



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

(11) PI 0608052-9 B1

(22) Data do Depósito: 03/03/2006

(45) Data de Concessão: 22/08/2017



(54) Título: COMPOSIÇÃO, PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO POR INICIAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES E ARTIGO

(51) Int.Cl.: C08L 23/06; C08F 210/16

(52) CPC: C08L 23/06,C08F 210/16,C08L 2666/06,C08F 2500/03,C08F 2500/11,C08F 2500/12

(30) Prioridade Unionista: 04/03/2005 US 60/658,962

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

(72) Inventor(es): THOMAS OSWALD; ANDREA M. RHODIUS; CHRISTOPHER R. EDDY;
CHRISTOPHER W. CONRAD

"COMPOSIÇÃO, PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO POR INICIAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES E ARTIGO"

Campo da invenção

[0001] A invenção em questão relaciona-se com uma composição polimérica etilênica de baixa densidade melhorada e método para produzir a mesma.

Antecedentes da invenção

[0002] Produzir películas a partir de resinas de polietileno ("PE") via processo de película soprada fundida (também conhecido como processo de bolha) é geralmente conhecido. No processo de sopro fundido, a estabilidade da bolha é um fator importante porque ela restringe a taxa de produção da película. Adicionalmente, a estabilidade da bolha está diretamente relacionada com a resistência de fundido ("MS") da resina.

[0003] Também é geralmente sabido que polietileno de baixa densidade e alta pressão ("PEBD") inerentemente possui uma resistência de fundido mais alta que polietileno linear ("PEL"). Portanto, PEBD é particularmente útil no sopro de bolhas de bitola espessa e grande diâmetro.

[0004] A produção de PEBD pode ser facilitada via diferentes métodos incluindo, mas não limitados a, processo de autoclave ou processo tubular. Embora resinas de PEBD de autoclave possam possuir uma alta resistência de fundido, as películas produzidas a partir de tais resinas falham em exibir o mesmo nível de tenacidade exibida pelas películas produzidas a partir de resinas PEBD tubulares tendo o mesmo índice de fundido (" μ M") que as resinas de PEBD de autoclave. Adicionalmente, embora a produção de resina de PEBD via um processo tubular, isto é usando um reator tubular, possa

prover uma conversão mais alta de etileno se comparado com um processo de autoclave; entretanto, o índice de fundido de uma resina tubular deve ser significativamente reduzido comparado com uma resina de autoclave para alcançar a mesma resistência de fundido que a resina de autoclave; portanto, isto pode conseqüentemente afetar a taxa de produção negativamente.

[0005] A publicação de patente européia n°. 0 069 806 A1 divulga um processo para produzir polietileno tendo propriedades físicas e químicas constantes.

[0006] O pedido de patente provisória U.S. n°. 60/624.434 divulga um processo para produzir composições de polietileno de baixa densidade e polímeros produzidos a partir das mesmas.

[0007] Apesar dos esforços de pesquisa para desenvolver e melhorar as resinas de alta resistência de fundido, ainda existe uma necessidade de uma resina de alta resistência de fundido adequada para produção de película de alta produção.

Sumário da invenção

[0008] A presente invenção é uma composição de polímero etilênico de baixa densidade melhorada e método para produzir a mesma. A composição polimérica de acordo com a presente invenção inclui um componente principal, e um componente secundário. O componente principal é uma resina de PEBD tendo um índice de fundido (I_2) na faixa de cerca de 0,01 dg/min a cerca de 100 dg/min, uma razão de $M_w(\text{abs})/M_w(\text{GPC})$ de 2,6 ou menor, e uma resistência de fundido menor que $(14,0 e^{(-1,05 \cdot \log_{10}(\text{MI}))})$ cN. O componente secundário é uma resina de PEBD tendo um índice de fundido (I_2) menor que cerca de 5 dg/min, uma distribuição de peso molecular maior que cerca de 7, e

uma razão de $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)}$ de pelo menos 2,7. A composição polimérica da presente invenção pode adicionalmente incluir componentes adicionais. Adicionalmente, o processo de polimerização por iniciação via radicais livres de acordo com a presente invenção inclui as seguintes etapas: prover etileno; e reagir o etileno em um sistema reator, o qual inclui pelo menos um reator tubular e pelo menos um reator de autoclave, em uma faixa de alta pressão de cerca de 18.000 psig a cerca de 55.000 psig, a uma temperatura de reator de cerca de 190°C a cerca de 400°C, sendo que o etileno alimentado nos reatores é dividido em múltiplas correntes de alimentação de etileno, e pelo menos uma das correntes de alimentação de etileno para dentro do reator tubular consiste essencialmente do etileno não reagido. Adicionalmente, o processo de polimerização por iniciação via radicais livres de acordo com a presente invenção pode adicionalmente incluir as etapas de prover pelo menos um ou mais comonômeros; e reagir o etileno e o(s) comonômero(s) no sistema reator em uma faixa de alta pressão de cerca de 18.000 psig a cerca de 55.000 psig, a uma temperatura de reator de cerca de 190°C a cerca de 400°C.

Descrição detalhada da invenção

[0009] A presente invenção relaciona-se com uma composição de polímero etilênico de baixa densidade melhorada e método para produzir a mesma.

