



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

(11) PI 0713185-2 B1

(22) Data do Depósito: 25/10/2007

(45) Data de Concessão: 28/08/2018



(54) Título: COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, MÉTODO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, TAMPA DE GARRAFA, MÉTODO PARA PRODUZIR UMA TAMPA DE GARRAFA E COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

(51) Int.Cl.: C08L 23/08; C08F 255/02; C08F 2/34; C08F 297/00

(30) Prioridade Unionista: 02/05/2007 US 60/927,176

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

(72) Inventor(es): WILLIAM MICHIE; STEPHANIE WHITED; NATHAN WIKER; DALE ELLEY BRISTOW

(85) Data do Início da Fase Nacional: 14/01/2009

"COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, MÉTODO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE, TAMPA DE GARRAFA, MÉTODO PARA PRODUZIR UMA TAMPA DE GARRAFA E COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE"

Campo da invenção

[001] A presente invenção refere-se a composições de polietileno de alta densidade, método para preparar as mesmas, artigos moldados por injeção provenientes das mesmas, e método para confeccionar tais artigos.

Histórico da invenção

[002] De modo geral, conhece-se o uso de materiais poliméricos para fabricar artigos moldados tais como dispositivos de fechamento. Podem ser empregados métodos diferentes para fabricar dispositivos de fechamento, por exemplo, tampas de garrafas. Por exemplo, tais dispositivos de fechamento podem ser fabricados via processos de moldagem por compressão ou de moldagem por injeção.

[003] Em processo de moldagem por compressão, um molde de duas peças provê uma cavidade tendo a forma de um artigo moldado desejado. Aquece-se o molde. Carrega-se uma quantidade apropriada de composto de moldagem fundido de uma extrusora na metade inferior do molde. Unem-se, sob pressão, as duas partes do molde. O composto de moldagem, amolecido por calor, é soldado dessa maneira numa massa contínua tendo a forma da cavidade. Se o composto de moldagem for um material termofixo, a massa contínua poderá endurecer via aquecimento adicional, sob pressão, no molde. Se o composto de moldagem for um material termoplástico, a massa contínua poderá endurecer via resfriamento, sob pressão, no molde.

[004] Em processo de moldagem por injeção, alimenta-se o

composto de moldagem numa extrusora via um funil de carga. A extrusora transporta, aquece, funde, e pressiona o composto de moldagem para formar uma corrente de matéria fundida. A corrente de matéria fundida é forçada para fora da extrusora através de um bocal num molde relativamente frio mantido fechado sob pressão enchendo assim o molde. A matéria fundida resfria e endurece até montar completamente. Depois, abre-se o molde e se remove a peça moldada.

[005] Em geral, um dispositivo de fechamento, por exemplo, uma tampa de garrafa de refrigerante gasoso, deve ser suficientemente forte para suportar a pressão de uma bebida gaseificada, e ainda ser suficientemente mole para prover uma excelente vedação na garrafa sem a necessidade de um revestimento interno. Adicionalmente, um dispositivo de fechamento, por exemplo, uma tampa de garrafa de refrigerante gasoso, deve, de modo geral, possuir boa resistência à fissuração mecanoquímica ambiental, boa resistência ao impacto, bom torque de remoção, e bom torque de retirada. Foram empregadas diferentes técnicas para prover tais dispositivos de fechamento tendo propriedades aceitáveis. Por exemplo, de modo geral, também se conhece o uso de polímero de polipropileno como um fechamento de tampa de garrafa para a resistência necessária com um revestimento interno, que pode compreender etileno/acetato de vinila (EVA) macio, poli(cloreto de vinila) (PVC), borracha de butila, etc. Entretanto, esta construção de duas partes é cara devido à necessidade de um revestimento interno. Além disso, seria mais fácil e mais conveniente usar um fechamento de uma parte, sem um revestimento. Adicionalmente, os clientes procuram sempre melhor comportamento atribuível à contração.

Todos os polímeros sofrem contração quando passam do estado fundido para o sólido. Define-se contração melhorada como consistentemente o mesmo e tendo uma tolerância justa, especialmente quando se usam várias cores. Na presente invenção, a composição polimérica quer na forma natural ou colorida provê consistência melhorada definida como um desvio-padrão menor de contração na direção de fluxo como uma porcentagem da contração média através das múltiplas partes coloridas (e naturais). Isto auxilia os clientes naquelas partes tendo contração muito baixa ou muito elevada que não são feitas conduzindo a menores taxas de refugos. Além disso, adição de nucleantes, estearato de potássio ou MILLIKEN HPN-20E, ainda reduz este desvio-padrão e, portanto prefere-se mais.

[006] Em tentativa de se eliminar a necessidade de uma construção de duas partes, sugeriu-se o uso de diferentes misturas de polímeros. Entretanto, há ainda uma necessidade de formulações poliméricas que possam ser moldadas por injeção em dispositivos de fechamento tendo propriedades aceitáveis, tais como nenhuma necessidade de revestimentos para uma vedação sabor e odor aceitável, resistência à fissuração mecanoquímica satisfatória, e resistência ao impacto para impedir falha de tampa.

Sumário da invenção

[007] A presente invenção é uma composição de polietileno de alta densidade, método para preparar a mesma, artigos moldados por injeção provenientes das mesmas, e método para confeccionar tais artigos. A composição de polietileno de alta densidade da presente invenção inclui um primeiro componente, e um segundo componente. O primeiro componente é

um copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,920 a 0,946 g/cm³, e um índice de fusão ($I_{21,6}$) na faixa de 1 a 15 g/10 minutos. O segundo componente é um polímero de etileno de baixo peso molecular tendo uma densidade de 0,965 a 0,980 g/cm³, e um índice de fusão (I_2) na faixa de 30 a 1500 g/10 minutos. A composição de polietileno de alta densidade tem um índice de fusão (I_2) de pelo menos 1, uma densidade na faixa de 0,950 a 0,960 g/cm³. O método para produzir uma composição de polietileno de alta densidade inclui as seguintes etapas: (1) introduzir etileno, e um ou mais comonômeros de alfa-olefinas num primeiro reator; (2) (co)polimerizar o etileno na presença de um ou mais comonômeros de alfa-olefinas no primeiro reator produzindo assim um primeiro componente, sendo que o primeiro componente é um copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,920 a 0,946 g/cm³, e um índice de fusão ($I_{21,6}$) na faixa de 1 a 15 g/10 minutos; (3) introduzir o primeiro componente e etileno adicional num segundo reator; (4) polimerizar o etileno adicional no segundo reator produzindo assim um segundo componente, sendo que o segundo componente é um polímero de etileno de baixo peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,965 a 0,980 g/cm³, e um índice de fusão (I_2) na faixa de 30 a 1500 g/10 minutos; e (5) produzir assim a composição de polietileno de alta densidade, sendo que a composição de polietileno de alta densidade tem um índice de fusão (I_2) de pelo menos 1, uma densidade na faixa de 0,950 a 0,960 g/cm³. Os artigos moldados por injeção de acordo com a presente invenção compreendem a composição de polietileno de alta densidade

inventiva acima descrita, e tais artigos são confeccionados via moldagem por injeção.

