



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

(21) **PI0711215-7 A2**

(22) Data de Depósito: 15/05/2007
(43) Data da Publicação: 23/08/2011
(RPI 2120)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 210/16 2006.01
B29C 45/00 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, ARTIGO E PROCESSO PARA FABRICAR UM ARTIGO**

(30) Prioridade Unionista: 23/05/2006 US 11/438,754

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

(72) Inventor(es): Debra R. Wilson, MICHAEL KINNAN, Stephanie M. Whited, WILLIAM J. MICHIE

(74) Procurador(es): ANTONIO MAURICIO PEDRAS ARNAUD

(86) Pedido Internacional: PCT US2007068952 de 15/05/2007

(87) Publicação Internacional: WO WO2007/140114 de 06/12/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, ARTIGO E PROCESSO PARA FABRICAR UM ARTIGO. A presente invenção refere-se a uma composição de polietileno de alta densidade, a um método para sua fabricação, e a artigos fabricados com a mesma. A composição de polietileno de alta densidade da presente invenção inclui um copolímero de etileno alfa-olefina com uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³, um índice de fusão (I_2) na faixa de 30 a 75 g/10 minutos, uma relação I_{21}/I_2 na faixa de 13-35, uma relação M_w/M_n na faixa de 3,5-8. A composição de polietileno de alta densidade possui uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -20°C. O processo para produzir uma composição de polietileno de alta densidade de acordo com a presente invenção inclui as seguintes etapas: (1) introduzir etileno, e um ou mais comonômeros de alfa-olefina num reator; (2) (co)polimerizar o etileno na presença de um ou mais comonômeros de alfa-olefina no reator; e (3) produzir assim a composição de polietileno de alta densidade, sendo que a composição de polietileno de alta densidade possui uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³, um índice de fusão (I_2) na faixa de 30 a 75g/10 minutos, uma relação I_{21}/I_2 na faixa de 13-35, uma relação M_w/M_n na faixa de 3,5-8, e uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -20°C. Os artigos de acordo com a presente invenção incluem a composição de polietileno de alta densidade inventiva.



PI0711215-7

"COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, ARTIGO E PROCESSO PARA FABRICAR UM ARTIGO".

Campo da invenção

- 5 A presente invenção refere-se a composições de polietileno de alta densidade, a um método para sua preparação e a artigos fabricados com as mesmas.

Histórico da invenção

- 10 O uso de polietileno para formar materiais de embalagem é geralmente conhecido. Por exemplo, o polietileno pode ser extrudado para formar películas, ou pode ser fabricado na forma de artigos através de técnicas de moldagem, como por exemplo, moldagem por injeção. Exemplos de artigos que podem ser fabricados através de processos de moldagem
- 15 por injeção são os recipientes para armazenagem de alimentos ou armazenagem de outros produtos que não alimentos. Tais recipientes para armazenar alimentos podem, por exemplo, ser usados para armazenar e embalar sorvetes e iogurtes. Tais recipientes devem ter espessura
- 20 relativamente uniforme e uma superfície que seja aceitável pelo consumidor. Recipientes pequenos tendem a ter uma espessura de parede menor do que recipientes grandes, já que é necessário um fluxo menor de polímero durante o processo de moldagem por injeção para preencher
- 25 o molde. Além disso, tais recipientes devem ter energia total absorvida no impacto aceitável a temperaturas muito baixas, e ainda ter baixas temperaturas de fragilidade. A patente americana No. 6.136.924 descreve uma composição contendo polímeros de etileno compreendendo um polímero
- 30 com índice de fusão (I_2) de 5 a 1000g/10 min e um polímero com índice de fusão (I_5) de 0,01 a 2g/10 min, a relação desses índices sendo de 500 a 50.000 e a relação de peso dos dois polímeros sendo igual a (30 a 70):(70 a 30).
- 35 A patente americana No. 6.407.185 descreve um processo para a preparação de uma composição contendo polímeros de etileno compreendendo um polímero com índice de fusão

(I₂) de 5 a 1000g/10 min e um polímero com índice de fusão (I₅) de 0,01 a 2g/10min, a relação desses índices sendo de 500 a 50.000 e a relação de peso dos dois polímeros sendo igual a (30 a 70):(70 a 30).

5 A patente americana No. 4.192.935 descreve um polímero de etileno com uma densidade na faixa de cerca de 0,940-0,960g/cm³, um índice de fusão na faixa de 100-200g/10 min e uma relação de peso molecular médio ponderal para peso molecular médio numérico inferior a 5. O polímero é
10 um copolímero de etileno e pelo menos uma α -olefina tendo de 4-10 átomos de carbono, por exemplo, buteno-1, hexeno-1 ou octeno-1. O polímero preferido é um copolímero de etileno e de buteno-1. Os polímeros podem ser usados na moldagem por injeção de recipientes de parede fina, por
15 exemplo, recipientes com uma espessura de parede inferior a 0,7mm, especialmente uma espessura inferior a 0,5mm e em especial, uma espessura inferior a 0,4mm.

A patente americana No. 4.294.794 descreve um processo para produzir um polímero de etileno com uma densidade na
20 faixa de cerca de 0,940-0,960 g/cm³, um índice de fusão na faixa de 100-200 g/10 min e uma relação de peso molecular médio ponderal para peso molecular médio numérico inferior a 5.

A patente americana No. 5.015.511 descreve artigos
25 melhorados de LLDPE moldados por injeção. Os artigos melhorados de LLDPE moldados por injeção possuem uma espessura de parede na faixa de cerca de 0,15 mm até 1,5mm, e são preparados utilizando um LLDPE contendo uma quantidade suficiente de pelo menos um 1-alqueno C₅-C₁₂
30 copolimerizado com o etileno para prover uma densidade na faixa de 0,91 a 0,945 g/cc, uma taxa de fluxo de fundido na faixa de 60 a 200g/10 minutos, e uma relação de I₁₀/I₂ de 7,2 a cerca de 18.

A patente americana No. 6.806.338 descreve um LLDPE
35 produzido utilizando um catalisador de local único, como por exemplo, um LLDPE produzido utilizando um metaloceno (m-LLDPE) que é preferivelmente utilizado em moldagem por

injeção de material para embalagem de alimentos, especialmente fechados para recipientes de alimentos exibindo baixos níveis de migração e particularmente adequados para uso em embalagem de alimentos com alto
5 teor de gordura, tipicamente inferior a 40mg/dm^2 , por exemplo, inferior a 5mg/dm^2 .

A Publicação de Pedido de Patente Americana No. 2003/0105198 A1 descreve uma composição à base de polietileno compreendendo de 0,05 a 0,5 por cento em peso
10 de pelo menos uma amida de ácido graxo saturado contendo de 8 a 30 átomos de carbono, de 0 a 0,1% em peso de um lubrificante auxiliar selecionado dentre ácidos graxos, ésteres de ácido graxo, sais de ácido graxo, amidas de ácido graxo monoinsaturado, polióis contendo pelo menos 4
15 átomos de carbono, monoéteres de monoálcool ou poliálcool, éster de glicerol, parafinas, polisiloxanos, polímeros fluorados e suas misturas e de 0 a 5% em peso de um ou mais aditivos selecionados dentre os antioxidantes, antiácidos, estabilizantes anti-UV,
20 agentes corantes e agentes antiestáticos.

A Publicação de Pedido de Patente Americana No. 2003/0181608 A1 descreve o uso de um LLDPE produzido utilizando-se um catalisador de local único, como por exemplo um LLDPE produzido utilizando-se um metaloceno
25 (m-LLDPE) através de moldagem por injeção de material para embalagem de alimentos, especialmente fechados para recipientes de alimentos. Constatou-se que tais materiais exibem baixos níveis de migração, tipicamente inferiores a 40mg/dm^2 , por exemplo, inferiores a 5mg/dm^2 , sendo
30 especialmente adequados para uso em embalagem de alimentos com alto teor de gordura.

O Pedido de Patente Européia No. EP 1 357 136 A1 descreve artigos monocamada tendo estabilidade dimensional melhorada produzidos através de moldagem por injeção e
35 consistindo essencialmente de resinas de polietileno de alta densidade preparadas com um sistema catalisador metalocênico de bis-indenila.

A Publicação Internacional No. WO 2005/014680 A1 descreve o uso de uma composição de polietileno multimodal na forma de comonômeros de etileno com pelo menos duas alfa-olefinas C₄-C₁₂ na moldagem por injeção.

5 Apesar dos esforços empreendidos em pesquisa para desenvolver composições de polietileno adequadas para moldagem por injeção, ainda há a necessidade de uma composição de polietileno com propriedades melhoradas adequadas para moldagem por injeção. Adicionalmente,
10 ainda existe a necessidade de um processo para produzir uma composição de polietileno com propriedades melhoradas adequadas para moldagem por injeção.