[0010] Os seguintes termos devem ter o significado dado para os propósitos desta invenção:

[0011] Resistência de fundido, como usado aqui, se refere à tensão ou força (como aplicada por um tambor de bobinamento equipado com uma célula de tensão) requerida para extrair um

extrudado fundido a uma velocidade de arraste na qual a resistência de fundido forma um platô antes da taxa de ruptura acima de seu ponto de fusão à medida que ela passa através da matriz de um plastômetro standard tal como o descrito na ASTM D1238-E.

[0012] Polímero, como usado aqui, se refere a um composto polimérico preparado polimerizando monômeros, sejam do mesmo tipo ou diferentes. O termo genérico polímero, portanto, inclui o termo "homopolímeros", que se refere a polímeros preparados de somente um tipo de monômero, bem como "copolímero", que se refere a polímeros preparados de dois ou mais monômeros diferentes.

[0013] O termo "PEBD", que também pode ser referido como "polímero de etileno de alta pressão", "resina de baixa densidade e alta pressão", ou "polietileno altamente ramificado", é definido a significar que o polímero é parcialmente ou totalmente homopolimerizado ou copolimerizado em reatores autoclaves ou tubulares em pressões acima de 100 MPa (14.500 psi) com o uso de iniciadores de radicais livres, tais como peróxidos (veja por exemplos a US 4.599.392, incorporada aqui por referência).

[0014] O termo "PE linear" ou "PEL", como usado aqui, se refere a qualquer copolímero ou homopolímero de polietileno linear, substancialmente linear ou heterogêneo. O PE linear pode ser produzido por qualquer processo tal como em fase gasosa, fase de solução, ou pasta ou combinações dos mesmos. O PE linear pode consistir de um ou mais componentes, cada um dos quais é também um PE linear.

[0015] O termo distribuição de peso molecular ou "MWD", como usado aqui, se refere à razão de peso molecular médio

ponderado (M_w) para peso molecular médio numérico (M_n), isto é (M_w/M_n).

[0016] A razão $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)}$, como usada aqui, se refere à razão de $M_{w(ABS)}$ para $M_{w(GPC)}$; sendo que $M_{w(ABS)}$ é o peso molecular médio ponderado derivado da área de dispersão de luz em ângulo baixo (tal como 15 graus) e massa injetada de polímero, e o $M_{w(GPC)}$ é o peso molecular médio ponderado obtido de uma calibração de GPC. O detector de dispersão de luz é calibrado para produzir o peso molecular médio ponderado equivalente como o Instrumento de GPC para um padrão de homopolímero de polietileno linear tal como NBS 1475.

[0017] A composição de polímero de baixa densidade de acordo com a presente invenção inclui um componente principal, e um componente secundário.

[0018] O componente principal pode ser qualquer poliolefina. Preferivelmente, o componente principal pode ser um polímero de etileno, p.ex., um polietileno de baixa densidade e alta pressão ("PEBD"). O componente principal pode ter um índice de fundido (I_2); por exemplo, o componente principal pode preferivelmente ter um índice de fundido (I_2) na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 100 dg/min. Mais preferivelmente, o componente principal pode ter um índice de fundido (I_2) na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 5,0 dg/min, e o mais preferivelmente, na faixa de cerca de 0,2 a cerca de 2,0 dg/min. O componente principal pode ter qualquer resistência de fundido; por exemplo, o componente principal pode ter uma resistência de fundido menor que $(14,0e^{(-1,05 \cdot \log(MI))})$ cN. O componente principal pode ter qualquer razão $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)}$; por exemplo, o componente principal pode ter uma razão $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)}$ menor que 2,6. O componente principal pode

ter qualquer densidade; por exemplo, o componente principal pode ter uma densidade na faixa de cerca de 0,917 a cerca de 0,935 g/cm³.

[0019] O componente secundário pode ser qualquer poliolefina, Preferivelmente, o componente secundário pode ser um polímero de etileno, p.ex., um polietileno de baixa densidade e alta pressão ("PEBD"). O componente secundário pode ter qualquer índice de fundido (I_2); por exemplo, o componente secundário pode ter um índice de fundido (I_2) menor que cerca de 5,0 dg/min. Preferivelmente, o componente menor pode ter um índice de fundido (I_2) na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 2,0 dg/min; mais preferivelmente, um índice de fundido (I_2) na faixa de cerca de 0,2 a cerca de 1,0 dg/min; e o mais preferivelmente, um índice de fundido (I_2) na faixa de cerca de 0,2 a cerca de 0,7 dg/min. O componente secundário pode ter qualquer distribuição de peso molecular ("MWD"); por exemplo, o componente secundário pode preferivelmente ter uma distribuição de peso molecular maior que 7. Mais preferivelmente, o componente secundário pode ter uma distribuição de peso molecular maior que 10. O componente secundário pode ter qualquer razão $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)}$; por exemplo, o componente secundário pode ter uma razão $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)}$ de pelo menos 2,7. Preferivelmente, o componente secundário pode ter uma razão $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)}$ maior que 3; e o mais preferivelmente, o componente secundário pode ter uma razão $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)}$ maior que 3,5. O componente secundário pode ter qualquer densidade; por exemplo, o componente secundário pode ter uma densidade na faixa de cerca de 0,917 a cerca de 0,935 g/cm³.