[008] Numa incorporação, 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 0,920 a 0,946 g/cm³, e um índice de fusão ($I_{21,6}$) na faixa de 1 a 15 g/10 minutos, e um polímero de etileno de baixo peso molecular tendo uma densidade de 0,965 a 0,980 g/cm³, e um índice de fusão (I_2) na faixa de 30 a 1500 g/10 minutos, sendo que a composição de polietileno de alta densidade inventiva tem um índice de fusão (I_2) de pelo menos 1 g/10 minutos, uma densidade na faixa de 0,950 a 0,960 g/cm³.

[009] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê ainda um método para produzir uma composição de polietileno de alta densidade compreendendo as etapas de: (1) introduzir etileno, e um ou mais comonômeros de alfa-olefinas num primeiro reator; (2) (co)polimerizar o etileno na presença de um ou mais comonômeros de alfa-olefinas no primeiro reator produzindo assim um copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,920 a 0,946 g/cm³, e um índice de fusão ($I_{21,6}$) na faixa de 1 a 15 g/10 minutos; (3) introduzir o copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular e etileno adicional num segundo reator; (4) polimerizar o etileno adicional no segundo reator produzindo assim um polímero de etileno de baixo peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,965 a 0,980 g/cm³, e um índice de fusão (I_2) na faixa de 30 a 1500 g/10 minutos; e (5) produzir assim a composição de polietileno de alta densidade, sendo

que a composição de polietileno de alta densidade tem um índice de fusão (I_2) de pelo menos 1, uma densidade na faixa de 0,950 a 0,960 g/cm³.

[010] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê um artigo moldado por injeção compreendendo uma composição de polietileno de alta densidade, sendo que a composição de polietileno de alta densidade compreende um copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,920 a 0,946 g/cm³, e um índice de fusão ($I_{21,6}$) na faixa de 1 a 15 g/10 minutos, e um polímero de etileno de baixo peso molecular tendo uma densidade de 0,965 a 0,980 g/cm³, e um índice de fusão (I_2) na faixa de 30 a 1500 g/10 minutos, sendo que a composição de polietileno de alta densidade inventiva tem um índice de fusão (I_2) de pelo menos 1 g/10 minutos, uma densidade na faixa de 0,950 a 0,960 g/cm³.

[011] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê um método para fabricar um artigo compreendendo as etapas de: (1) prover uma composição de polietileno de alta densidade compreendendo um copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,920 a 0,946 g/cm³, e um índice de fusão ($I_{21,6}$) na faixa de 1 a 15 g/10 minutos, e um polímero de etileno de baixo peso molecular tendo uma densidade de 0,965 a 0,980 g/cm³, e um índice de fusão (I_2) na faixa de 30 a 1500 g/10 minutos, sendo que a composição de polietileno de alta densidade inventiva tem um índice de fusão (I_2) de pelo menos 1 g/10 minutos, uma densidade na faixa de 0,950 a 0,960 g/cm³; (2) moldar por injeção a composição de polietileno de polietileno de alta densidade; (3) formar assim o artigo.

[012] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê um método para produzir uma composição de polietileno de alta densidade, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes exceto que o segundo reator está substancialmente livre de quaisquer outros copolímeros de alfa-olefinas.

[013] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que a composição de polietileno de alta densidade tem um desvio-padrão de contração na direção de fluxo menor que 7 por cento em todas cores diferentes.

[014] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que a composição de polietileno de alta densidade tem um desvio-padrão de contração na direção de fluxo menor que 6 por cento em todas cores diferentes.

[015] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que a composição de polietileno de alta densidade tem um desvio-padrão de contração na direção de fluxo menor que 4,5 por cento em todas cores diferentes.

[016] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que a composição de polietileno de alta densidade compreende ainda de 100 a 10.000 ppm em peso de um nucleante. Faixas mais preferidas incluem de 200 a 5000 partes por milhão, faixas ainda mais preferidas de 300 a 3000 partes por milhão, uma faixa muitíssimo preferida de 400 a 2000 partes por milhão.

[017] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que a composição de polietileno de alta densidade compreende ainda de 100 a 10.000 ppm em peso de estearato de potássio ou HPN-20E como um nucleante, sendo que a composição de polietileno de alta densidade tem um desvio-padrão de contração na direção de fluxo menor que 4 por cento em todas as diferentes cores.

[018] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que a composição de polietileno de alta densidade compreende ainda de 100 a 10.000 ppm em peso de estearato de potássio ou HPN-20E como um nucleante, sendo que a composição de polietileno de alta densidade tem um desvio-padrão de contração na direção de fluxo menor que 3 por cento em todas as diferentes cores.

[019] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que a composição de polietileno de alta densidade compreende ainda de 100 a 10.000 ppm em peso de estearato de potássio ou HPN-20E como um nucleante, sendo que a composição de polietileno de alta densidade tem um desvio-padrão de contração na direção de fluxo menor que 2 por cento em todas as diferentes cores.

[020] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que a composição de polietileno de alta densidade tem um módulo de elasticidade de 1% em psi maior ou igual à seguinte relação: $\{[7.492.165 * \text{densidade}(\text{g}/\text{cm}^3)] - 6.975.000\} \text{ psi}/(\text{g}/\text{cm}^3)$.

[021] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que o copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular tem uma densidade na faixa de 0,925 a 0,945 g/cm³.

[022] Numa incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que o copolímero de

etileno/alfa-olefina de alto peso molecular tem uma densidade na faixa de 0,928 a 0,944 g/cm³.

[023] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que o copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular tem um índice de fusão ($I_{21,6}$) na faixa de 2 a 12 g/10 minutos.

[024] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que o copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular tem um índice de fusão ($I_{21,6}$) na faixa de 2,5 a 11 g/10 minutos.

