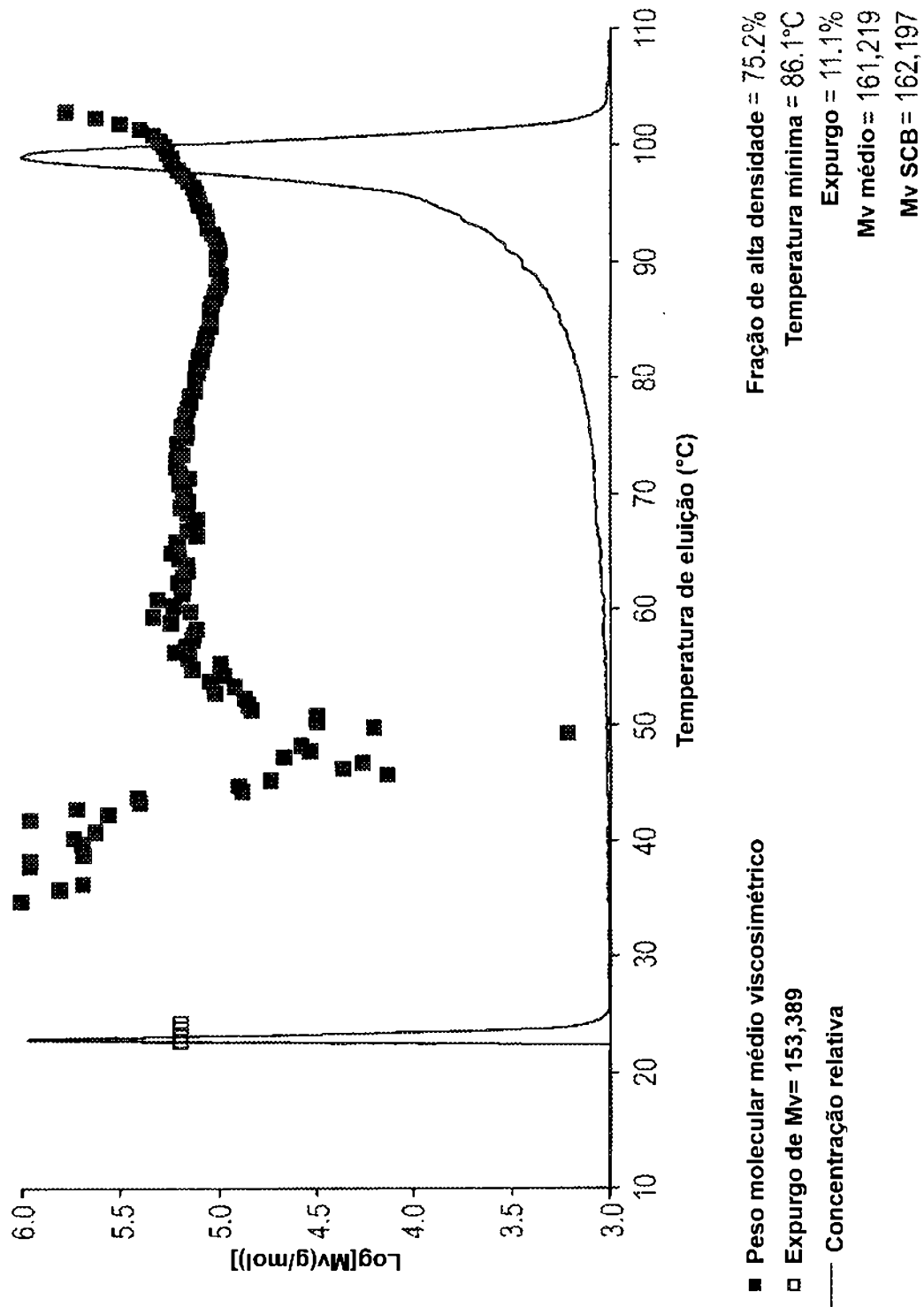


FIG.29

Perfilometria experimental

Esquema de coleta de dados

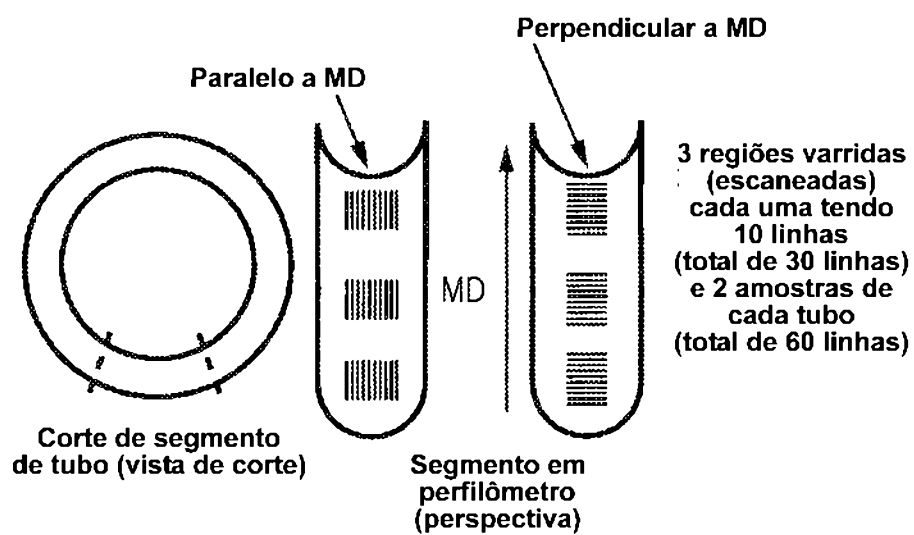