[0020] A composição polimérica da presente invenção pode

compreender de cerca de 1 a cerca de 49 por cento em peso do componente secundário, baseado no peso total de ambos os componentes principal e secundário. Preferivelmente, a composição polimérica pode compreender de cerca de 3 a cerca de 25 por cento em peso do componente secundário, baseado no peso total de ambos os componentes principal e secundário; e o mais preferivelmente, a composição polimérica pode compreender de cerca de 5 a cerca de 15 por cento em peso do componente secundário, baseado no peso total de ambos os componentes principal e secundário. Adicionalmente, a composição polimérica pode compreender de cerca de 1 a cerca de 100 por cento em peso de ambos os componentes principal e secundário, baseado no peso da composição polimérica, e o restante da mesma pode ser qualquer outro componente adicional, como descrito abaixo. A composição polimérica pode ter qualquer índice de fundido (I_2); por exemplo, a composição polimérica pode preferivelmente ter um índice de fundido (I_2) na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 100,0 dg/min; e mais preferivelmente, um índice de fundido (I_2) na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 10,0 dg/min. A composição polimérica pode ter qualquer resistência de fundido; por exemplo, a composição polimérica pode ter uma resistência de fundido maior que $f \cdot (14,0e^{(-1,05 \cdot \log_{10}(MI)})}$); sendo que $f = 1$, preferivelmente $f = 1,1$, e o mais preferivelmente $f = 1,2$; e sendo que MI é o índice de fundido (I_2) da composição. A composição polimérica pode ter qualquer razão $M_w(\text{abs})/M_w(\text{GPC})$; por exemplo, a composição polimérica pode preferivelmente ter uma razão $M_w(\text{abs})/M_w(\text{GPC})$ maior que $\{1,2 + (7(M_w/10^6))\}$. A composição polimérica pode ter qualquer distribuição de peso molecular (MWD); por exemplo, a composição polimérica pode

preferivelmente ter uma distribuição de peso molecular menor que $\{3,0 + (4(M_w/10^5))\}$. A composição polimérica pode ter qualquer densidade; por exemplo a composição polimérica pode ter uma densidade na faixa de cerca de 0,86 a cerca de 0,96; ou na alternativa, a composição polimérica pode ter uma densidade na faixa de cerca de 0,917 a cerca de 0,935 g/cm³.

[0021] A composição polimérica pode adicionalmente incluir componentes adicionais incluindo, mas não limitados a, antioxidantes, agentes de deslizamento, agentes antibloqueio, estabilizantes de UV, aditivos, polímeros naturais, polímeros sintéticos tais como composições de polímeros de polietileno lineares, polietileno substancialmente lineares, de polímero de etileno linear homogeneamente ramificado, polímeros de etileno heterogeneamente ramificados, e misturas dos mesmos. Polímeros de polietileno substancialmente lineares são adicionalmente discutidos nas patentes U.S. n^{os} 5.272.236; 5.278.272; 5.582.923; e 5.733.155. As composições de polímero de etileno linear homogeneamente ramificado são adicionalmente discutidas na patente U.S. n^o. 3.645.992. Os polímeros de etileno heterogeneamente ramificados são adicionalmente discutidos nas patentes U.S. n^{os} 4.076.698, 3.914.342, e 5.854.045. O PEL pode ser produzido via polimerização em fase gasosa, fase de solução ou pasta, ou qualquer combinação das mesmas, usando qualquer tipo de reator ou configuração de reator conhecido na técnica, e ele pode adicionalmente ser modificado por quaisquer meios conhecidos na técnica, p.ex., intensificação de resistência de fundido usando feixe de elétrons, acoplamento com peróxido, preparação com oxigênio, e etc.

[0022] Em produção, a composição polimérica da presente

invenção pode ser produzida via diferentes métodos, por exemplo via mistura, reatores paralelos, e reatores autoclave-tubular em série.

[0023] A composição polimérica da presente invenção pode ser produzida via mistura. O processo de mistura é geralmente bem conhecido. Em geral, os componentes individuais, isto é componente principal e componente secundário, podem ser produzidos individualmente, e então misturados para produzir a composição polimérica da presente invenção.

[0024] Em alternativa, a composição polimérica da presente invenção pode ser produzida via reatores paralelos. O uso de reatores paralelos é geralmente bem conhecido. Em geral, os componentes individuais, isto é componente principal e componente secundário, são simultaneamente produzidos via reatores paralelos, e misturados para formar a composição polimérica da presente invenção após redução de pressão dos reatores.

[0025] Em uma outra alternativa, a composição polimérica da presente invenção pode ser produzida via reatores autoclave-tubular em série. Podem existir um ou mais dos reatores autoclave-tubular em série. O presente processo é descrito em termos de um único reator autoclave-tubular, entretanto, o presente processo não está limitado a um único reator autoclave-tubular, p.ex., múltiplos reatores autoclaves-tubulares em série. Quando um único reator autoclave-tubular é usado, o processo preferivelmente inclui um processo de polimerização por iniciação via radicais livres. A polimerização por iniciação de radicais livres pode incluir as seguintes etapas: prover etileno; e reagir o etileno em um sistema reator, o qual inclui pelo menos um