Sumário da invenção

A presente invenção é uma composição de polietileno de
15 alta densidade, a um método para sua preparação, e a artigos fabricados com a mesma. A composição de polietileno de alta densidade da presente invenção inclui um copolímero de etileno alfa-olefina com uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³, um índice de fusão (I₂)
20 na faixa de 30 a 75 g/10 minutos, uma relação I₂₁/I₂ na faixa de 13-35, uma relação M_w/M_n na faixa de 3,5-8. A composição de polietileno de alta densidade possui uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -20°C. O processo para produzir uma composição de polietileno de
25 alta densidade de acordo com a presente invenção inclui as seguintes etapas: (1) introduzir etileno, e um ou mais comonômeros de alfa-olefina num reator; (2) (co)polimerizar o etileno na presença de um ou mais comonômeros de alfa-olefina no reator; e (3) produzir
30 assim a composição de polietileno de alta densidade, sendo que a composição de polietileno de alta densidade possui uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³, um índice de fusão (I₂) na faixa de 30 a 75g/10 minutos, uma relação I₂₁/I₂ na faixa de 13-35, uma relação M_w/M_n na
35 faixa de 3,5-8, e uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -20°C. Os artigos de acordo com a presente invenção incluem a composição de polietileno de

alta densidade inventiva.

Em uma concretização, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade compreendendo um copolímero de etileno alfa olefina de alto peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³, um índice de fusão (I_2) na faixa de 30 a 75 g/10 minutos, uma relação I_{21}/I_2 na faixa de 13-35, uma relação M_w/M_n na faixa de 3,5-8, onde a composição de polietileno de alta densidade tem uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -20°C.

Em uma concretização alternativa, a presente invenção provê ainda um método para produzir uma composição de polietileno de alta densidade compreendendo as seguintes etapas: (1) introduzir etileno, e um ou mais comonômeros de alfa-olefina num reator; (2) (co)polimerizar o etileno na presença de um ou mais comonômeros de alfa-olefina no reator; e (3) produzir assim a composição de polietileno de alta densidade, onde a composição de polietileno de alta densidade tem uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³, um índice de fusão (I_2) na faixa de 30 a 75g/10 minutos, uma relação I_{21}/I_2 na faixa de 13-35, uma relação M_w/M_n na faixa de 3,5-8, e uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -20°C.

Em outra concretização alternativa, a presente invenção provê ainda um artigo compreendendo a composição de polietileno de alta densidade da invenção.

Em outra concretização alternativa, a presente invenção provê ainda um método para preparar um artigo compreendendo as seguintes etapas: (1) selecionar uma composição de polietileno de alta densidade compreendendo um copolímero de etileno alfa-olefina de alto peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³, um índice de fusão (I_2) na faixa de 30 a 75g/10 minutos, uma relação I_{21}/I_2 na faixa de 13-35, uma relação M_w/M_n na faixa de 3,5-8, onde a composição de polietileno de alta densidade tem uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -20°C; (2) moldar por injeção a

composição de polietileno de alta densidade; e (3) preparar assim o artigo.

Em uma concretização alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, um
5 método para sua produção, a artigos fabricados com a mesma e a um método para produzir tais artigos, de acordo com qualquer uma das concretizações precedentes, exceto que a composição de polietileno de alta densidade tem uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -45°C .

10 Em outra concretização alternativa, a presente invenção provê ainda um artigo compreendendo a composição de polietileno de alta densidade da presente invenção.

Em uma concretização alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade,
15 método para produzir a mesma, artigos fabricados com a mesma, e método para fabricar tais artigos, e de acordo com qualquer uma das concretizações anteriores, exceto que a composição de polietileno de alta densidade tem um impacto IDI na energia de pico de $> 26,5$ lbs por polegada e na energia total de $> 31,5$ libras por polegada a -40°C .
20 Em uma concretização alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos fabricados com a mesma, e a método para fabricar tais artigos, de acordo

25 com qualquer uma das concretizações anteriores, exceto que a composição de polietileno de alta densidade é adaptada para prover uma energia total absorvida no impacto melhorada a uma temperatura pelo menos inferior a -20°C .

30 Em uma concretização alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, a método para produzir a mesma, a artigos fabricados com a mesma, e a método para fabricar tais artigos, de acordo com qualquer uma das concretizações anteriores, exceto
35 que a composição de polietileno de alta densidade tem um impacto IDI na energia de pico de $> 26,5$ libras por polegada e na energia total de $> 31,5$ libras por polegada

a -40°C.

Em uma concretização alternativa, a presente invenção provê um artigo, de acordo com qualquer uma das concretizações precedentes, exceto que o artigo é um
5 artigo moldado por injeção.

Em uma concretização alternativa, a presente invenção provê um artigo e método para fabricar um artigo, de acordo com qualquer uma das concretizações anteriores, exceto que o artigo é usado como recipiente para
10 alimentos ou um recipiente para outros produtos que não alimentos.

Descrição detalhada da invenção

A composição de polietileno de alta densidade da presente invenção inclui um copolímero de etileno alfa-olefina
15 tendo uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³, um índice de fusão (I₂) na faixa de 30 a 75g/10 minutos, uma relação I₂₁/I₂ na faixa de 13-35, uma relação M_w/M_n na faixa de 3,5-8. A composição de polietileno de alta densidade possui uma temperatura de fragilidade pelo
20 menos inferior a -20°C. O processo para produzir uma composição de polietileno de alta densidade de acordo com a presente invenção inclui as seguintes etapas: (1) introduzir etileno, e um ou mais comonômeros de alfa-olefina num reator; (2) (co)polimerizar o etileno na
25 presença de um ou mais comonômeros de alfa-olefina no reator; e (3) produzir assim a composição de polietileno de alta densidade, onde a composição de polietileno de alta densidade tem uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³, um índice de fusão (I₂) na faixa de 30 a
30 75g/10 minutos, uma relação I₂₁/I₂ na faixa de 13-35, uma relação M_w/M_n na faixa de 3,5-8, e uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -20°C. Os artigos de acordo com a presente invenção incluem a composição de polietileno de alta densidade inventiva.

35 A composição de polietileno de alta densidade pode, por exemplo, ter uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³. Todos os valores e subfaixas individuais de 0,935

a 0,952 g/cm³ estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, a composição de polietileno de alta densidade pode ter uma densidade na faixa de 0,937 a 0,950 g/cm³; ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade pode ter uma densidade na faixa de 0,939 a 0,950 g/cm³; ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade pode ter uma densidade na faixa de 0,940 a 0,950 g/cm³; ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade pode ter uma densidade na faixa de 0,945 a 0,950 g/cm³. A composição de polietileno de alta densidade pode, por exemplo, ter um índice de fusão (I₂) na faixa de 30 a 75 g/10 minutos. Todos os valores e subfaixas individuais de 30 a 75g/10 minutos estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, a composição de polietileno de alta densidade pode ter um índice de fusão (I₂) na faixa de 33 a 75g/10 minutos, ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade pode ter um índice de fusão (I₂) na faixa de 35 a 69g/10 minutos; ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade pode ter um índice de fusão (I₂) na faixa de 45 a 55g/10 minutos. A composição de polietileno de alta densidade pode, por exemplo, ter um índice de fusão (I₁₀) na faixa de 25 a 600g/10 minutos. Todos os valores e subfaixas individuais de 25 a 600 g/10 minutos estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, a composição de polietileno de alta densidade pode ter um índice de fusão (I₁₀) na faixa de 250 a 600g/10 minutos, ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade pode ter um índice de fusão (I₁₀) na faixa de 300 a 575g/10 minutos. A composição de polietileno de alta densidade pode, por exemplo, ter um índice de fusão (I₂₁) na faixa de 700 a 1800g/10 minutos. Todos os valores e subfaixas individuais de 700 a 1800g/10 minutos estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, a

composição de polietileno de alta densidade pode ter um índice de fusão (I_{21}) na faixa de 750 a 1800g/10 minutos, ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade pode ter um índice de fusão (I_{21}) na
5 faixa de 750g a 1700g/10 minutos. A composição de polietileno de alta densidade pode, por exemplo, ter uma relação de fluxo de fundido (I_{21}/I_2) na faixa de 13 a 35. Todos os valores e subfaixas individuais de 13 a 35 estão incluídos e descritos na presente invenção; por exemplo,
10 a composição de polietileno de alta densidade pode ter uma relação de fluxo de fundido (I_{21}/I_2) na faixa de 14 a 35, ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade pode ter uma relação de fluxo de fundido (I_{21}/I_2) na faixa de 15 a 35 ou, alternativamente, a
15 composição de polietileno de alta densidade pode ter uma relação de fluxo de fundido (I_{21}/I_2) na faixa de 15 a 31, ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade pode ter uma relação de fluxo de fundido (I_{21}/I_2) na faixa de 15 a 30, ou alternativamente, a
20 composição de polietileno de alta densidade pode ter uma relação de fluxo de fundido (I_{21}/I_2) na faixa de 15 a 29. A composição de polietileno de alta densidade pode, por exemplo, ter uma distribuição de peso molecular na faixa de 3 a 10.
25 Todos os valores e subfaixas individuais de 3 a 10 estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, a composição de polietileno de alta densidade pode ter uma distribuição de peso molecular na faixa de 3,5-8; ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade pode ter
30 uma distribuição de peso molecular na faixa de 3,5 a 7,8; ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade pode ter uma distribuição de peso molecular na faixa de 3,5 a 7,3. O termo distribuição de peso molecular ou "MWD", conforme aqui utilizado, refere-se à
35 relação de peso molecular médio ponderal (M_w) para peso molecular médio numérico (M_n), ou seja (M_w/M_n) descrito em mais detalhes mais adiante. A composição de polietileno

de alta densidade pode ter qualquer resistência ao fissuramento sob tensão ambiental. A composição de polietileno de alta densidade pode, por exemplo, ter uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -20°C .