[025] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que o polímero de etileno de baixo peso molecular tem uma densidade na faixa de 0,965 a 0,975 g/cm³.

[026] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações

precedentes, exceto que o polímero de etileno de baixo peso molecular tem um índice de fusão (I_2) na faixa de 40 a 1300 g/10 minutos.

[027] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que o polímero de etileno de baixo peso molecular tem um índice de fusão (I_2) na faixa de 50 a 1000 g/10 minutos.

[028] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que a composição de polietileno de alta densidade tem um índice de fusão (I_2) na faixa de 1 a 2 g/10 minutos; ou na alternativa, tendo um índice de fusão (I_2) de pelo menos 2 g/10 minutos.

[029] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que o copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular tem um peso molecular na faixa de 150.000 a 300.000.

[030] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta

densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que o polímero de etileno de baixo peso molecular tem um peso molecular na faixa de 12.000 a 45.000.

[031] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que o copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular tem uma densidade na faixa de 0,928 a 0,944 g/cm³, e um índice de fusão ($I_{21,6}$) na faixa de 2,5 a 11 g/10 minutos, e o polímero de etileno de baixo peso molecular tem uma densidade na faixa de 0,965 a 0,975 g/cm³, e um índice de fusão (I_2) na faixa de 50 a 1000 g/10 minutos.

[032] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que tanto o copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular como o polímero de etileno de baixo peso molecular, estão substancialmente livres de qualquer ramificação de cadeia longa.

[033] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações

precedentes, exceto que a composição de polietileno de alta densidade está substancialmente livre de qualquer ramificação de cadeia longa.

[034] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê uma composição de polietileno de alta densidade, método para produzir a mesma, artigos confeccionados com a mesma, e método para confeccionar tais artigos, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que a composição de polietileno de alta densidade tem um único pico de temperatura ATREF, sendo que o pico de temperatura ATREF tem um máximo pico de temperatura entre cerca de 90°C e cerca de 105°C; e sendo que fração de purga calculada na faixa de menos que 15,5 por cento.

[035] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê um artigo e um método para confeccionar tal artigo, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que o artigo tem uma resistência à fissuração mecanoquímica ambiental de pelo menos 10 horas medida via ASTM D-1693 condição B, 10% de IGEPAL, ou de pelo menos 100 horas via ASTM D-1693 condição B, 100% de IGEPAL.

[036] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê um artigo e um método para confeccionar tal artigo, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que o artigo é um dispositivo de fechamento.

[037] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê um artigo moldado por injeção e um método para confeccionar tal artigo, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que o artigo é uma tampa de garrafa.

[038] Noutra incorporação alternativa, a presente invenção provê um artigo moldado por injeção e um método para confeccionar tal artigo, de acordo com qualquer uma das incorporações precedentes, exceto que o artigo é uma tampa incluindo uma aba que se estende axialmente da periferia de uma base, e tendo rosca para prender a tampa num recipiente.

Breve descrição dos desenhos

[039] Com o propósito de ilustrar a presente invenção, mostra-se nos desenhos uma forma que é preferida no momento; entretanto, entenda-se que esta invenção não se limita aos arranjos precisos e aos meios mostrados.

[040] A Figura 1 é um gráfico ilustrando como se determinou a fração de alta densidade de ATREF calculada e a fração de purga do componente de polietileno de alto peso molecular do Exemplo 1 inventivo;

[041] A Figura 2 é um gráfico ilustrando como se determinou a fração de alta densidade de ATREF calculada e a fração de purga do componente de polietileno de alto peso molecular do Exemplo 2 inventivo;

[042] A Figura 3 é um gráfico ilustrando como se determinou a fração de alta densidade de ATREF calculada e a fração de purga do componente de polietileno de alto peso molecular do Exemplo 3 inventivo;

[043] A Figura 4 é um gráfico ilustrando como se determinou a fração de alta densidade de ATREF calculada e a fração de purga do componente de polietileno de alto peso molecular do Exemplo 4 inventivo;

[044] A Figura 5 é um gráfico ilustrando como se determinou a fração de alta densidade de ATREF calculada e a fração de purga do componente de polietileno de alto peso

molecular do Exemplo 5 inventivo;

[045] A Figura 6 é um gráfico ilustrando como se determinou a fração de alta densidade de ATREF calculada e a fração de purga do componente de polietileno de alto peso molecular do Exemplo 6 inventivo; e

[046] A Figura 7 é um gráfico ilustrando a relação entre a densidade em g/cm^3 e o módulo de elasticidade de 1% em psi, onde a composição de polietileno de alta densidade inventiva tem um módulo de elasticidade de 1% em psi maior ou igual à seguinte relação: $\{[7.492.165 \cdot \text{densidade (g/cm}^3)] - 6.975.000\}$ psi/(g/cm^3).

Descrição detalhada da invenção

[047] A composição de polietileno de alta densidade da presente invenção inclui um primeiro componente e um segundo componente. Preferivelmente, o primeiro componente é um copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,920 a 0,946 g/cm^3 , e um índice de fusão (I_{21}) de 1 a 15 g/10 minutos. Preferivelmente, o segundo componente é um polímero de etileno de baixo peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,965 a 0,980 g/cm^3 , e um índice de fusão (I_2) na faixa de 30 a 1500 g/10 minutos. A composição de polietileno de alta densidade tem um índice de fusão (I_2) de pelo menos 1 g/10 minutos, uma densidade na faixa de 0,950 a 0,960 g/cm^3 . A composição de polietileno de alta densidade pode incluir ainda componentes adicionais, aditivos, ou adjuvantes. A composição de polietileno de alta densidade é um polímero bimodal, ou alternativamente, o polietileno de alta densidade é um polímero multimodal.

[048] Quando usado aqui, o termo "bimodal" significa que

a distribuição de peso molecular (MWD) numa curva de cromatografia de permeação em gel (GPC) exhibe dois polímeros componentes, por exemplo, dois picos ou na qual um polímero componente pode até mesmo existir como uma corcova, aba, ou cauda em relação a MWD do outro polímero componente; ou, alternativamente, por exemplo, na qual os dois componentes podem ter somente um único pico sem quaisquer corcovas, abas, ou caudas.