reator tubular e pelo menos um reator autoclave, em uma faixa alta de pressão de cerca de 18.000 psig a cerca de 55.000 psig, a uma temperatura de reator de cerca de 190°C a cerca de 400°C, sendo que o etileno alimentado nos reatores é dividido em múltiplas correntes de alimentação de etileno, e pelo menos uma das correntes de alimentação de etileno para dentro do reator tubular consiste essencialmente do etileno não reagido. Adicionalmente, o processo de polimerização por iniciação via radicais livres de acordo com a presente invenção pode adicionalmente incluir as etapas de prover pelo menos um ou mais comonômeros; e reagir o etileno e o(s) comonômero(s) no sistema reator em uma faixa alta de pressão de cerca de 18.000 psig a cerca de 55.000 psig, a uma temperatura de reator de cerca de 190°C a cerca de 400°C. As temperaturas do reator podem preferivelmente estar na faixa de cerca de 200°C a cerca de 350°C, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 210°C a cerca de 320°C, e o mais preferivelmente na faixa de cerca de 220°C a cerca de 300°C. Os reatores autoclaves e tubulares são preferivelmente operados em série naquela ordem seqüencial, sendo que a divisão máxima de corrente de alimentação de etileno para o reator tubular é definida por $y = 1 - (0,35)^x$; onde y representa a alimentação máxima fracional para o reator tubular, e x representa o número total de correntes de alimentação de etileno para o reator tubular. Cada corrente de alimentação de etileno pode preferivelmente ser mantida a uma temperatura mais baixa que a temperatura do reator. A temperatura do reator tubular após cada injeção de radical livre pode alcançar uma temperatura pico de pelo menos 250°C. A temperatura pico do reator tubular, como usada aqui, se

refere à temperatura máxima alcançada no reator tubular após os iniciadores de radicais livres serem injetados. A composição polimérica da presente invenção pode ser produzida preferivelmente via divisão da alimentação de etileno entre o reator autoclave e o reator tubular. Entretanto, a composição polimérica da presente invenção também pode ser produzida dirigindo toda a alimentação de etileno para dentro do reator autoclave. A divisão da alimentação de etileno entre o reator autoclave e o reator tubular facilita um controle melhorado da distribuição de peso molecular para uma dada resina de peso molecular ponderado. A divisão da alimentação de etileno entre o reator autoclave e o reator tubular facilita a otimização em resistência de fundido, ramificação de cadeia longa, distribuição de peso molecular, reologia, densidade e conversão total enquanto simultaneamente facilita a divisão de conversão desejada entre os reatores devido ao reator autoclave poder ser operado a qualquer temperatura. A divisão da alimentação de etileno facilita a produção das composições poliméricas com resistência de fundido e ramificações de cadeia longa mais altas enquanto produzindo uma substancial porção da composição polimérica na seção do reator tubular da configuração de reatores autoclave-tubular porque ela facilita o controle independente da distribuição de peso molecular em um dado peso molecular. Portanto, este processo é particularmente adequado para produzir resinas com distribuição de peso molecular unicamente ampla para um dado peso molecular. Adicionalmente, o uso de reator autoclave-tubular para produzir a composição polimérica da presente invenção é vantajoso em relação ao processo de mistura porque este processo facilita a eliminação da necessidade de

manusear múltiplas resinas, e a condição de extrusão que pode provocar formação de gel.

[0026] A composição polimérica da presente invenção também pode ser produzida via um reator autoclave-tubular, como descrito acima, tal que a temperatura média do reator da autoclave minimamente siga a função $Y = (0,006P + 85)$; onde Y é a temperatura média do reator autoclave em °C e P é a pressão do reator autoclave em psig. A temperatura média do reator autoclave é determinada de acordo com a seguinte equação: Temperatura média do reator autoclave = $\sum(\text{fração em peso produzida em } T_i)(T_i)$; onde T_i é a temperatura máxima na zona de reação i, e i é pelo menos 1.

[0027] Adicionalmente, a composição polimérica da presente invenção também pode ser produzida via um reator autoclave-tubular, como descrito acima, sob as seguintes condições: F é maior que ou igual a $(0,021*Y^2) - ((9,48*Y) + 1318)$; onde $F = ((X * Z) + ((1 - X)*Y))$, e onde X representa a fração do polímero total convertido no reator tubular, e onde Z representa a temperatura máxima do reator alcançada no reator tubular em °C.

[0028] Em aplicação, a composição polimérica da presente invenção pode ser usada para qualquer aplicação ou processo onde a resistência de fundido aumentada em um dado índice de fundido é uma vantagem, incluindo, mas não limitada a, película fundida e soprada, termoconformação, moldagem por sopro, fabricação de espuma, revestimento por extrusão.

[0029] A resina de autoclave de alta resistência de fundido pode ser adicionada ao PEBD tubular de uma faixa de índices de fundido, selecionado dependendo do uso final permitindo assim taxas de produção mais altas para aplicações