5 Todos os valores e subfaixas individuais inferiores a -20°C estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, a composição de polietileno de alta densidade pode ter uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -45°C ; ou alternativamente, a composição de polietileno de alta

10 densidade pode ter uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -50°C ; ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade pode ter uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -55°C . Além disso, a composição de polietileno de alta densidade pode, por

15 exemplo, ter um impacto IDI na energia de pico na faixa de mais de 26,5 libras por polegada a -40°C . Todos os valores e subfaixas individuais maiores que 26,5 libras por polegada a -40°C estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, a composição de polietileno de alta

20 densidade pode ter um impacto IDI na energia de pico na faixa de mais de 27 libras por polegada a -40°C ; ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade pode ter um impacto IDI na energia de pico na faixa de mais de 27,5 libras por polegada a -40°C . A

25 composição de polietileno de alta densidade pode, por exemplo, ter uma energia total na faixa de mais de 31,5 libras por polegada a -40°C . Todos os valores e subfaixas individuais maiores que 31,5 libras por polegada a -40°C estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, a

30 composição de polietileno de alta densidade pode ter uma energia total na faixa de mais de 32 libras por polegada a -40°C ; ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade pode ter uma energia total na faixa de mais de 32,5 libras por polegada a -40°C . A composição de

35 polietileno de alta densidade pode ter ainda uma fração de alta densidade ATREF inferior a 62 por cento. A composição de polietileno de alta densidade pode, por

exemplo, ter um M_2 (absoluto) maior que 300.000. Além disso, a composição de polietileno de alta densidade pode ter um (M_z/M_w) maior que 1.100.000.

O termo "copolímero de etileno alfa-olefina" significa
5 copolímeros de etileno com um ou mais comonômeros e suas misturas. Os comonômeros são normalmente α -olefinas contendo de 3 a 12 átomos de carbono.

O copolímero de etileno alfa-olefina é preferivelmente um polietileno de alta densidade. O copolímero de etileno
10 alfa-olefina pode, por exemplo, ter uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³. Todos os valores e subfaixas individuais de 0,935 a 0,952 g/cm³ estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, o copolímero de etileno alfa-olefina pode ter uma densidade na faixa de
15 0,937 a 0,950 g/cm³, ou alternativamente, o copolímero de etileno alfa-olefina pode ter uma densidade na faixa de 0,939 a 0,950 g/cm³; ou alternativamente, o copolímero de etileno alfa-olefina pode ter uma densidade na faixa de 0,940 a 0,950 g/cm³; ou alternativamente, o copolímero de
20 etileno alfa-olefina pode ter uma densidade na faixa de 0,945 a 0,950 g/cm³. O copolímero de etileno alfa-olefina pode, por exemplo, ter um índice de fusão (I_2) na faixa de 30 a 75g/10 minutos. Todos os valores e subfaixas individuais de 30 a 75 g/10 minutos estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, o copolímero de etileno alfa-
25 olefina pode ter um índice de fusão (I_2) na faixa de 33 a 75g/10 minutos; ou alternativamente, o copolímero de etileno alfa-olefina pode ter um índice de fusão (I_2) na faixa de 35 a 69g/10 minutos; ou alternativamente, o
30 copolímero de etileno alfa-olefina pode ter um índice de fusão (I_2) na faixa de 40 a 55g/10 minutos; ou alternativamente, o copolímero de etileno alfa-olefina pode ter um índice de fusão (I_2) na faixa de 45 a 55g/10 minutos. O copolímero de etileno alfa-olefina pode, por
35 exemplo, ter um índice de fusão (I_{10}) na faixa de 25 a 600 g/10 minutos. Todos os valores e subfaixas individuais de 25 a 600g/10 minutos estão aqui incluídos

e descritos; por exemplo, o copolímero de etileno alfa-olefina pode ter um índice de fusão (I_{10}) na faixa de 250 a 600g/10 minutos, ou alternativamente, o copolímero de etileno alfa-olefina pode ter um índice de fusão (I_{10}) na
5 faixa de 300 a 575 g/10 minutos. O copolímero de etileno alfa-olefina pode, por exemplo, ter um índice de fusão (I_{21}) na faixa de 700 a 1800g/10 minutos. Todos os valores e subfaixas individuais de 700 a 1800g/10 minutos estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, o
10 copolímero de etileno alfa-olefina pode ter um índice de fusão (I_{21}) na faixa de 750 a 1800 g/10 minutos; ou alternativamente, o copolímero de etileno alfa-olefina pode ter um índice de fusão (I_{21}) na faixa de 750 a 1700g/10 minutos. O copolímero de etileno alfa-olefina
15 pode, por exemplo, ter uma relação de fluxo de fundido (I_{21}/I_2) na faixa de 13 a 35. Todos os valores e subfaixas individuais de 13 a 35 estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, o copolímero de etileno alfa-olefina pode ter uma relação de fluxo de fundido (I_{21}/I_2) na faixa de
20 14 a 35, ou alternativamente, o copolímero de etileno alfa-olefina pode ter uma relação de fluxo de fundido (I_{21}/I_2) na faixa de 15 a 35, ou alternativamente, o copolímero de etileno alfa-olefina pode ter uma relação de fluxo de fundido (I_{21}/I_2) na faixa de 15 a 30, ou
25 alternativamente, o copolímero de etileno alfa-olefina pode ter uma relação de fluxo de fundido (I_{21}/I_2) na faixa de 15 a 29. O copolímero de etileno alfa-olefina pode, por exemplo, ter uma distribuição de peso molecular na faixa de 3 a 10. Todos os valores e subfaixas individuais de 3
30 a 10 estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, o copolímero de etileno alfa-olefina pode ter uma distribuição de peso molecular na faixa de 3,5-8; ou alternativamente, o copolímero de etileno alfa-olefina pode ter uma distribuição de peso molecular na faixa de
35 3,5 a 7,8; ou alternativamente, o copolímero de etileno alfa-olefina pode ter uma distribuição de peso molecular na faixa de 3,5 a 7,3. O termo distribuição de peso

molecular ou "MWD" conforme aqui utilizado, refere-se à relação de peso molecular médio ponderal (M_w) para peso molecular médio numérico (M_n), ou seja, (M_w/M_n), conforme descrito em detalhes mais adiante. O copolímero de etileno alfa-olefina pode ter qualquer resistência ao fissuramento sob tensão ambiental.

O copolímero de etileno alfa-olefina pode incluir qualquer quantidade de um ou mais copolímeros de alfa-olefina; por exemplo, o copolímero de etileno alfa-olefina pode compreender cerca de menos que 10 por cento em peso de um ou mais comonômeros de alfa-olefina, com base no peso do copolímero de etileno alfa-olefina. Todos os valores e subfaixas individuais inferiores a 10 por cento em peso estão aqui incluídas e descritas. O copolímero de etileno alfa-olefina pode incluir qualquer quantidade de etileno; por exemplo, o copolímero de etileno alfa-olefina pode compreender cerca de pelo menos 90 por cento em peso de etileno, com base no peso do copolímero de etileno alfa-olefina. Todos os valores e subfaixas individuais acima de 90 por cento em peso estão aqui incluídos e descritos.

Os comonômeros de alfa-olefina tipicamente não possuem mais que 20 átomos de carbono. Por exemplo, os comonômeros de alfa-olefina podem preferivelmente ter de 3 a 10 átomos de carbono e mais preferivelmente de 3 a 8 átomos de carbono. Comonômeros de alfa-olefina representativos incluem, porém não se restringem a propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e 4-metil-1-penteno. Os comonômeros de alfa-olefina podem ser preferivelmente selecionados do grupo consistindo de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, e 1-octeno e mais preferivelmente do grupo consistindo de 1-hexeno e 1-octeno.

A composição de polietileno de alta densidade pode ainda incluir aditivos adicionais. Tais aditivos incluem, porém não se restringem a agentes antiestáticos, intensificadores de cor, corantes, lubrificantes, cargas,

pigmentos, antioxidantes primários, antioxidantes secundários, auxiliares de processamento, estabilizantes de UV, e suas combinações. A composição de polietileno de alta densidade pode conter quaisquer quantidades de aditivos. A composição de polietileno de alta densidade pode comprometer de cerca de menos que 10 por cento por peso combinado de aditivos, com base no peso da composição de polietileno de alta densidade. Todos os valores e subfaixas individuais inferiores a cerca de 10 por cento em peso estão aqui incluídos e descritos; por exemplo, a composição de polietileno de alta densidade pode comprometer cerca de menos que 1 por cento por peso combinado de aditivos, com base no peso da composição de polietileno de alta densidade; ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade pode comprometer cerca de menos que 0,5 por cento por peso combinado de aditivos, com base no peso da composição de polietileno de alta densidade. Antioxidantes, tais como Irganox® 1076 e Irganox® 1010, são geralmente utilizados para proteger o polímero contra degradação térmica e/ou oxidativa. Irganox® 1076 e Irganox® 1010 estão disponíveis no mercado e são da Ciba Geigy Inc.