[049] Quando usado aqui, o termo "multimodal" significa que a MWD numa curva de GPC exhibe mais que dois polímeros componentes, por exemplo, três ou mais picos ou na qual um polímero componente pode até mesmo existir como uma corcova, aba, ou cauda em relação a MWD dos outros polímeros componentes; ou, alternativamente, por exemplo, na qual três ou mais componentes podem ter somente um único pico sem quaisquer corcovas, abas, ou caudas.

[050] Quando usado aqui, usa-se o termo "polímero" para indicar um homopolímero, um interpolímero (ou copolímero), ou um terpolímero. Quando usado aqui, o termo "polímero" inclui interpolímeros, tais como, por exemplo, aqueles produzidos pela copolimerização de etileno com uma ou mais alfa-olefinas de C₃-C₂₀.

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

[052] Quando usado aqui, o termo "(co)polimerização"

refere-se à polimerização de etileno na presença de um ou mais monômeros alfa-olefínicos.

[053] O primeiro componente é um polímero, por exemplo, uma poliolefina. Preferivelmente, o primeiro componente é um polímero de etileno, por exemplo, o primeiro componente é preferivelmente um copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular. O primeiro componente está substancialmente livre de qualquer ramificação de cadeia longa. Quando usado aqui, "substancialmente livre de qualquer ramificação de cadeia longa" refere-se a um polímero de etileno substituído preferivelmente com menos que cerca de 0,1 ramificação de cadeia longa por 1000 carbonos totais, e mais preferivelmente, menos que 0,01 ramificação de cadeia longa por 1000 carbonos totais. Tipicamente, determina-se a presença de ramificações de cadeia livre de acordo com métodos conhecidos na técnica, tais como cromatografia de permeação em gel acoplada com detector de espalhamento de luz laser de baixo ângulo (GPC-LALLS) e cromatografia de permeação em gel acoplada com um detector viscosimétrico diferencial (GPC-DV). O primeiro componente tem uma densidade na faixa de 0,920 a 0,946 g/cm³. Todos os valores individuais e subfaixas de 0,920 a 0,946 g/cm³ aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, o primeiro componente tem uma densidade na faixa de 0,925 a 0,945 g/cm³, ou alternativamente, o primeiro componente tem uma densidade na faixa de 0,928 a 0,944 g/cm³. O primeiro componente tem um índice de fusão ($I_{21,6}$) na faixa de 1 a 15 g/10 minutos. Todos os valores individuais e subfaixas de 1 a 15 g/10 minutos aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, o primeiro componente tem um índice de fusão ($I_{21,6}$) na faixa de 2 a 12

g/10 minutos, ou alternativamente, o primeiro componente tem um índice de fusão ($I_{21,6}$) na faixa de 2,5 a 11 g/10 minutos. O primeiro componente tem peso molecular na faixa de 150.000 a 300.000. Todos os valores individuais e subfaixas de 150.000 a 300.000 aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, o primeiro componente tem peso molecular na faixa de 150.000 a 270.000, ou alternativamente, o primeiro componente tem peso molecular na faixa de 150.000 a 240.000. O primeiro componente pode compreender qualquer quantidade de um ou mais copolímeros alfa-olefínicos; por exemplo, o primeiro componente compreende cerca de menos que 10 por cento em peso de um ou mais comonômeros alfa-olefínicos, baseado no peso do primeiro componente. Todos os valores individuais e subfaixas menores que 10 por cento em peso aqui estão incluídos e divulgados. O primeiro componente pode compreender qualquer quantidade de etileno; por exemplo, o primeiro componente compreende pelo menos cerca de 90 por cento em peso de etileno, baseado no peso do primeiro componente. Todos os valores individuais e subfaixas acima de 90 por cento em peso aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, o primeiro componente compreende pelo menos 95 por cento em peso de etileno, baseado no peso do primeiro componente.

[054] Tipicamente, os comonômeros alfa-olefínicos não têm mais que 20 átomos de carbono. Por exemplo, os comonômeros alfa-olefínicos podem ter preferivelmente de 3 a 10 átomos de carbono, e mais preferivelmente de 3 a 8 átomos de carbono. Os comonômeros alfa-olefínicos exemplares incluem, mas não se limitam a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e 4-metil-1-penteno. Preferivelmente, os comonômeros alfa-olefínicos são

selecionados do grupo consistindo de propileno, 1-butenos, 1-hexeno, e 1-octeno, e mais preferivelmente do grupo consistindo de 1-hexeno e 1-octeno.

[055] O segundo componente é um polímero, por exemplo, uma poliolefina. Preferivelmente, o segundo componente é um polímero de etileno, por exemplo, o segundo componente é, preferivelmente, um homopolímero de etileno de baixo peso molecular. O homopolímero de etileno pode conter quantidades traços de comonômeros contaminadores, por exemplo, comonômeros alfa-olefínicos. Quando aqui usado, o termo "homopolímero de etileno" refere-se a um polímero de etileno contendo pelo menos 99 por cento em peso de unidades de etileno. Preferivelmente, o segundo componente está substancialmente livre de qualquer ramificação de cadeia longa. Quando usado aqui, "substancialmente livre de qualquer ramificação de cadeia longa" refere-se a um polímero de etileno substituído preferivelmente com menos que cerca de 0,1 ramificação de cadeia longa por 1000 carbonos totais, e mais preferivelmente, menos que 0,01 ramificação de cadeia longa por 1000 carbonos totais. Tipicamente, determina-se a presença de ramificações de cadeia livre de acordo com métodos conhecidos na técnica, acima mencionados. O segundo componente tem uma densidade na faixa de 0,965 a 0,980 g/cm³. Todos os valores individuais e subfaixas de 0,965 a 0,980 g/cm³ aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, o segundo componente tem uma densidade na faixa de 0,965 a 0,975 g/cm³. O segundo componente tem um índice de fusão (I₂) na faixa de 30 a 1500 g/10 minutos. Todos os valores individuais e subfaixas de 30 a 1500 g/10 minutos aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, o segundo componente tem

um índice de fusão (I_2) na faixa de 40 a 1300 g/10 minutos, ou alternativamente, o segundo componente tem um índice de fusão (I_2) na faixa de 50 a 1000 g/10 minutos. O segundo componente tem peso molecular na faixa de 12.000 a 45.000. Todos os valores individuais e subfaixas de 12.000 a 45.000 aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, o segundo componente tem peso molecular na faixa de 15.000 a 45.000, ou alternativamente, o segundo componente tem peso molecular na faixa de 20.000 a 45.000. O segundo componente compreende menos que 1,00 por cento em peso de um ou mais copolímeros alfa-olefínicos adicionais, baseado no peso do segundo componente. Todos os valores individuais e subfaixas menores que 1,00 por cento em peso aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, o segundo componente pode compreender de cerca de 0,0001 a cerca de 1,00 por cento em peso de um ou mais copolímeros alfa-olefínicos adicionais; ou, alternativamente, o segundo componente está livre de quaisquer copolímeros alfa-olefínicos adicionais. O segundo componente compreende pelo menos cerca de 99 por cento em peso de etileno, baseado no peso do segundo componente. Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 99 a cerca de 100 por cento em peso aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, o segundo componente compreende de cerca de 99,5 a cerca de 100 por cento em peso de etileno, baseado no peso do segundo componente.