tais como película de encolhimento (MI de ~0,7), película de uso geral (MI de ~2,0), película de clareza (MI de ~2,0) e outros usos. Freqüentemente o conversor misturará o PEBD com polietileno linear (PEL) para aumentar as propriedades físicas da película final produzida. A mistura resultante pode ter uma taxa máxima de processamento mais baixa - esta é usualmente atribuída à relativamente baixa resistência de fundido de PEL (polietileno linear ou substancialmente linear) comparado com PEBD. Portanto provendo um novo PEBD que exhibe um início mais alto de instabilidade de bolha, esta invenção permite o conversor ou misturar dentro mais PEL ou operar em taxas mais altas que de outro modo possíveis, ou uma combinação de ambos. No aspecto autoclave-tubular da invenção, a resina assim produzida pode ser de qualquer índice de fundido para o qual as resinas tubulares são normalmente usadas, mas com resistência de fundido reforçada provendo a capacidade de operar em taxas mais altas ou facilitar mistura adicional com mais PEL do que a tecnologia corrente permite ou uma combinação de ambos. Em um outro aspecto desta invenção, uma quantidade menor de PEBD pode ser adicionada a um PEL para aumentar a taxa de processamento do PEL - isto tipicamente vem à custa de reduzir as propriedades físicas do PEL (cisalhamento, perfuração, resistência ao abuso, etc.); portanto, é vantajoso prover um PEBD com mais capacidade para estabilizar a bolha de PEL; logo, requerendo menos PEBD ser incorporado, provendo portanto uma mistura final com menos degradação de propriedades físicas do que até agora. O conversor pode escolher usar o mesmo nível de PEBD como anteriormente e alcançar taxas de produção mais altas, menos PEBD do que anteriormente e conseguir melhor

performance física ou uma combinação de ambos.

Métodos de teste

[0030] Os métodos de teste incluem o seguinte:

[0031] Os valores de resistência de fundido, relatados em centi-Newtons (cN), são determinados usando um Göttfert Rheotens. A folga de ar, isto é, a distância da saída da matriz até as rodas de coleta, é ajustada para 100 mm, e a aceleração das rodas é $2,4 \text{ mm/s}^2$. O fundido é produzido por um Göttfert Rheotester 2000 a 190°C a menos que especificado ao contrário, equipado com um barril de 12 mm e uma matriz com entrada chata ($L = 30 \text{ mm}$ e $\text{ØDI} = 2 \text{ mm}$) em uma velocidade do pistão de $0,265 \text{ mm/s}$.

[0032] A densidade é testada de acordo com a ASTM D792.

[0033] O índice de fundido é testado a 190°C de acordo com a ISO 1133:1997 ou ASTM D1238: 1999; I_2 é medido com um peso de $2,16 \text{ kg}$. Os números são relatados em grama por 10 minutos, ou dg/min.

[0034] O peso molecular médio ponderado (M_w) e peso molecular médio numérico (M_n) são determinados de acordo com métodos conhecidos na técnica usando GPC convencional.

[0035] O método de cromatografia de permeação em gel "GPC", como descrito aqui abaixo, foi empregado para obter MWD e a razão $M_{w(\text{abs})}/M_{w(\text{GPC})}$.

[0036] O sistema cromatográfico consistiu de um cromatógrafo de alta temperatura Waters (Millford, MA) 150C equipado com um detector de dispersão de luz de laser de 2 ângulos Precision Detectors (Amherst, MA) Modelo 2040. O ângulo de 15 graus do detector de dispersão de luz foi usado para o cálculo de pesos moleculares. A coleta de dados foi executada usando software TriSEC versão 3 da Viscotek

(Houston, TX) e um Viscotek Data Manager [Gerenciador de dados] DM400. O sistema foi equipado com um dispositivo de desgaseificação de solvente em linha de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

[0037] O compartimento do carrossel foi operado a 140°C e o compartimento da coluna foi operado a 150°C. As colunas usadas foram 7 colunas de 20 microns Mixed-A LS de Polymer Laboratories. O solvente usado foi 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras foram preparadas em uma concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente. O solvente cromatográfico e o solvente da preparação de amostra continham 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas as fontes de solvente foram espargidas com nitrogênio. Amostras de polietileno foram agitadas gentilmente a 160°C por 4 horas. O volume de injeção usado foi 200 microlitros e a taxa de fluxo foi 1,0 mililitros/minuto.

[0038] A calibração do conjunto de coluna de GPC foi executada com 18 padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000 os quais foram arranjados em 5 misturas de "coquetel" com pelo menos uma década de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões foram comprados de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Os padrões de poliestireno foram preparados em 0,025 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais a ou maiores que 1.000.000, e 0,05 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Os padrões de poliestireno foram dissolvidos a 80°C com agitação gentil por 30 minutos. As misturas de padrões estreitas foram operadas primeiro e em ordem decrescente de componente de peso

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

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

onde M é o peso molecular, A tem um valor de 0,41 e B é igual a 1,0. Uma polinomial de quarta ordem foi usada para ajustar os respectivos pontos de calibração equivalentes de polietileno.

[0039] A contagem de placa total do conjunto de colunas GPC foi executada com Eicosano (preparado a 0,04 g em 50 mililitros de TCB e dissolvido por 20 minutos com agitação gentil). A contagem de placa e simetria foram medidas em uma injeção de 200 microlitros de acordo com as seguintes equações:

$$\text{Contagem de placa} = (5,54) (\text{RV em Máximo de Pico} / (\text{Largura de pico em } \frac{1}{2} \text{ altura}))^2$$

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

$$\text{Simetria} = (\text{Largura de pico traseiro em altura de um décimo} - \text{RV em máximo de pico}) / (\text{RV em Máximo de Pico} - \text{Largura de pico frontal em altura de um décimo})$$

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

[0040] A Solução Sistemática para a determinação de deslocamentos de multidetector foi feita de uma maneira consistente com aquela publicada por Balke, MOurey, e outros (Mourey and Balke, Chromatography Polym. Cap. 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography

Polym. Cap. 13 (1992)), otimizando resultados de log MW de detector duplo a partir de poliestireno 1683 amplo Dow para os resultados de calibração da coluna de padrão estreito a partir da curva de calibração de padrões estreitos usando software doméstico. Os dados de pesos moleculares foram obtidos de uma maneira consistente com aquela publicada por Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys., 16, 1089 (1948)) e Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering [Dispersão clássica de luz] de Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). A concentração injetada global usada para a determinação do peso molecular foi obtida a partir da área de índice de refração da amostra e da calibração do detector de índice de refração a partir de um homopolímero de polietileno linear de peso molecular 115.000. As concentrações cromatográficas foram assumidas baixas o suficiente para eliminar tratar dos efeitos do 2º coeficiente de Virial (efeitos da concentração no peso molecular).