Reações de polimerização e sistemas catalíticos diferentes podem ser empregados para produzir a composição de polietileno de alta densidade da presente invenção. Sistemas catalíticos de metal de transição típicos utilizados para preparar a mistura são os sistemas catalíticos à base de magnésio/titânio, exemplificados pelo sistema catalítico descrito na patente americana 4.302.565; sistemas catalíticos à base de vanádio, tais como os descritos nas patentes americanas 4.508.842; 5.332.793; 5.342.907 e 5.410.003; e um sistema catalítico metalocênico tal como o descrito na patente americana 4.937.299; 5.317.036; e 5.527.752. Sistemas catalíticos utilizando óxidos de molibdênio sobre suportes de sílica-alumínio são também úteis. Sistemas catalíticos preferidos para o preparo de

componentes para as misturas da presente invenção são os sistemas catalíticos Ziegler-Natta e os sistemas catalíticos metalocênicos.

Em algumas concretizações, os catalisadores preferidos
5 utilizados no processo de preparação das composições da presente invenção são do tipo magnésio/titânio. Em particular, para as polimerizações em fase gasosa, o catalisador é feito com um precursor compreendendo cloretos de magnésio e titânio num solvente doador de
10 elétrons. Essa solução é freqüentemente depositada sobre um suporte catalítico poroso, ou adicionada uma carga que, mediante secagem por pulverização posterior, provê resistência mecânica adicional às partículas. As partículas sólidas de qualquer um dos métodos de suporte
15 são freqüentemente transformadas em pasta num diluente que produz uma mistura de alta viscosidade, que é então utilizada como precursor catalítico. Tipos de catalisador representativos são descritos nas patentes americanas Nos. 6.187.866 e 5.290.745, cujas partes relevantes das
20 mesmas são aqui incorporadas por referência. Sistemas catalíticos precipitados/cristalizados, tais como os descritos nas patentes americanas Nos. 6.511.935 e 6.248.831, cujas partes relevantes foram aqui incorporadas por referência, podem também ser utilizados.
25 Tais catalisadores podem ser ainda modificados com um ativador precursor. Tais modificações adicionais são descritas nos pedidos provisórios 60/469.663 e 60/469.663, cujas partes relevantes foram aqui incorporadas por referência.
30 Preferivelmente, o precursor catalítico possui a fórmula $Mg_dTi(OR)_eX_f(ED)_g$, onde R é um radical hidrocarboneto alifático ou aromático tendo de 1 a 14 átomos de carbono ou COR' onde R' é um radical hidrocarboneto alifático ou aromático tendo de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo
35 OR é igual ou diferente; X é independentemente cloro, bromo ou iodo; ED é um doador de elétrons; d é 0,5 a 56; e é 0, 1 ou 2; f é de 2 a 116; e g é > 2 e até $1,5 \cdot d + 3$. É

preparado com um composto de titânio, um composto de magnésio, e um doador de elétrons.

O doador de elétrons é uma base de Lewis orgânica, líquida a temperaturas na faixa de 0°C a 200°C, na qual os compostos de magnésio e titânio são solúveis. Os compostos doadores de elétrons são às vezes também designados 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 suas misturas, cada doador de elétrons tendo de 2 a 20 átomos de carbono. Entre esses doadores de elétrons, os preferidos são alquil e cicloalquil éteres 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 alquiloxi ésteres de ácidos alquil e aril carboxílicos tendo de 2 a 20 átomos de carbono. O doador de elétrons mais preferido é o tetrahidrofurano. Outros exemplos de doadores de elétrons apropriados são o formiato de metila, acetato de etila, acetato de butila, etil éter, dioxano, di-n-propil éter, dibutil éter, etanol, 1-butanol, formiato de etila, acetato de metila, anisato de etila, carbonato de etileno, tetrahidrofurano, e propionato de etila.

Embora um grande excesso de doador de elétrons possa ser usado inicialmente para prover o produto de reação de composto de titânio e doador de elétrons, o precursor catalítico final contém aproximadamente de 1 a aproximadamente 20 moles de doador de elétrons por mol de composto de titânio, e preferivelmente, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 moles de doador de elétrons por mol de composto de titânio.

Uma vez que o catalisador atuará como padrão para o crescimento do polímero, é essencial que o precursor catalítico seja convertido num sólido. É também essencial que o sólido resultante tenha o tamanho de partícula e formato apropriados para produzir partículas poliméricas

com distribuição de tamanho relativamente estreita, baixas quantidades de finos e boas características de fluidificação. Embora essa solução de Base de Lewis, compostos de magnésio e titânio possam ser impregnados num suporte poroso e secados para formar um catalisador sólido, é preferido que a solução seja convertida num catalisador sólido através de secagem por pulverização. Cada um desses métodos forma assim um "precursor catalítico suportado".

O produto catalítico secado por pulverização é então preferencialmente colocado numa pasta de óleo mineral. A viscosidade do diluente de pasta de hidrocarboneto é suficientemente baixa, de forma tal que a pasta possa ser convenientemente bombeada pelo aparelho de pré-ativação, e eventualmente para o reator de polimerização. O catalisador é alimentado utilizando-se um alimentador de catalisador em pasta. Uma bomba de cavidade progressiva, tal como uma bomba Moyno é tipicamente utilizada em sistemas de reação comerciais, embora uma bomba tipo seringa de duplo pistão seja tipicamente utilizada em sistemas de reação em escala piloto, onde os fluxos de catalisador são iguais ou inferiores a $10 \text{ cm}^3/\text{hora}$ ($2,78 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$) de pasta.

Um cocatalisador ou ativador é também alimentado para o reator para efetuar a polimerização. É necessária ativação completa através de cocatalisador adicional para se atingir atividade total. A ativação completa normalmente ocorre no reator de polimerização, embora as técnicas ensinadas em EP 1.200.483 possam também ser utilizadas.

Os cocatalisadores, que são agentes redutores convencionalmente utilizados, compreendem compostos de alumínio, embora os compostos de lítio, sódio e potássio, metais alcalinoterrosos, bem como os compostos de outros metais terrosos que não de alumínio sejam possíveis. Os compostos são geralmente hidretos, compostos organometálicos e de haleto. Butil lítio e dibutil

magnésio são exemplos de compostos úteis de outros que não alumínio.

Um composto ativador, que é geralmente utilizado com qualquer um dos precursores catalíticos à base de titânio, pode ter a fórmula $AlR_aX_bH_c$, onde cada X é independentemente cloro, bromo, iodo ou OR' ; cada R e R' é independentemente um radical hidrocarboneto alifático saturado tendo de 1 a 14 átomos de carbono; b é de 0 a 1,5; c é 0 ou 1; e $a+b+c=3$. Ativadores preferidos incluem mono e dicloretos de alquil-alumínio, onde cada radical alquila possui de 1 a 6 átomos de carbono e os trialquil-alumínios. Exemplos são o cloreto de dietil-alumínio e tri-n-hexilalumínio. Cerca de 0,10 a 10 moles, e preferivelmente de 0,15 a 2,5 moles de ativador são usados por mol de doador de elétrons. A razão molar de ativador para titânio está na faixa de 1:1 a 10:1 e está preferivelmente na faixa de 2:1 a 5:1.

O cocatalisador de hidrocarbíl-alumínio pode ser representado pela fórmula R_3Al ou R_2AlX , onde cada R é independentemente alquila, cicloalquila, arila ou hidrogênio; pelo menos um R é hidrocarbila; e dois ou três radicais R podem ser unidos para formar uma estrutura heterocíclica. Cada R, que é um radical hidrocarbila, pode ter de 1 a 20 átomos de carbono, e preferivelmente possui de 1 a 10 átomos de carbono. X é um halogênio, preferivelmente cloro, bromo ou iodo. Exemplos de compostos de hidrocarbíl-alumínio são os seguintes: triisobutilalumínio, tri-n-hexilalumínio, hidreto de di-isobutil-alumínio, hidreto de dihexilalumínio, di-isobutilhexilalumínio, isobutil dihexilalumínio, trimetilalumínio, trietilalumínio, tripropilalumínio, triisopropilalumínio, tri-n-butilalumínio, trioctilalumínio, tridecilalumínio, tridodecilalumínio, tribenzilalumínio, trifenilalumínio, trinaftilalumínio, tritolilalumínio, cloreto de dibutilalumínio, cloreto de dietilalumínio, e sesquicloreto de etilalumínio. Os compostos

cocatalisadores podem também servir como ativadores e modificadores.

Ativadores podem ser adicionados ao precursor antes e/ou durante a polimerização. Em um procedimento, o precursor
5 é totalmente ativado antes da polimerização. Em outro procedimento, o precursor é parcialmente ativado antes da polimerização, e a ativação é concluída no reator. Embora um modificador seja utilizado em vez de um ativador, os modificadores são geralmente dissolvidos num solvente
10 orgânico tal como isopentano e, quando um suporte é utilizado, impregnados no suporte após impregnação do composto ou complexo de titânio, após o que o precursor catalítico suportado é secado. De outra forma, a solução de modificador é adicionada por si só diretamente ao
15 reator. Os modificadores são similares, quanto à estrutura química e função, aos ativadores da mesma forma como o são os cocatalisadores. Para variações, vide por exemplo a patente americana 5.106.926 aqui incorporada por referência em sua totalidade. O cocatalisador é
20 preferivelmente adicionado separadamente puro ou na forma de uma solução em solvente inerte, tal como isopentano, ao reator de polimerização ao mesmo tempo em que o fluxo de etileno é iniciado.