[056] A composição de polietileno de alta densidade tem uma densidade na faixa de 0,950 a 0,960 g/cm³. Todos os valores individuais e subfaixas de 0,950 a 0,960 g/cm³ aqui estão incluídos e divulgados. A composição de polietileno de alta densidade tem um índice de fusão (I_2) de pelo menos 1

g/10 minutos. Todos os valores individuais e subfaixas maiores ou iguais a 1 g/10 minutos aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a composição de polietileno de alta densidade tem um índice de fusão (I_2) na faixa de 1 a 2 g/10 minutos, ou alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade tem um índice de fusão (I_2) de pelo menos 2 g/10 minutos. A composição de polietileno de alta densidade está substancialmente livre de qualquer ramificação de cadeia longa. Quando usado aqui, "substancialmente livre de qualquer ramificação de cadeia longa" refere-se a um polímero de etileno substituído preferivelmente com menos que cerca de 0,1 ramificação de cadeia longa por 1000 carbonos totais, e mais preferivelmente, menos que 0,01 ramificação de cadeia longa por 1000 carbonos totais. Tipicamente, determina-se a presença de ramificações de cadeia livre de acordo com métodos conhecidos na técnica, acima mencionados. A composição de polietileno de alta densidade tem uma distribuição de peso molecular na faixa de 4 a 15. Todos os valores individuais e subfaixas de 4 a 15 aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a composição de polietileno de alta densidade tem uma distribuição de peso molecular na faixa de 5 a 13; ou, alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade tem uma distribuição de peso molecular na faixa de 5 a 11. Quando aqui usado, o termo "distribuição de peso molecular" ou "MWD" refere-se à razão de peso molecular médio ponderal (M_w) para peso molecular médio numérico (M_n), isto é (M_w/M_n), descrita em detalhes adicionais aqui abaixo. A composição de polietileno de alta densidade tem uma resistência à fissuração mecanoquímica ambiental de pelo menos 10 horas

medida via ASTM D-1693 condição B, 10% de IGEPAL, ou preferivelmente de pelo menos 20 horas medida via ASTM D-1693 condição B, 10% de IGEPAL, ou mais preferivelmente de pelo menos 40 horas medida via ASTM D-1693 condição B, 10% de IGEPAL. Alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade tem resistência à fissuração mecanoquímica ambiental de pelo menos 100 horas via ASTM D-1693 condição B, 100% de IGEPAL, ou preferivelmente de pelo menos 125 horas via ASTM D-1693 condição B, 100% de IGEPAL, ou mais preferivelmente de pelo menos 150 horas via ASTM D-1693 condição B, 100% de IGEPAL. A composição de polietileno de alta densidade pode compreender quaisquer quantidades de primeiro componente, segundo componente, ou combinações dos mesmos. A composição de polietileno de alta densidade compreende de cerca de 40 a cerca de 65 por cento em peso do primeiro componente, baseado no peso total do primeiro e segundo componentes. Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 40 a cerca de 65 por cento em peso aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a composição de polietileno de alta densidade compreende de cerca de 42 a cerca de 64 por cento em peso do primeiro componente, baseado no peso total do primeiro e segundo componentes. A composição de polietileno de alta densidade compreende ainda de cerca de 35 a cerca de 60 por cento em peso do segundo componente, baseado no peso total do primeiro e segundo componentes. Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de 35 a cerca de 60 por cento em peso aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a composição de polietileno de alta densidade compreende de cerca de 36 a cerca de 58 por cento em peso do segundo componente, baseado no peso total do

primeiro e segundo componentes. Preferivelmente, a composição de polietileno de alta densidade tem um único pico de temperatura ATREF, sendo que o pico de temperatura ATREF tem máximo pico de temperatura entre cerca de 90°C e cerca de 105°C. A composição de polietileno de alta densidade tem ainda uma fração de purga calculada na faixa de menos que 15,5 por cento.

[057] A composição de polietileno de alta densidade pode ainda incluir componentes adicionais tais como outros polímeros, adjuvantes, e/ou aditivos. Tais adjuvantes ou aditivos incluem, mas não se limitam a, agentes antiestáticos, realçadores de cor, corantes, lubrificantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primários, antioxidantes secundários, auxiliares de processamento, estabilizadores de UV, nucleantes, e combinações dos mesmos. A composição de polietileno de alta densidade compromete cerca de menos que 10 por cento em peso combinado de um ou mais aditivos, baseado no peso da composição de polietileno de alta densidade. Todos os valores individuais e subfaixas de cerca de menos que 10 por cento em peso aqui estão incluídos e divulgados; por exemplo, a composição de polietileno de alta densidade compreende menos que cerca de 5 por cento em peso combinado de um ou mais aditivos, baseado no peso da composição de polietileno de alta densidade; ou, alternativamente, a composição de polietileno de alta densidade compreende menos que cerca de 1 por cento em peso combinado de um ou mais aditivos, baseado no peso da composição de polietileno de alta densidade; ou noutra alternativa, a composição de polietileno de alta densidade compreende menos que cerca de 0,5 por cento em peso combinado

de um ou mais aditivos, baseado no peso da composição de polietileno de alta densidade. Nucleantes incluem, mas não se limitam a, estearato de potássio, HPN-20E, que é obtível comercialmente de Milliken. Antioxidantes, tais como IRGAFOS® 168 e IRGANOX® 1010, são comumente usados para proteger o polímero de degradação térmica e/ou oxidativa. O IRGANOX® 1010 é tetraquis (3,5-diterciobutil-4-hidroxi-hidrocinaurato) metileno, que é obtível comercialmente de Ciba Geigy Inc. O IRGAFOS® 168 é fosfito de tris(2,4-diterciobutil fenil), que é obtível comercialmente de Ciba Geigy Inc.