[0041] Para monitorar os desvios durante o tempo, os quais podem conter um componente de eluição (provocado por mudanças cromatográficas) e um componente de taxa de fluxo (provocado por mudanças na bomba), um pico estreito eluindo tarde é geralmente usado como um "pico marcador". Um marcador de taxa de fluxo foi portanto estabelecido baseado no desencontro de pico de ar entre o solvente do sistema cromatográfico desgaseificado e a amostra de eluição em uma das misturas de coquetel de poliestireno. Este marcador de taxa de fluxo foi usado para corrigir linearmente a taxa de fluxo para todas as amostras por alinhamento dos picos de ar. Quaisquer mudanças no tempo do pico marcador são então assumidas a estarem relacionadas com um deslocamento linear em tanto taxa de

fluxo quanto inclinação cromatográfica.

[0042] Para facilitar a mais alta precisão de uma medição de volume de retenção (RV) do pico marcador de fluxo, uma rotina de ajuste por mínimos quadrados é usada para ajustar o pico do cromatograma de concentração de marcador de fluxo com uma equação quadrática. A primeira derivada da equação quadrática é então usada para solução para a posição de pico verdadeira. Após calibrar o sistema baseado em um pico de marcador de fluxo, a taxa de fluxo efetiva (como uma medição da inclinação de calibração) é calculada como Equação 1. Em um sistema SEC de alta temperatura, um pico de desencontro de antioxidante ou um pico de ar (se a fase móvel está suficientemente desfaseificada) pode ser usado como um marcador de fluxo efetivo. As características primárias de um marcador de taxa de fluxo efetivo são como seguem: o marcador de fluxo deve ser monodispersado. O marcador de fluxo deve eluir próximo ao volume de permeação da coluna total. O marcador de fluxo não deve interferir com a janela de integração cromatográfica da amostra.

Equação 1

$$\text{Taxa_de_Fluxo_Efetiva} = \frac{\text{(Taxa_de_Fluxo_Nominal)} \text{(Calibração_do_marcador_de_fluxo)}}{\text{Marcador_de_fluxo_observado}}$$

[0043] O conjunto de colunas preferido é de tamanho de partículas de 20 microns e porosidades "misturadas" para separar adequadamente as frações de peso molecular mais alto apropriadas para as reivindicações.

[0044] As verificações de separação adequada de colunas e taxa apropriada de cisalhamento podem ser feitas vendo o ângulo baixo (menos que 20 graus) do detector de dispersão de

luz em linha em um padrão de polietileno de baixa densidade e alta pressão NBS 1476. O cromatograma de dispersão de luz apropriado deve aparecer bimodal (pico de MW muito alto e pico de peso molecular moderado) com alturas de pico aproximadamente equivalentes. Deve haver separação adequada demonstrando uma altura de calha entre os dois picos menor que metade da altura de pico LS total. A contagem de placa para o sistema cromatográfico (baseado em eicosano como discutido anteriormente) deve ser maior que 32.000 e a simetria deve ser entre 1,00 e 1,12.

Exemplos

[0045] Os exemplos seguintes ilustram a presente invenção mas não são intencionados a limitar o escopo da invenção.

[0046] Resina usada nos exemplos (MI = I₂, dg/min)

R1: PEBD 203M (Dow) - MI 0,3, 0,921 g/cm³ (PEBD tubular)

R2: PEBD 662i (Dow) - MI 0,47, 0,918 g/cm³ (PEBD autoclave: razão $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)} = 3,7$; MWD = 9,1)

R3: DOWLEX NG2085b (Dow) - MI 0,85, 0,920 g/cm³ (PEL)

R4: PEBD 204M (Dow) - MI 0,3, 0,921 g/cm³ (PEBD tubular)

R5: DOWLEX 2045 (Dow) - MI 1,0, 0,920 g/cm³ (PEL)

R6: PEBD 132i (Dow) - MI 0,22, 0,921 g/cm³ (PEBD tubular: MS = 20 cN; razão $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)} = 2,28$)

Branco/Preto MB são pigmentos em uma base de PEL de MI = 20

[0047] Exemplos 1-2: Demonstrar a utilidade da invenção em aplicação comercial de alta produção de multicamada, bitola grossa, diâmetro grande para película de silagem agrícola.

[0048] As resinas para cada camada misturadas por mistura e compostagem a seco durante a extrusão para a matriz.

Estrutura de coextrusão A/B/C (33/34/33); Bitola da película = 238 microns (9,4 mils); matriz = 142,2 cm (56 polegadas);

BUR = 2,0.