FIG.30

31/33

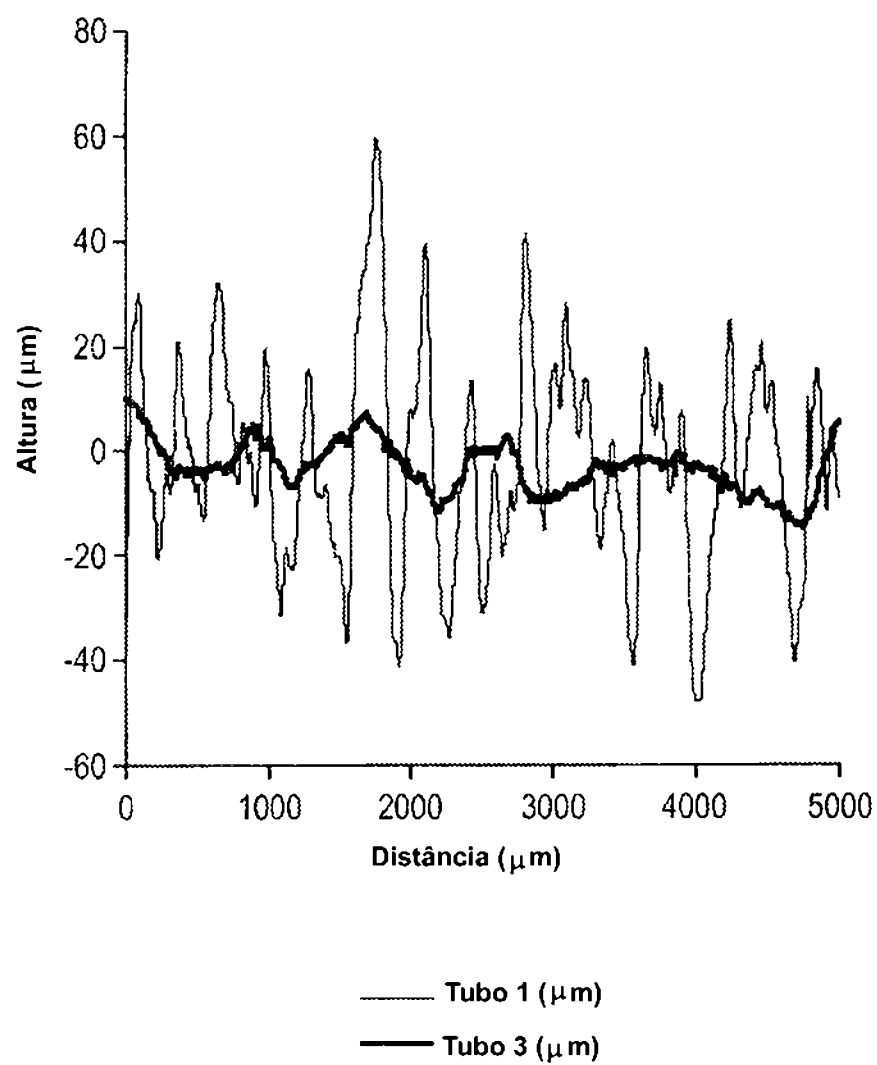


FIG.31

32/33

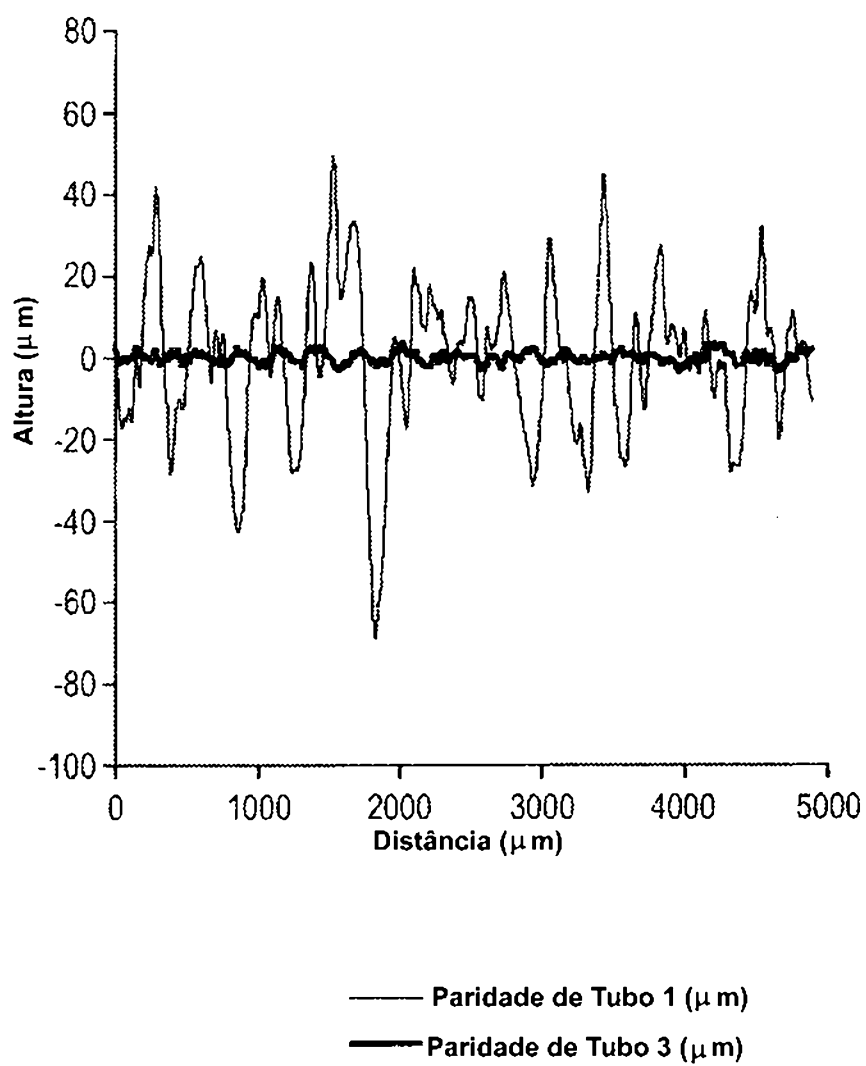
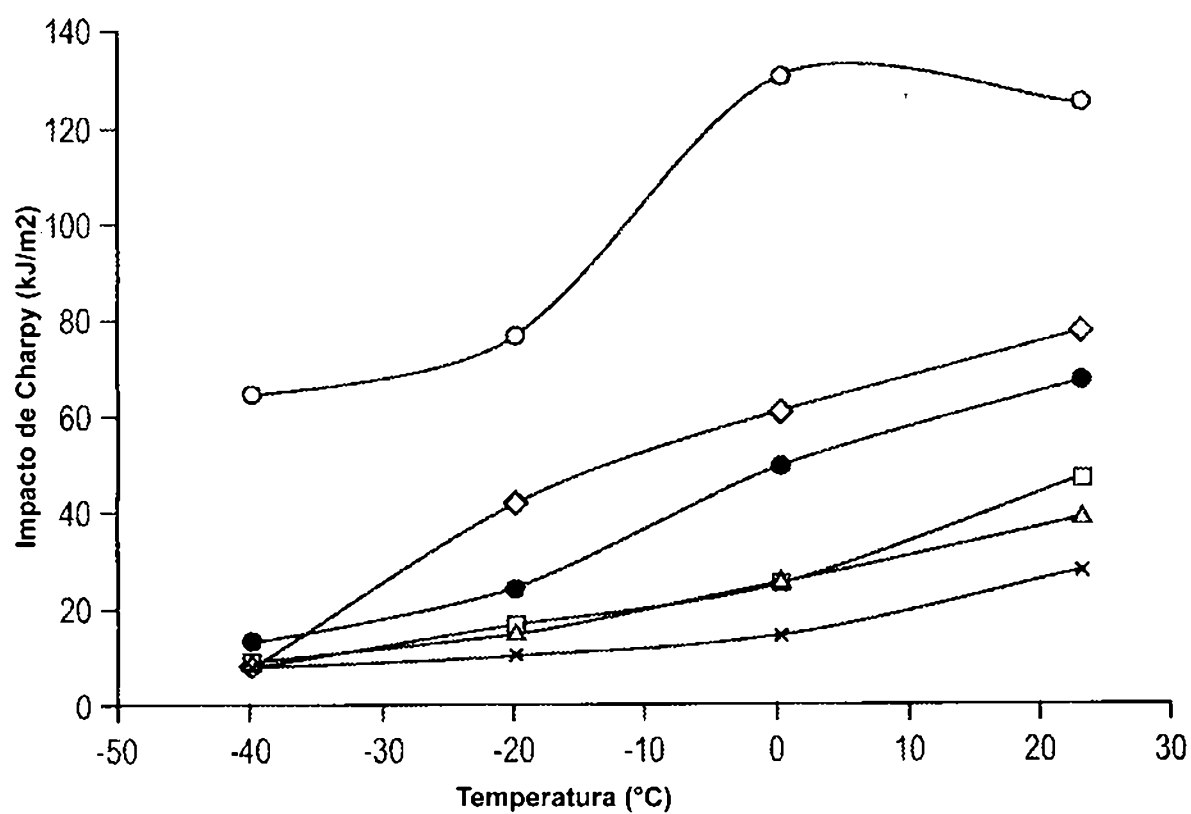


FIG.32

Impacto de Charpy vs temperatura



- ◇— Amostra A
- Amostra B
- △— Amostra C
- Amostra D2-4
- ×— Amostra D
- XD-66

FIG.33