[058] A composição de polietileno de alta densidade inventiva pode ser ainda misturada com outros polímeros. De modo geral, uma pessoa treinada na técnica conhece ais outros polímeros. As misturas compreendendo a composição de polietileno de alta densidade inventiva se formam via quaisquer métodos convencionais. Por exemplo, Por exemplo, misturam-se sob fusão os polímeros selecionados via uma extrusora de uma ou duas hélices, ou um misturador, por exemplo, um misturador Banbury, um misturador Haake, um misturador interno Barbender.

[059] Em geral, misturas contendo a composição de polietileno de alta densidade inventiva compreendem pelo menos 40 por cento em peso da composição de polietileno de alta densidade inventiva, baseado no peso total da mistura. Todos os valores individuais e subfaixas na faixa de pelo menos 40 por cento em peso aqui estão incluídos e divulgados; a mistura compreende pelo menos 50 por cento em peso da composição de polietileno de alta densidade inventiva, baseado no peso total da mistura; ou alternativamente, a mistura compreende pelo menos 60 por cento em peso da

composição de polietileno de alta densidade inventiva, baseado no peso total da mistura; ou alternativamente, a mistura compreende pelo menos 70 por cento em peso da composição de polietileno de alta densidade inventiva, baseado no peso total da mistura; ou, alternativamente, a mistura compreende pelo menos 80 por cento em peso da composição de polietileno de alta densidade inventiva, baseado no peso total da mistura; ou, alternativamente, a mistura compreende pelo menos 90 por cento em peso da composição de polietileno de alta densidade inventiva, baseado no peso total da mistura; ou, alternativamente, a mistura compreende pelo menos 95 por cento em peso da composição de polietileno de alta densidade inventiva, baseado no peso total da mistura; ou, alternativamente, a mistura compreende pelo menos 99,99 por cento em peso da composição de polietileno de alta densidade inventiva, baseado no peso total da mistura.

[060] Para produzir a composição de polietileno de alta densidade inventiva podem ser empregados diferentes reações de polimerização e sistemas catalisadores. Os sistemas catalisadores de metal de transição típicos usados para preparar a composição de polietileno de alta densidade são sistemas catalisadores baseados em magnésio/titânio, exemplificado pelo sistema catalisador descrito em U.S. 4.302.656; sistemas catalisadores baseados em vanádio, tais como aqueles descritos em U.S. 4.508.842, U.S. 5.332.793, U.S. 5.342.907, e U.S. 5.410.003; e um sistemas catalisadores metalocênicos, tais como aqueles descritos em U.S. 4.937.299, U.S. 5.317.036, e U.S. 5.527.752. São úteis também os sistemas catalisadores que óxidos de molibdênio em suportes

de sílica/alumina. Os sistemas catalisadores preferidos para preparar os componentes para a composição de polietileno de alta densidade inventiva são sistemas catalisadores de Ziegler-Natta e sistemas catalisadores metalocênicos.

[061] Em algumas incorporações, os catalisadores preferidos usados para preparar as composições de polietileno de alta densidade são do tipo de magnésio/titânio. Em particular, para as polimerizações em fase gasosa, prepara-se o catalisador a partir de um precursor compreendendo cloretos de magnésio e de titânio num solvente doador de elétrons. Freqüentemente, esta solução ou é depositada sobre um suporte poroso de catalisador, ou se adiciona uma carga, que, em secagem por aspersão subsequente, provê resistência mecânica adicional para as partículas. As partículas sólidas de qualquer um dos métodos de suporte são freqüentemente transformadas em pasta semifluida num diluente produzindo uma mistura de alta viscosidade, que depois se usa como precursor de catalisador. Descrevem-se tipos exemplares de catalisadores em U.S. 6.187.866 e U.S. 5.290.745, os conteúdos totais de ambas aqui se incorporam por referência. Também podem ser usados sistemas de catalisador precipitado/cristalizado, tais como aqueles descritos em U.S. 6.511.935 e U.S. 6.248.831, os conteúdos totais de ambas aqui se incorporam por referência. Tais catalisadores podem ainda ser modificados com um ativador de precursor. Descrevem-se tais modificações adicionais na publicação de patente U.S. nº US2006/0287445 A1.

[062] Preferivelmente, o precursor de catalisador tem a fórmula $Mg_dTi(OR)_eX_f(ED)_g$ na qual R é um radical de hidrocarboneto alifático ou aromático tendo de 1 a 14 átomos

de carbono ou COR' no qual R' é um radical de hidrocarboneto alifático ou aromático tendo de 1 a 14 átomos de carbono; cada grupo OR é o mesmo ou diferente; X é independentemente cloro, bromo ou iodo; ED é um doador de elétrons; d é de 0,5 a 56; e é 0, 1 ou 2; f é de 2 a 116; e g é >2 e até $1,5 \cdot d + 3$. Ele é preparado a partir de um composto de titânio, um composto de magnésio, e um doador de elétrons.

[063] O doador de elétrons é uma base de Lewis orgânica, líquida em temperaturas na faixa de 0°C a 200°C, na qual os compostos de magnésio e de titânio são solúveis. Algumas vezes, referem-se aos compostos doadores de elétrons como bases de Lewis. O doador de elétrons pode ser um alquil éster de um ácido carboxílico alifático ou aromático, uma cetona alifática, uma amina alifática, um álcool alifático, um éter de alquila ou cicloalquila, ou misturas dos mesmos, cada doador de elétrons tendo de 2 a 20 átomos de carbono. Entre estes doadores de elétrons, os preferidos são éteres de alquila e cicloalquila tendo de 2 a 20 átomos de carbono; dialquil, diaril, e alquil aril cetonas tendo de 3 a 20 átomos de carbono; e alquil, alcoxi e alquil alcoxi ésteres de ácidos carboxílicos de alquila e arila tendo de 2 a 20 átomos de carbono. O doador de elétrons muitíssimo preferido é tetraidrofurano. Outros exemplos de doadores de elétrons apropriados são formato de metila, acetato de etila, acetato de butila, éter etílico, dioxano, di-n-propil éter, dibutil éter, 1-butanol, formato de etila, acetato de metila, anisato de etila, carbonato de etileno, tetraidropirano, e propionato de etila.

[064] Embora inicialmente se possa usar um grande excesso de doador de elétrons para prover o produto de reação de

composto de titânio e doador de elétrons, o precursor de catalisador final contém de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 mols de doador de elétrons por mol de composto de titânio e preferivelmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 mols de doador de elétrons por mol de composto de titânio.