A: R1 (32%) + R2 (5%) + R3 (55%) + brancoMB (8%)

B: R1 (32%) + R2 (5%) + R3 (56%) + brancoMB (7%)

C: R1 (35%) + R2 (5%) + R3 (52%) + brancoMB (8%)

Exemplo Inventivo 1: produção máxima = 1000 kg/h

Exemplo Comparativo 2: No caso sem R2 (equilíbrio produzido por aumento de R1) produção máxima = 960 kg/h.

[0049] Exemplos 3-4: Demonstrar a utilidade da invenção em aplicação comercial de alta produção de multicamada, de bitola grossa, diâmetro grande, para película de silagem agrícola.

[0050] As resinas para cada camada misturadas por mistura e compostagem a seco durante a extrusão até a matriz.

Estrutura de coextrusão: A/B/C (33/34/33); Diâmetro da matriz = 1,2 m (3,9 pés); Diâmetro da bolha = 2,77 m (9 pés), bitola = 228 microns (9,0 mils).

A: R4 (62%) + R2 (8%) + R3 (18%) + branco MB (12%)

B: R4 (65%) + R2 (8%) + R3 (19%) + branco MB (8%)

C: R4 (52%) + R2 (8%) + R3 (30%) + branco MB (10%)

[0051] Exemplo Inventivo 3: Operado em taxa de produção de 900 kg/h.

[0052] Exemplo Comparativo 4: %R2 = 0, o equilíbrio produzido por aumento em %R4; Taxa de produção de 900 kg/h não pode se alcançada uma vez que a bolha colapsa antes de alcançar 900 kg/h.

[0053] Na ausência de R2 (equilíbrio produzido por aumento de R4), a bolha colapsou na taxa de produção desejada. Com R2, bolha estável formada.

[0054] Exemplos 5-10: Demonstrar a utilidade da invenção tanto na presença quanto ausência de PEL como um terceiro

componente em equipamento de laboratório de pequena escala. Uma expressão de instabilidade da bolha é a "respiração" através da qual a camada depositada e portanto a bitola da película varia. A eficiência da invenção é medida como uma redução na variação da camada depositada com relação a exemplos não inventivos contendo PEBD de alta resistência de fundido (resina R2). O experimento é executado criando uma bolha de máxima bitola possível no equipamento maximizando a taxa de produção da extrusora, minimizando a taxa de coleta e utilizando uma razão de sopro (BUR) muito baixa. Sob estas condições, fluxo de ar de resfriamento bem frio é requerido para alcançar uma bolha estável. No equipamento usado, um fluxo de 93 pés³/min a 45°F foi requerido. Tendo alcançado uma bolha estável com esta condição, o fluxo de ar foi reduzido para 58 pés³/min e a variação em camada depositada medida após cinco minutos. Um tempo fixo é requerido uma vez que a variação da camada depositada tipicamente aumenta com o tempo até que a bolha falhe. Estes exemplos mostram que a composição inventiva é particularmente efetiva na presença de PEL.

[0055] Estruturas monocamada. Onde requerido, resinas misturadas e combinadas a seco durante a extrusão.

Extrusora: diâmetro de 2 polegadas, L/D = 24:1, temperatura de fundido = 444°F;

Diâmetro da matriz = 3 polegadas; Folga da matriz = 70 mils;
BUR = 1,35 Taxa de produção = 56 libras/h; taxa de coleta = 18 pés/min;

A variação de camada depositada medida com fluxo de ar resfriado a 58 pés³/min, temperatura = 45 - 50°F.

Exemplo	Composição da mistura			Variação da camada depositada (polegada)		
	%R5	%R2	%R6	Máx.	Mín.	Variança
Comp. 5	0	0	100	7,75	4,75	3
Inv. 6	0	5	95	7,375	5,125	2,25
Inv. 7	0	20	80	7	5,625	1,375
Comp. 8	20	0	80	6,5	5,5	1
Inv. 9	20	5	75	6,785	6	0,785
Inv. 10	20	10	70	6,625	6,125	0,5

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de compreender: um componente principal, sendo que o citado componente principal compreende uma resina de PEBD tendo um índice de fundido (I_2) como testado a 190°C de acordo com ISO 1133:1997 ou ASTM D1238 na faixa de 0,01 dg/min a 100 dg/min, uma razão $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)}$ como determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC) de 2,6 ou menor, e uma resistência de fundido como determinado pelo uso de Göttfert Rheotens menor que $(14,0 e^{(-1,05 \cdot \log_{10}(MI)})}$ cN; e um componente secundário, sendo que o citado componente secundário compreende uma resina de PEBD tendo um índice de fundido (I_2) como testado a 190°C de acordo com ISO 1133:1997 ou ASTM D 1238 menor que 5 dg/min, uma distribuição de peso molecular maior que 7, e uma razão $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)}$ como determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC) de pelo menos 2,7.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o citado componente secundário ter um índice de fundido (I_2) na faixa de 0,1 dg/min a 2,5 dg/min, e uma razão $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)}$ maior que 3,0.
3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o citado componente secundário ter um índice de fundido (I_2) na faixa de 0,1 dg/min a 2,5 dg/min, e uma razão $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)}$ maior que 3,5.
4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender de 1 a 49 por cento em peso do componente secundário, baseado no peso total dos citados componentes principal e secundário.
5. Composição, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de compreender de 5 a 30 por cento em peso do