Naquelas concretizações que utilizam um suporte, o
25 precursor é suportado sobre um suporte de óxido inorgânico tal como sílica, fosfato de alumínio, misturas de sílica/alumina, sílica que tenha sido modificada com um composto de organoalumínio tal como trietil alumínio e sílica modificada com dietil zinco. Em algumas
30 concretizações, a sílica é um suporte preferido. Um suporte típico é um sólido, particulado, material poroso essencialmente inerte à polimerização. É utilizado na forma de um pó seco tendo um tamanho médio de partícula de 10 a 250 μm e preferivelmente de 30 a 100 μm ; uma área
35 superficial de pelo menos 200 m^2/g e preferivelmente pelo menos 250 m^2/g ; e um tamanho de poro de pelo menos 100 x 10^{-10}m e preferivelmente de pelo menos 100 x 10^{10}m .

Geralmente, a quantidade de suporte utilizada é a que pode prover de 0,1 a 1,0 milimol de titânio por grama de suporte e preferivelmente de 0,4 a 0,9 milimol de titânio por grama de suporte. A impregnação do precursor catalítico acima mencionado num suporte de sílica pode ser conduzida misturando-se o precursor e o gel de sílica no solvente de doador de elétrons ou outro solvente seguido de remoção de solvente sob pressão reduzida. Quando um suporte não é desejado, o precursor catalítico pode ser usado na forma líquida.

Em outra concretização, catalisadores metalocênicos, catalisadores de local único, e catalisadores de geometria forçada podem ser usados na prática da invenção. Geralmente, os compostos catalíticos metalocênicos incluem compostos em "sanduíche" parcial e total tendo um ou mais ligantes π -ligados incluindo as estruturas do tipo ciclopentadienila ou outra estrutura funcional similar tal como pentadieno, ciclooctatetraendiila e imidas. Compostos típicos são geralmente descritos como contendo um ou mais ligantes capazes de π -ligação a um átomo de metal de transição, geralmente ligantes ou porções derivados de ciclopentadienila, em combinação com um metal de transição selecionado do Grupo 3 a 8, preferivelmente, 4, 5 ou 6 ou da série dos lantanídeos e actinídeos da Tabela Periódica dos Elementos.

Exemplos de compostos catalíticos do tipo metalocênicos estão descritos, por exemplo, nas patentes americanas seguintes: 4.530.914; 4.871.705; 4.937.299; 5.017.714; 5.055.438; 5.096.867; 5.120.867; 5.124.418; 5.198.401; 5.210.352; 5.229.478; 5.264.405; 5.278.264; 5.278.119; 5.304.614; 5.324.800; 5.347.025; 5.350.723; 5.384.299; 5.391.790; 5.391.789; 5.399.636; 5.408.017; 5.491.207; 5.455.366; 5.534.473; 5.539.124; 5.554.775; 5.621.126; 5.684.098; 5.693.730; 5.698.634; 5.710.297; 5.712.354; 5.714.555; 5.728.641; 5.728.839; 5.753.577; 5.767.209; 5.770.753; e 5.770.664; publicações européias: EP-A-0 591

756; EP-A-0 520 732; EP-A-0 420 436; EP-A-0 485 822; EP A-0 485.823; EP-A-0 743 324; EP-A-0 518 092; e publicações PCT : WO 91/04257; WO 92/00333; WO 93/08221; WO 93/08199; WO 94/01471; WO 96/20233; WO 97/15582; WO 5 97/19959; WO 97/46567; WO 98/01455; WO 98/06759 e WO 98/011144. Todas essas referências são aqui incorporadas por referência, em sua totalidade.

Catalisadores apropriados para uso na presente invenção, preferivelmente incluem catalisadores de geometria 10 forçada conforme descrito nas patentes americanas Nos. 5.272.236 e 5.278.272, ambas aqui incorporadas por referência em sua totalidade.

Os catalisadores para polimerização de olefina de metal de transição de monociclopentadienila descrito na patente 15 americana No. 5.026.798, cujas partes relacionadas com as descrições são aqui incorporadas por referência, também são adequados como catalisadores da invenção.

Os catalisadores anteriormente citados podem ser ainda descritos como compreendendo um complexo de metal de 20 coordenação compreendendo um metal dos grupos 3-10 da série dos Lantanídeos da Tabela Periódica dos Elementos, e uma porção π -ligada deslocalizada, substituída com uma porção indutora de constrição. Tal complexo possui uma geometria forçada em torno do átomo metálico. O 25 catalisador compreende ainda um cocatalisador ativador.

Quaisquer reações de homopolimerização ou copolimerização de etileno convencionais podem ser empregadas para produzir a composição de polietileno de alta densidade da presente invenção. Tais reações de homopolimerização ou 30 copolimerização de etileno convencionais incluem, porém não se restringem à polimerização em fase gasosa, polimerização em fase pastosa, polimerização em fase líquida, e suas combinações, utilizando reatores convencionais, como por exemplo reatores de fase gasosa, 35 reatores em laço, reatores de tanque agitado, e reatores de batelada. Preferivelmente, a polimerização em fase gasosa utilizando um reator único de fase gasosa é

empregada para produzir a composição de polietileno de alta densidade da presente invenção.

O presente pedido, para fins de conveniência, é ainda discutido com respeito à polimerização em fase gasosa utilizando um reator de fase gasosa único; porém, a presente invenção não é tão limitada, e outras técnicas de polimerização, como por exemplo, a polimerização em fase pastosa, polimerização em fase líquida, utilizando outros reatores convencionais, como por exemplo os reatores em laço, reatores de tanque agitado, e reatores de batelada, podem ser empregados.

Em produção, um sistema catalítico incluindo um cocatalisador, etileno, alfa-olefina, hidrogênio e, opcionalmente, gases inertes e/ou líquidos, por exemplo, N₂, isopentano, hexano, são continuamente alimentados para um reator único de fase gasosa, e o produto final, ou seja, a composição de polietileno de alta densidade, é continuamente removido, por exemplo, em bateladas, do reator de fase gasosa. O polímero pode então ser transferido para uma caixa de purgação sob condições de atmosfera inerte. Posteriormente, os hidrocarbonetos residuais são removidos, e a umidade pode ser introduzida para reduzir quaisquer alumínio alquilas residuais e quaisquer catalisadores residuais antes do polímero, ou seja, a composição de polietileno de alta densidade da presente invenção, é exposta a oxigênio. O polímero pode então ser transferido para uma extrusora para ser peletizado. Tais técnicas de peletização são geralmente conhecidas. A composição de polietileno de alta densidade da presente invenção pode ser peneirada sob fusão. Após o processo de fusão na extrusora, a composição fundida é passada por um ou mais peneiras ativas (posicionadas em série de mais de uma) com cada peneira ativa tendo um tamanho de retenção em microns de 2 a 400 ($2 \text{ a } 4 \times 10^{-5} \text{m}$) e preferivelmente de 2 a 300 ($2 \text{ a } 3 \times 10^{-5} \text{m}$) e o mais preferivelmente de 2 a 70 ($2 \text{ a } 7 \times 10^{-6} \text{m}$), a um fluxo de massa de 5 a 100 lb/h/pol² (1,0 a cerca de 20 kg/s/m²).

Essa filtração/peneiramento sob fusão adicional é descrita na patente americana No. 6.485.662, aqui incorporada por referência na medida em que descreve a filtração/peneiramento sob fusão.

- 5 No pedido, a composição de polietileno de alta densidade pode ser usada para fabricar artigos moldados. Tais artigos podem incluir, porém não se restringem a recipientes tais como recipientes para alimentos e recipientes para outros produtos que não alimentos.
- 10 Recipientes para alimentos fabricados com o polietileno de alta densidade da presente invenção podem ser usados para armazenar e embalar sorvetes e iogurtes. Métodos diferentes podem ser empregados para fabricar artigos tais como recipientes, como os recipientes para sorvetes,
- 15 potes para sorvetes e taças para sorvetes. Uma técnica de conversão adequada representativa inclui, porém não se restringe à moldagem por injeção.

Em geral, a moldagem por injeção é essencialmente um processo em três etapas. Na primeira etapa, o polímero é

20 aquecido, e misturado num líquido viscoso homogêneo. Na segunda etapa, o polímero fundido é forçado, ou injetado, num molde relativamente frio. A terceira etapa é o resfriamento e a posterior ejeção da peça acabada do molde.

- 25 Os recipientes, por exemplo, os recipientes para alimentos, incluindo a composição de polietileno de alta densidade da presente invenção exibem temperatura de fragilidade melhorada, energia total absorvida no impacto melhorada a temperaturas muito baixas, como por exemplo,
- 30 inferiores a -20°C e brilho excepcional, conforme mostrado abaixo.

Métodos de Teste

Os métodos de teste incluem o seguinte:

- A densidade foi medida de acordo com ASTM D 792-03,
- 35 Método B, em isopropanol.

Índice de fusão (I_2) foi medido a 190°C sob carga de 2,16 kg de acordo com ASTM D-1238-03.

Índice de fusão (I_{10}) foi medido a 190°C sob carga de 10,0 kg de acordo com ASTM D-1238-03.

Índice de fusão (I_{21}) foi medido a 190°C sob carga de 21,6 kg de acordo com ASTM D-1238-03.

- 5 O peso molecular médio ponderal (M_w) e o peso molecular médio numérico (M_n) foram determinados de acordo com os métodos conhecidos no estado da técnica, utilizando GPC convencional, conforme descrito abaixo.