[065] Uma vez que o catalisador agirá como uma réplica para o crescimento do polímero, é essencial converter o precursor de catalisador num sólido. Também é essencial que o sólido resultante tenha a forma e tamanho de partícula apropriados para produzir partículas de polímero com distribuição de tamanho relativamente estreita, baixas quantidades de finos, e boas características de fluidização. Embora esta solução de base de Lewis, compostos de magnésio e titânio possa ser impregnada num suporte poroso e secada para formar um catalisador sólido, prefere-se que a solução seja convertida num catalisador sólido via secagem por aspersão. Cada um destes métodos forma assim um "precursor de catalisador suportado".

[066] O produto de catalisador secado por aspersão é então preferencialmente colocado numa pasta semifluida de óleo mineral. A viscosidade do diluente de pasta semifluida de hidrocarboneto é suficientemente baixa, a fim de que a pasta semifluida possa ser bombeada convenientemente através do aparelho de pré-ativação, e eventualmente no reator de polimerização. Alimenta-se o catalisador usando um carregador de catalisador em pasta semifluida. Tipicamente, em sistemas reagentes comerciais usa-se uma bomba de cavidade progressiva, tal como uma bomba Moyno, enquanto que em sistemas reagentes em escala piloto usa-se uma bomba de

seringa de êmbolo duplo, onde os fluxos de catalisador são menores ou iguais a $10 \text{ cm}^3/\text{h}$ ($2,78 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$) de pasta semifluida.

[067] O co-catalisador, ou ativador, também é alimentado no reator para efetuar a polimerização. Para atingir completa atividade exige-se ativação completa por co-catalisador adicional. A ativação completa normalmente ocorre no reator de polimerização, embora também se possam usar as técnicas ensinadas em EP 1.200.483.

[068] Os co-catalisadores, que são agentes redutores, convencionalmente usados, compreendem compostos de alumínio, mas são possíveis compostos de lítio, sódio e potássio, de metais alcalino-terrosos, bem como compostos de outros metais terrosos que não alumínio. Usualmente, os compostos são hidretos, haletos ou compostos organometálicos. Butil lítio e dibutil magnésio são exemplos de compostos úteis outros que não de alumínio.

[069] Um composto ativador, que geralmente se usa com qualquer um dos precursores de catalisadores baseados em titânio, pode ter a fórmula $\text{AlR}_a\text{X}_b\text{H}_c$, na qual cada X é independentemente cloro, bromo, iodo, ou OR' ; cada R e R' é independentemente um radical de hidrocarboneto alifático saturado tendo de 1 a 14 átomos de carbono; b é de 0 a 1,5; c é 0 ou 1; e $a+b+c=3$. Os ativadores preferidos incluem mono e dicloretos de alquil alumínio, sendo que cada radical alquila tem de 1 a 6 átomos de alumínio e os compostos de trialquil alumínio. São exemplos: cloreto de dietil alumínio e tri-n-hexil alumínio. Usa-se cerca de 0,10 a 10 mols, e preferivelmente de 0,15 a 2,5 mols de ativador por mol de doador de elétrons. A razão molar de ativador para titânio

está na faixa de 1:1 a 10:1, e, preferivelmente, está na faixa de 2:1 a 5:1.

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

[071] Os ativadores podem ser adicionados ao precursor ou antes e/ou durante a polimerização. Num procedimento, ativa-se completamente o precursor antes da polimerização. Noutro procedimento, ativa-se parcialmente o precursor antes da polimerização, e se completa a ativação no reator. Onde se usar um modificador em vez de um ativador, os modificadores são usualmente dissolvidos num solvente orgânico tal como isopentano e, onde se usar um suporte, os modificadores são

impregnados no suporte após a impregnação do complexo ou composto de titânio, após o que se seca o precursor de catalisador suportado. Os modificadores são semelhantes em função e estrutura química aos ativadores quando são co-catalisadores. Para variações, vide, por exemplo, U.S. 5.106.926, aqui incorporada por referência em sua totalidade. Preferivelmente adiciona-se separadamente o co-catalisador puro ou como uma solução num solvente inerte, tal como isopentano, ao reator de polimerização no mesmo instante em que se inicia o fluxo de etileno.

[072] Naquelas incorporações que usam um suporte, o precursor é suportado sobre um suporte de óxido inorgânico tal como sílica, fosfato de alumínio, alumina, misturas de sílica/alumina, sílica que foi modificada com um composto orgânico de alumínio tal como trietil alumínio, e sílica modificada com dietil zinco. Em algumas incorporações, a sílica é um suporte preferido. Um suporte típico é um material poroso particulado sólido essencialmente inerte à polimerização. Usa-se um pó seco tendo um tamanho médio de partícula de 10 a 250 μm e preferivelmente de 30 a 100 μm ; uma área superficial de pelo menos 200 m^2/g e preferivelmente de pelo menos 250 m^2/g ; e um tamanho de poro de pelo menos $100 \times 10^{-10} \text{ m}$ e preferivelmente de pelo menos $200 \times 10^{-10} \text{ m}$. Geralmente, a quantidade usada de suporte é aquela que proverá 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 de catalisador acima mencionado num suporte de sílica pode ser executada misturando o precursor e sílica gel no solvente doador de elétrons ou outro solvente seguido por remoção de solvente em

pressão reduzida. Quando não se desejar um suporte, pode-se usar o precursor de catalisador na forma líquida.

[073] Noutra incorporação, na prática da invenção podem ser usados catalisadores metalocênicos, catalisadores de sítio único e catalisadores de geometria constrita. Geralmente, os compostos catalisadores metalocênicos incluem compostos semi e completamente intercalados tendo um ou mais ligantes ligados por ligação π incluindo estruturas do tipo ciclopentadienila ou outras estruturas funcionais semelhantes tais como pentadieno, ciclo-octatetraendiila e imidas. Compostos típicos são geralmente descritos como contendo um ou mais ligantes capazes de ligação π com um átomo de metal de transição, usualmente parcelas ou ligantes derivados de ciclopentadienila, em combinação com um metal de transição selecionado de Grupo 3 a 8, preferivelmente 4, 5 ou 6 ou das séries de lantanídeos e actinídeos da Tabela Periódica dos Elementos.

[074] Descrevem-se exemplos de compostos catalisadores tipo metalocênico em, por exemplo, as patentes U.S. nºs 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, 5.714.427, 5.714.555, 5.728.641, 5.728.839, 5.753.577, 5.767.209, 5.770.753 e 5.770.664; publicações europeias: 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 97/19959, WO 98/01455, WO 98/06759 e WO 98/011144. Todas estas referências aqui se incorporam, em sua totalidade, por referência.