componente secundário, baseado no peso total dos citados componentes principal e secundário.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de compreender de 10 a 25 por cento em peso do componente secundário, baseado no peso total dos citados componentes principal e secundário.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender de pelo menos 1 a 100 por cento em peso de ambos os citados componentes principal e secundário, baseado no peso total da citada composição.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a resistência de fundido da citada composição ser maior que $(1,1) (14,0 e^{(-1,05 \cdot \log_{10}(MI)})}$ cN.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a resistência de fundido da citada composição ser maior que $(1,2) (14,0 e^{(-1,05 \cdot \log_{10}(MI)})}$ cN.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de adicionalmente compreender um polietileno linear.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter um índice de fundido (I_2) na faixa de 0,01 dg/min a 100 dg/min, uma resistência de fundido maior que $(14,0 e^{(-1,05 \cdot \log_{10}(MI)})}$ cN, uma razão $M_w(\text{abs})/M_w(\text{GPC})$ maior que $1,2 + (7 \cdot M_w/10^6)$.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de o índice de fundido (I_2) da citada composição estar na faixa de 0,1 dg/min a 10 dg/min.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de a resistência de fundido da composição ser maior que $(1,1) (14,0 e^{(-1,05 \cdot \log_{10}(MI)})}$ cN.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de a resistência de fundido da composição ser maior que $(1,2) (14,0 e^{(-1,05 \cdot \log_{10}(MI)})}$ cN.

15. Processo de polimerização por iniciação via radicais livres, para preparação da composição conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 14, dito processo sendo caracterizado pelo fato de compreender as etapas de: prover etileno; reagir o citado etileno em um sistema reator incluindo pelo menos um reator tubular e pelo menos um reator autoclave em uma faixa de pressão alta de 126 MPa a 385 MPa (de 18.000 psig a 55.00 psig), em uma temperatura de reator de 190°C a 400°C; sendo que a alimentação de etileno para dentro dos reatores é dividida em múltiplas correntes de alimentação de etileno, e pelo menos uma das correntes de alimentação de etileno para dentro do citado reator tubular consiste essencialmente do etileno não reagido.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de compreender, adicionalmente, as etapas de: prover pelo menos um ou mais comonômeros; e reagir o citado etileno e o(s) citado(s) comonômero(s) no referido sistema reator em uma faixa de pressão alta de 126 MPa a 385 MPa (de 18.000 psig a 55.000 psig), em uma temperatura de reator de 190°C a 400°C.

17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 ou 16, caracterizado pelo fato de a citada temperatura do reator estar na faixa de 200°C a 350°C.

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 ou 16, caracterizado pelo fato de a citada temperatura do reator estar na faixa de 210°C a 320°C.

19. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações

15 ou 16, caracterizado pelo fato de a citada temperatura do reator estar na faixa de 220°C a 300°C.

20. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 17 a 19, caracterizado pelo fato de os reatores autoclave e tubular operarem em série naquela ordem seqüencial, a divisão máxima de corrente de alimentação de etileno para o reator tubular sendo definida por $y = 1 - (0,35)^x$, onde y representa a alimentação máxima fracional para o reator tubular, e x representa o número total de correntes de alimentação de etileno para o reator tubular.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de cada uma das citadas correntes de alimentação de etileno estar em uma temperatura inferior à temperatura do reator.

22. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 15 a 21, caracterizado pelo fato de a temperatura média do reator da autoclave seguir minimamente a função $Y = ((0,006)(P)) + 85$, onde Y é a temperatura média do reator autoclave em graus Celsius e P é a pressão do reator autoclave em Mpa (psig).

23. Processo, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de a temperatura do reator tubular após cada injeção de iniciador de radical livre ter uma temperatura pico de pelo menos 250°C.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de $F \geq (0,021 * Y^2) - (9,48 * Y) + (1318)$, onde $F = (X * Z) + ((1 - X) * Y)$, onde X representa a fração da quantidade total de polímero convertido no tubo, e Z representa a temperatura máxima do reator alcançada no reator tubular em graus Celsius.

25. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender: uma composição polimérica contendo: um componente principal, sendo que o citado primeiro componente é uma resina de PEBD tendo um índice de fundido (I_2) como testado a 190°C, de acordo com ISO 1133:1997 ou ASTM D1238 na faixa de 0,01 dg/min a 100 dg/min, uma razão de $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)}$ como determinado através a cromatografia de permeação em gel (GPC) de 2,6 ou menor, e uma resistência de fundido como determinado usando um Göttfert Rheotens menor que $(14,0 e^{(-1,05 \cdot \log_{10}(MI)})}$ cN; e um componente secundário, sendo que o citado segundo componente é uma resina de PEBD tendo um índice de fundido (I_2) como testado a 190°C de acordo com ISO 1133:1997 ou ASTM D1238 menor que 5 dg/min, uma distribuição de peso molecular maior que 7, e uma razão $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)}$ como determinado através de cromatografia de permeação em gel (GPC) de pelo menos 2,7.

26. Artigo, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de compreender: uma composição polimérica tendo um índice de fundido (I_2) na faixa de 0,01 dg/min a 100 dg/min, uma resistência de fundido maior que $(14,0 e^{(-1,05 \cdot \log_{10}(MI)})}$ cN, uma razão de $M_{w(ABS)}/M_{w(GPC)}$ maior que $1,2 + (7 * M_w/10^6)$; e uma MWD menor que $3,0 + (4 * M_w/10^5)$.