As distribuições de peso molecular de polímeros de etileno foram determinadas através de cromatografia de permeação em gel (GPC). O sistema cromatográfico consistiu de um cromatógrafo de permeação em gel a alta temperatura 150°C da Waters (Millford, MA), equipado com um detector de dispersão de luz laser biangular Modelo 10 2040 da Precision Detectors (Amherst, MA). O ângulo de 15° do detector de dispersão de luz foi usado para fins de cálculo. A coleta de dados foi realizada utilizando a versão 3 do software Viscotek TriSEC e um Gerenciador de Dados DM400 de 4 canais da Viscotek. O sistema foi 15 equipado com um dispositivo de degasificação de solvente on-line da Polymer Laboratories. O compartimento de carrossel foi operado a 140°C e o compartimento de coluna foi operado a 150°C. As colunas utilizadas foram quatro colunas de 13 μ m Shodex HT 806M 300mm e uma coluna de 25 12 μ m Shodex HT803M 150mm. O solvente utilizado foi o 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras foram preparadas a uma concentração de 0,1 gramas de polímero em 50 mililitros de solvente. O solvente cromatográfico e o solvente para preparação da amostra continha 200 μ g/g de hidroxitolueno 30 butilado (BHT). As duas fontes de solvente foram espargidas com nitrogênio. As amostras de polietileno foram agitadas levemente a 160°C por 4 horas. O volume de injeção utilizado foi de 200 microlitros, e a taxa de escoamento de 0,67 mililitros/min. A calibração do 35 conjunto de coluna GPC foi realizada com 21 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita, com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000 g/mol,

que foram arranajados em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma série de 10 separações entre os pesos moleculares individuais. Os padrões foram adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno foram preparados a 0,025gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 g/mol, e 0,05 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol. Os padrões de poliestireno foram dissolvidos a 80°C com leve agitação por 30 minutos. As misturas de padrões estreitos foram operadas em primeiro lugar, e na ordem decrescente de componente com o peso molecular mais alto, para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno foram convertidos em pesos moleculares de polietileno utilizando a seguinte equação (conforme descrito em Williams e Ward, J.Polym.Sci.Polym.Let.,6, 621 (1968)):

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

onde M é o peso molecular, A possui um valor de 0,41 e B é igual a 1,0. O Método Sistemático para a determinação de deslocamentos do multi-detector foi realizado de forma consistente com o publicado por Balke, Mourey et al.(Mourey and Balke, Chromatography Polym Cap.12 (1992) e Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. cap.13 (1992) otimizando os resultados logarítmicos do detector duplo de poliestireno 1683 com distribuição de peso molecular ampla da Dow com os resultados de calibração de coluna de padrão estreito da curva de calibração de padrões estreitos utilizando software doméstico. Os dados de peso molecular para determinação de deslocamentos ("offsets") foram obtidos de forma consistente com os publicados 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 utilizada para determinação do peso molecular foi obtida da área de índice de

refração da amostra e da calibração do detector de índice de refração de um homopolímero de polietileno linear de 115.000 g/mol de peso molecular, que foi medido com referência ao padrão de homopolímero de polietileno NIST 5 1475. Sugeriu-se que as concentrações cromatográficas eram baixas o suficiente para eliminar o tratamento dos efeitos do segundo coeficiente do virial (efeitos da concentração sobre peso molecular). Os cálculos de peso molecular foram realizados utilizando software doméstico.

10 O cálculo do peso molecular médio numérico, peso molecular médio ponderal, e peso molecular médio-z, foi efetuado de acordo com as equações seguintes, presumindo-se que o sinal do refratômetro é diretamente proporcional à fração em peso. O sinal do refratômetro subtraído da

15 linha de referência pode ser diretamente substituído pela fração em peso nas equações abaixo. Observe que o peso molecular pode ser da curva de calibração convencional ou da relação do peso molecular absoluto da dispersão de luz para refratômetro. Uma estimativa melhorada do peso

20 molecular médio-z, o sinal de dispersão de luz subtraído da linha de base pode ser substituído pelo produto de peso molecular médio ponderal e pela fração em peso na

$$\begin{aligned}
 \text{a) } \overline{M_n} &= \frac{\sum w_i}{\sum (w_i / M_i)} & \text{b) } \overline{M_w} &= \frac{\sum (w_i * M_i)}{\sum w_i} \\
 \text{c) } \overline{M_z} &= \frac{\sum (w_i * M_i^2)}{\sum (w_i * M_i)} & (2)
 \end{aligned}$$

equação (2) abaixo:

Na análise de fracionamento por eluição e elevação de

25 temperatura analítica (conforme descrito na patente americana No. 4.798.081 e aqui abreviada como "ATREF"), a composição a ser analisada é dissolvida num solvente quente adequado (por exemplo, o 1,2,4-triclorobenzeno), e deixada cristalizar numa coluna contendo um suporte

30 inerte (por exemplo, esfera de aço inoxidável) reduzindo

lentamente a temperatura. A coluna foi equipada com um detector infravermelho e um detector de viscosímetro diferencial (DV). Uma curva de cromatograma ATREF-DV foi então gerada eluindo-se a amostra de polímero cristalizada da coluna, reduzindo lentamente a temperatura do solvente de eluição (1,2,4-triclorobenzeno). O método ATREF-DV é descrito em maiores detalhes em WO 99/14271, cuja descrição foi aqui incorporada por referência.

10 A rigidez da resina foi caracterizada medindo-se o Módulo de Flexão a 5 por cento de deformação e Módulos Secantes a 1 por cento e 2 por cento de deformação, e uma velocidade de teste de 0,5"/min (13 mm/min) de acordo com ASTM D 790-99 Método B.

15 A resistência à tração no escoamento e alongamento na ruptura foram medidos de acordo com ASTM D-638-08 empregando a Amostra Tipo IV.

A distribuição de ramificação de cadeia curta e o teor de comonômero foram medidos utilizando C13 NMR, conforme discutido em Randall, Regv. Macromol.Chem.Chys., C29 (2&3) p.285-297 e na patente americana No. 5.292.845, cujas descrições foram aqui incorporadas por referência na extensão de tal medição. As amostras foram preparadas adicionando-se aproximadamente 3g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodiclorobenzeno que tinha 0,025M em acetilacetato de cromo (agente de relaxamento) para 0,4g de amostra num tubo NMR de 10mm. As amostras foram dissolvidas e homogeneizadas aquecendo-se o tubo e seu conteúdo a 150°C. Os dados foram coletados utilizando-se um espectrômetro de NMR JEOL Eclipse de 400MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância 13C de 100,6 MHz. Os parâmetros de aquisição foram selecionados para garantir a aquisição de dados quantitativos 13C na presença do agente de relaxamento. Os dados foram adquiridos utilizando-se desacoplamento descontínuo 1H, 4000 transientes por arquivo de dados, um retardo de relaxamento de 4,7 seg e um tempo de aquisição de 1,3

seg., uma largura espectral de 24.200 Hz e um tamanho de arquivo de pontos de dados de 64K, com a ponta da sonda aquecida a 130°C. Os espectros foram relacionados com o pico de metileno a 30 ppm. Os resultados foram calculados utilizando-se o método ASTM D5017-91.

A reologia de resina foi medida através de reologia capilar. As medições de reologia foram realizadas a 190°C num reômetro capilar acionado a pistão (Rheograph 2003, Goettfert), equipado com um cilindro de 12 mm e uma matriz capilar com ângulo de entrada plano com 20mm de comprimento e diâmetro interno de 1mm. Um transdutor de pressão ajustado em 1000 bars foi utilizado. As pelotas de polímero foram carregadas no cilindro do capilar e deixadas derreter por 4 minutos antes do início do teste. A velocidade do pistão foi alterada para se obter taxas de cisalhamento aparentes na faixa de 100 a 10.000 l/s (5 pontos por dezena de taxa de cisalhamento). Em cada velocidade, a tensão foi determinada ao se atingir o estado constante da pressão.

As propriedades de impacto por queda de dardo foram medidas de acordo com um teste de impacto por queda de dardo modificado, conforme previsto na norma ASTM D-1709, que baseia-se num dardo em queda livre e, dependendo da resistência à falha da película são seguidas as especificações de teste de amostra ASTM D-1709 Dardo A ou Dardo B. Os métodos de teste de Dardo A e Dardo B utilizando a mesma configuração de dardo e altura de queda, porém o peso do dardo é alterado para produzir uma falha de 50 por cento da película com base em 20~25 corpos de prova. O teste de impacto por queda de dardo é útil para o controle de qualidade de películas, não provendo porém nenhuma informação quantitativa de propriedade do dardo. O teste de impacto por queda de dardo (IDI) instrumentado foi desenvolvido para avaliar de forma quantificável o desempenho de impacto por queda de dardo de placa polimérica moldada por compressão e amostras de película soprada. Adicionalmente, esse teste

oferece critérios para melhor entender o mecanismo e características das propriedades de queda de dardo de películas finas. Uma norma ASTM foi liberada para esse método de teste, a norma ASTM D-7192. O teste de impacto por queda de dardo empregado na presente invenção seguiu o mesmo protocolo de teste da norma ASTM D-7192, com exceção de um raio de teste de amostra levemente modificado. Os testes IDI foram conduzidos num aparelho mecânico de teste universal hidráulico MTS. O dardo de impacto estava localizado no topo da câmara, e a amostra presa a um suporte fixador no fundo da câmara e dirigida até o dardo de impacto a uma velocidade de 8000"/min (3,4 m/s). Devido ao fato de a amostra ser direcionada por um pistão hidráulicamente controlado, a taxa de carga permaneceu constante enquanto durou o teste. O teste pode ser conduzido a várias temperaturas. Para os testes de dardo em queda livre, como na norma STM D-1709, a velocidade de carga diminuiu devido à resistência da amostra durante o impacto e falha. Os corpos de prova testados estavam sobre placas moldadas por compressão de 40 mils de espessura (0,040") e preparadas de acordo com a norma ASTM D-1928 procedimento C.

A determinação de antioxidante foi obtida conforme a seguir descrito. Polietileno com peso molecular baixo ou alto foi triturado até se transformar em pó. Cinco gramas foram extraídos em 4 mls de CS₂. O CS₂ foi então escaneado por infravermelho e o nível de I-1076 determinado. Frequentemente, o nível I-1076 deve ser determinado por HPLC, devido a interferências de outros aditivos.

O instrumento HPLC era um HP 1090;

A coluna LC era uma Thermo Hypersil da Keystone Scientific;

A carga era Waters Spherisorb ODS 2;

O tamanho da coluna era de 150 x 4,6 mm;

Tamanho de poro: 80A; e

Tamanho de partícula : 3 um.

O solvente inicial consistia de 30 por cento de água, 70 por cento de acetonitrila.

10 minutos, 100% acetonitrila;

15 minutos, 80 por cento de acetonitrila, 20 por cento de isopropanol;

Tempo total de operação: 20 minutos;

Taxa de escoamento 1 ml por minuto;

O comprimento de onda apropriado para I-1076 foi monitorado; e

10 Tamanho de injeção: 5 μ l.

A calibração para cada aditivo foi conduzida compensando-se uma concentração conhecida em isopropanol.

EXEMPLOS

Os três exemplos a seguir ilustram concretizações representativas da presente invenção, não pretendendo, porém, restringir seu escopo.

Os Exemplos 1-4 foram preparados de acordo com os procedimentos a seguir descritos: foi provido um sistema de polimerização em fase gasosa simples, por exemplo, um reator de fase gasosa simples. Etileno, comonômeros de alfa-olefina, hidrogênio, cocatalisador, por exemplo, TEAL, catalisador, por exemplo, catalisador Ziegler-Natta, transformado em pasta mediante o uso de óleo mineral, N_2 , e isopententano foram alimentados continuamente para um reator de fase gasosa. A reação de polimerização em fase gasosa simples foi conduzida no reator de fase gasosa simples sob as seguintes condições: temperaturas de reação entre 80 a 105°C, relação de H_2/C_2 na faixa de 0,4 a 1,0, pressões parciais de C_2 na faixa de 75-250 psi, relações C_6/C_2 na faixa de 0,02 a 0,10 no reator, produzindo assim o copolímero de etileno alfa-olefina. Posteriormente, o copolímero de etileno alfa-olefina foi continuamente removido do reator de fase gasosa em bateladas para a câmara de produto, onde foi purgado para remover hidrocarbonetos residuais, e então transferido para um tambor de "fiberpak". O tambor foi continuamente purgado com nitrogênio umidificado. O

polímero, que é a composição de polietileno de alta densidade da presente invenção, foi também processado num misturador/peletizador. Aditivos adicionais, conforme mostra a Tabela 1, foram adicionados ao polímero, ou seja, a composição de polietileno de alta densidade da presente invenção. O polímero, que é a composição de polietileno de alta densidade da presente invenção, foi fundido no misturador e aditivos distribuídos na matriz polimérica. O polímero foi extrudado numa placa de matriz, peletizado e resfriado. O tamanho médio de partícula medido estava na faixa de 0,015 a 0,035" com uma densidade aparente na faixa de 18 a 28 libras por pé cúbico. A produtividade do titânio estava na faixa de 500.000 a 3.000.000 libras por libra. As resinas dos +xemplos 1-4 e Exemplos Comparativos A-C foram ainda testadas quanto às suas propriedades, e tais propriedades constam da Tabela I, e Tabela II, respectivamente. Adicionalmente, as resinas dos Exemplos 1-4 e Exemplos Comparativos A-C foram testadas através de reologia capilar, e os resultados constam da Tabela III. A presente invenção pode ser concretizada de outras formas sem fugir do espírito e atributos essenciais da mesma e, conseqüentemente deve-se fazer referência às reivindicações em anexo, em vez do relatório anteriormente citado, ao se indicar o escopo da invenção.

TABELA I

	Método de teste	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4
I ₂ g/10 min	ASTM D-1238	48,4	71,0	45,2	66,5
I ₁₀ g/10 min	ASTM D-1238	331,0	555,0	327,0	516,0
I ₂₁ g/10 min	ASTM D-1238	846	1536	868	1253
MFR (I ₁₀ /I ₂)		7	8	7	8
MFR (I ₂₁ /I ₂)		17	22	19	19
MFR (I ₅ /I ₂)					
Densidade (g/10 min)	ASTM D-792	0,9419	0,9458	0,9468	0,9422
Densidade (g/10 min) repet.	ASTM D-792	0,9425	0,9468	0,9473	0,9425
Estrutura IR	Método Dow				
Trans/1000 carbonos		0,004	0,001	0	0,001
Vinilas/1000 carbonos		0,106	0,095	0,121	0,1
Metilas/1000 carbonos		8	7	5	9
Resultados DCS	ASTM D-3418				
Ponto fusão (°C)		126,48	127,11	127,49	126,5
Calor de fusão (J/g)		189,3	195,7	195,4	186
Ponto cristalização (° C)		115,13	116,03	116,35	115,16
Calor de fusão (J/g)		192	197,7	199	190
Comentários		picos precisos e bem definidos	picos precisos e bem definidos	picos precisos e bem definidos	picos precisos e bem definidos
Resultados C ₁₃ NMR	ASTM D-5017-91				
% Peso hexeno		4,7	4	3,8	4,9

TABELA I (continuação)

	Método de teste	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4
Resultados ATREF	Método Dow				
Fração alta densidade (%)		53,1	57,1	61,8	55,2
Temp.min (°C)		86,4	86,1	86	86
Purga (%)		13,5	14,1	13,9	17,2
% SCB		33,4	28,8	24,3	27,6
Mv Ave		27.286	25.161	28.785	25.532
SCB Mv		28.678	26.400	29.924	27.153
Purga Mv		18.367	17.615	21.730	17.729
Temp.pico HD (°C)		99	99	99	99
Dados GPC	Método Dow				
GPC convencional (dados sobre Refratômetro e Viscosímetro somente)					
M_n		10220	10010	11100	9890
M_w		45440	38140	42000	37730
M_z		177700	101600	101600	94200
M_w/M_n		4,4	3,8	3,8	3,8
GPC absoluta (dados RI, V e LS)					
M_n		10492	10325	11253	10135
M_w		74140	73200	81830	69810
M_w/M_n		7,1	7,1	7,3	6,9
M_z (BB)		488300	513300	509400	487700
M_z (abs)		3519000	3396000	3492000	2367000
M_z+1 (BB)		1066900	1078700	1056900	1053000
M_z/M_w		47,5	46,4	42,7	33,9
Análise de antioxidante	Método Dow				
Irganox®1076 (ppm)		182	189	187	181

TABELA I (continuação)

	Método de teste	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4
Reômetro capilar	Método Dow				
Ponto de fragilidade - Temp.a 50% rupturas (°C)	ASTM D-746	-52,8	> 2,0	-68,3	-38,7
Dados Tração e Módulo (números após +/- representam desvio padrão)					
Deformação de tração (psi) Tipo IV @2"/min	ASTM D-638	3030-/-32,7	3238-/-57,8	3372+/-25,6	3074+/-29,6
Deformação de tração (psi) Tipo IV @2"/min	ASTM D-638	3030	3238	3372	3074
% alongamento@ deformação	ASTM D-638	9,05+/-0,4	8,34+/-0,24	8,26-/-0,19	8,55+/-0,22
Resist.à tração (psi)	ASTM D-638	2087+/-749	3173+/-65,2	3169+/-210	3024+/-35,3
% alongamento@ ruptura	ASTM D-638	36,6+/-27,2	10,7+/-1,06	12,3+/-2,34	11,0-/-0,7
Módulo secante 1% (psi)	ASTM D-790	109200	123500	12230	110800
Módulo secante 2% (psi)	ASTM D-790	83500	94200	93000	84400
Módulo flexão@5% (psi)	ASTM D-790	-	106000	115250	95500
Dados IDI	Método Dow				
a -40F					
Carga Pico	lbs.	198	206	210	210
Energia Pico	"/lbs	28,5	28,3	28,5	31,4
Energia total	"/lbs	33,5	33,5	38,6	36,3
Modo falha	dúctil ou frágil	5d	5d	5d	5d

TABELA II

	Método de Teste	Comparativo A	Comparativo B	Comparativo C
I ₂ g/10 min	ASTM D-1238	46,4	55,8	41,7
I ₁₀ g/10 min	ASTM D-1238	354,0	418,0	464,0
I ₂₁ g/10 min	ASTM D-1238	978	951	1161
MFR (I ₁₀ /I ₂)		8	7	11
MFR (I ₂₁ /I ₂)		21	17	28
MFR (I ₅ /I ₂)				
Densidade (g/10 min)	ASTM D-792	0,9418	0,9517	0,9474
Estrutura IR	Método Dow			
Trans/1000 carbonos		0,149	0,086	0,007
Vinilas/1000 carbonos		0,825	0,86	0,614
Metilas/1000 carbonos		7	3	0,6
Resultados DCS	ASTM D3418			
Ponto fusão (°C)		127,14	124,16	126,18
Calor de fusão (J/g)		204,3	184,3	197,4
Ponto cristalização (° C)		114,94	111,1	113,16
Calor de fusão (J/g)		213,8	193,7	200,3
Comentários		picos precisos e bem definidos	picos precisos e bem definidos	picos precisos e bem definidos
Resultados C ₁₃ NMR	ASTM D-5017-91			
% Peso hexeno				2,6
% peso buteno		2,7	1,4	

Tabela 2 (cont.)

	Método de Teste	Comparativo A	Comparativo B	Comparativo C
Resultados ATREF	Método Dow			
Fração alta densidade (%)		63	80,5	76,8
Temp.min (°C)		86,1	86	86
Purga (%)		9,3	9	4,8
% SCB		27,7	10,5	18,4
Mv Ave		28.523	26.414	34.029
SCB Mv		28.984	26.820	34.129
Purga Mv		24.026	22.223	32.049
Temp.pico HD (°C)		96	96	98
Dados GPC	Método Dow			
GPC convencional (dados sobre Refratômetro e Viscosímetro somente)				
M_n		11410	12960	9990
M_w		43200	46810	50530
M_z		116600	130300	270000
M_w/M_n		3,8	3,6	5,1
GPC absoluta (dados RI, V e LS)				
M_n		11.304	12.606	9.679
M_w		42.270	44.950	49.210
M_w/M_n		3,7	3,6	5,1
M_z (BB)		158.800	153.800	312.000
M_z (abs)		198.900	139.800	268.300
M_2+1 (BB)		552.500	464.600	1.019.000
M_z/M_w		4,7	3,1	5,5
Análise de antioxidante	Método Dow			
Irganox®1076 (ppm)		194	173	429

Tabela 2 (continuação)

	Método de Teste	Comparativo A	Comparativo B	Comparativo C
Reômetro capilar	Método Dow			
Ponto de fragilidade - Temp.a 50% rupturas (°C)	ASTM D-746	-42,5	>-20	>-20
Dados Tração e Módulo (números após +/- representam desvio padrão)				
Deformação de tração (psi) Tipo IV @2"/min	ASTM D-638	2103+/-87	2434+/-120	2340+/-145
Deformação de tração (psi) Tipo IV @2"/min	ASTM D-638	2103	2434	2340
% alongamento@ deformação	ASTM D-638	2,1	1,7+/-0,36	1,85+/-0,2
Resist.à tração (psi)	ASTM D-638	2910+/-70	3882+/-37	3395+/-100
% alongamento@ ruptura	ASTM D-638	19 +/-7	12 +/-2	16=-/-2
Módulo secante 1% (psi)	ASTM D-790	102.800	141.600	119.700
Módulo secante 2% (psi)	ASTM D-790	77.100	105.400	91.000
Módulo flexão@5% (psi)	ASTM D-790	88.200	109.200	98.400
Dados IDI	Método Dow			
a -40F				
Carga Pico	lbs.	179	-	176
Energia Pico	"/lbs	25,8	-	23,5
Energia total	"/lbs	30,7	-	25,7
Modo falha	dúctil ou frágil	5d	-	5b

TABELA 3

Taxa de cisalhamento (1/s)	Dados sobre Viscosidade Aparente (Pa.s) (sem correção Rabinovich)						
	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Comparativo A	Comparativo B	Comparativo C
GAMMA aparente	ETA aparente	ETA aparente	ETA aparente	ETA aparente	ETA aparente	ETA aparente	ETA aparente
99.9936		97.7102	152.672	103.817	146.565	140.458	158.779
158.054	146.815	96.5885	142.951	104.316	142.951	127.497	139.087
249.984	127.023	90.3819	134.352	97.7102	129.466	119.695	124.581
399.974	111.451	83.9697	119.084	88.5499	117.558	108.397	105.344
630.029	98.8626	75.6008	104.678	80.447	104.678	96.9241	91.1087
1000.05	84.876	65.9468	89.7609	70.2211	90.9822	86.0972	76.3273
1500.02	73.277	57.8074	76.9409	61.0642	78.9764	75.3125	64.3209
2499.96	58.8677	47.3873	61.3103	49.5857	63.9972	62.0431	51.784
3999.97	46.715	38.4712	49.005	40.1505	51.2949	49.6156	41.3718

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polietileno de alta densidade, caracterizada pelo fato de compreender:
um copolímero de etileno alfa-olefina de alto peso
5 molecular com uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³, um índice de fusão (I₂) na faixa de 30 a 75g/10 minutos, uma relação I₂₁/I₂ na faixa de 13-35, uma relação M_w/M_n na faixa de 3,5-8;
sendo que dita composição de polietileno de alta
10 densidade possui uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -20°C.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -45°C.
- 15 3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter um impacto IDI na energia de pico de > 26,5 libras por polegada e na energia total de > 31,5 libras por polegada a -40°C.
4. Composição, de acordo com a reivindicação 1,
20 caracterizada pelo fato de ser adaptada para prover uma energia total absorvida no impacto melhorada a uma temperatura pelo menos inferior a -20°C.
5. Processo para produzir uma composição de polietileno de alta densidade, caracterizado pelo fato de compreender
25 as etapas de:
introduzir etileno e um comonômero de alfa-olefina num reator;
copolimerizar dito etileno com dito comonômero de alfa-olefina em dito reator, produzindo assim dita composição
30 de polietileno de alta densidade, sendo que dita composição de polietileno de alta densidade tem uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³, um índice de fusão (I₂) na faixa de 30 a 75 g/10 minutos, uma relação I₂₁/I₂ na faixa de 13-35, uma relação M_w/M_n na faixa de
35 3,5-8, e uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -20°C.
6. Processo, de acordo com a reivindicação 5,

caracterizado pelo fato de dito reator ser um reator de fase gasosa.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de dita composição de polietileno de alta densidade ter uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -45°C .

8. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de dita composição de polietileno de alta densidade ser adaptada para prover uma energia total absorvida no impacto melhorada a uma temperatura pelo menos inferior a -20°C .

9. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de dita composição de polietileno de alta densidade ter um impacto IDI na energia de pico de $> 26,5$ libras por polegada e na energia total de $> 31,5$ libras por polegada a -40°C .

10. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender: uma composição de polietileno de alta densidade compreendendo:

20 um copolímero de etileno alta-olefina de alto peso molecular com uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm^3 , um índice de fusão (I_2) na faixa de 30 a 75 g/10 minutos, uma relação I_{21}/I_2 na faixa de 13-35, uma relação M_w/M_n na faixa de 3,5-8;

25 sendo que dita composição de polietileno de alta densidade possui uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -20°C .

11. Artigo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de ser um artigo moldado por injeção.

12. Artigo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de ser usado como um recipiente para alimentos ou um recipiente para outros produtos que não alimentos.

35 13. Processo para fabricar um artigo, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de: prover uma composição de etileno de alta densidade com

uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³, um índice de fusão (I_2) na faixa de 30 a 75 g/10 minutos, uma relação I_{21}/I_2 na faixa de 13-35, uma relação M_w/M_n na faixa de 3,5-8; e uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -20°C;

moldar por injeção dita composição de polietileno de alta densidade em dito artigo.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de dita composição de polietileno de alta densidade ter uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -45°C.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de dita composição de polietileno de alta densidade ser adaptada para prover uma energia total absorvida no impacto melhorada pelo menos inferior a -20°C.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de dita composição de polietileno de alta densidade ser adaptada para prover um impacto IDI na energia de pico de > 26,5 libras por polegada e na energia total de >31,5 libras por polegada a -40°C.

RESUMO

"COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, ARTIGO E PROCESSO PARA FABRICAR UM ARTIGO".

- 5 A presente invenção refere-se a uma composição de polietileno de alta densidade, a um método para sua fabricação, e a artigos fabricados com a mesma. A composição de polietileno de alta densidade da presente invenção inclui um copolímero de etileno alfa-olefina com
10 uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³, um índice de fusão (I₂) na faixa de 30 a 75 g/10 minutos, uma relação I₂₁/I₂ na faixa de 13-35, uma relação M_w/M_n na faixa de 3,5-8. A composição de polietileno de alta densidade possui uma temperatura de fragilidade pelo
15 menos inferior a -20°C. O processo para produzir uma composição de polietileno de alta densidade de acordo com a presente invenção inclui as seguintes etapas: (1) introduzir etileno, e um ou mais comonômeros de alfa-olefina num reator; (2) (co)polimerizar o etileno na
20 presença de um ou mais comonômeros de alfa-olefina no reator; e (3) produzir assim a composição de polietileno de alta densidade, sendo que a composição de polietileno de alta densidade possui uma densidade na faixa de 0,935 a 0,952 g/cm³, um índice de fusão (I₂) na faixa de 30 a
25 75g/10 minutos, uma relação I₂₁/I₂ na faixa de 13-35, uma relação M_w/M_n na faixa de 3,5-8, e uma temperatura de fragilidade pelo menos inferior a -20°C. Os artigos de acordo com a presente invenção incluem a composição de polietileno de alta densidade inventiva.