[075] Catalisadores apropriados para usar aqui incluem, preferivelmente, catalisadores de geometria constrita divulgados nas patentes U.S. nºs 5.272.236 e 5.278.272, ambas as quais aqui se incorporam por referência em sua totalidade.

[076] Também são apropriados como catalisadores da invenção os catalisadores de polimerização olefínica de metal de transição de mono-ciclo-pentadienila ensinados na patente U.S. nº 5.026.798, cujos ensinamentos aqui se incorporam por referência.

[077] Os catalisadores anteriores podem ser ainda descritos como compreendendo um complexo metálico de coordenação compreendendo um metal de Grupos 3-10 ou da série dos lantanídeos da Tabela Periódica dos Elementos, e uma parcela ligada por ligação π deslocalizada, substituída com uma parcela indutora de constrição. Tal complexo tem uma geometria constrita em volta do átomo metálico. O catalisador compreende ainda um co-catalisador ativador.

[078] Quaisquer reações de (co)polimerização ou homopolimerização de etileno podem ser empregadas para produzir a composição de polietileno de alta densidade inventiva. Tais reações de (co)polimerização ou homopolimerização de etileno incluem, mas não se limitam a, polimerização em fase gasosa, polimerização em fase de pasta semifluida (polimerização em lama), polimerização em fase líquida, e combinações das mesmas usando reatores convencionais, por exemplo reatores de fase gasosa, reatores

de alça, reatores de tanque agitado, e reatores de batelada em série, ou em série e em paralelo. O sistema de polimerização da presente invenção é um sistema de polimerização seqüencial duplo ou um sistema de polimerização multi-seqüencial. Exemplos de sistemas de polimerização seqüencial duplo incluem, mas não se limitam a, polimerização em fase gasosa/polimerização em fase gasosa, polimerização em fase gasosa/polimerização em fase líquida, polimerização em fase líquida/polimerização em fase gasosa, polimerização em fase líquida/polimerização em fase líquida, polimerização em lama/polimerização em lama, polimerização em fase líquida/polimerização em lama, polimerização em lama/polimerização em fase líquida, polimerização em lama/polimerização em fase gasosa, e polimerização em fase gasosa/polimerização em lama. Os sistemas de polimerização multi-seqüenciais incluem pelo menos três reações de polimerização. O sistema catalítico, descrito acima, também pode ser um sistema catalítico convencional. Produz-se a composição de polietileno de alta densidade inventiva via um processo de polimerização em fase gasosa duplo, por exemplo, polimerização em fase gasosa/polimerização em fase gasosa; entretanto, a presente invenção não se limita por isso, e qualquer uma das combinações acima pode ser empregada.

[079] Em produção, pode-se usar um sistema de polimerização seqüencial duplo ligado em série, tal como descrito acima. O primeiro componente, isto é, o polímero de etileno de alto peso molecular, pode ser produzido no primeiro estágio do sistema de polimerização seqüencial duplo, e o segundo componente, isto é, o polímero de etileno de baixo peso molecular, pode ser preparado no segundo

estágio do sistema de polimerização seqüencial duplo. Alternativamente, o segundo componente, isto é, o polímero de etileno de baixo peso molecular, pode ser preparado no primeiro estágio do sistema de polimerização seqüencial duplo, e o primeiro componente, isto é, o polímero de etileno de alto peso molecular, pode ser preparado no segundo estágio do sistema de polimerização seqüencial duplo.

[080] Para os propósitos da presente divulgação, o reator, no qual as condições são úteis para preparar o primeiro componente é conhecido como o primeiro reator. Alternativamente, o reator, no qual as condições são úteis para preparar o segundo componente é conhecido como o segundo reator.

[081] Em produção, um sistema catalítico incluindo um co-catalisador, etileno, um ou mais monômeros alfa-olefínicos, hidrogênio, e opcionalmente gases inertes e/ou líquidos, por exemplo, N₂, isopentano, e hexano, é alimentado continuamente num primeiro reator, que está ligado em série a um segundo reator; a mistura de primeiro componente/catalisador ativo é então transferida continuamente, por exemplo, em bateladas do primeiro reator para o segundo reator. Etileno, hidrogênio, co-catalisador, e opcionalmente gases inertes e/ou líquidos, por exemplo, N₂, isopentano, e hexano, são alimentados continuamente no segundo reator, e o produto final, isto é, a composição de polietileno de alta densidade inventiva é removida continuamente, por exemplo, em bateladas do segundo reator. Um modo preferido é retirar quantidades em batelada de primeiro componente do primeiro reator, e transferi-las para o segundo reator usando a pressão diferencial gerada por um sistema de compressão de gás reciclado. Depois, transfere-

se a composição de polietileno de alta densidade inventiva para uma caixa de purga em condições de atmosfera inerte. Subseqüentemente, removem-se os hidrocarbonetos residuais e se introduz umidade para reduzir qualquer alquil alumínio residual e quaisquer catalisadores residuais antes de se expor a composição de polietileno de alta densidade inventiva ao oxigênio. Depois, transfere-se a composição de polietileno de alta densidade inventiva para uma extrusora para ser pelletizada. A composição de polietileno de alta densidade inventiva pode ainda ser peneirada fundida. Subseqüente ao processo de fusão na extrusora, a composição fundida é passada através de uma ou mais peneiras ativas (colocadas em série de mais que uma) com cada peneira ativa tendo um tamanho de retenção em microns de cerca de 2 a cerca de 400 ($2 \text{ a } 4 \times 10^{-5} \text{ m}$), e preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 300 ($2 \text{ a } 3 \times 10^{-5} \text{ m}$), e muitíssimo preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 70 ($2 \text{ a } 7 \times 10^{-6} \text{ m}$), num fluxo de massa de cerca de 1,0 a cerca de 20 kg/s/m² (de cerca de 5 a cerca de libra/h/polegada²). Divulga-se ainda a peneiração de massa fundida na patente U.S. nº 6.485.662, que aqui se incorpora por referência na medida em que ela divulga peneiração de massa fundida.

[082] Numa produção alternativa, pode-se usar um sistema de polimerização multi-seqüencial ligado em série e em paralelo, descrito acima. Numa incorporação da presente invenção, um sistema catalítico incluindo um co-catalisador, etileno, um ou mais monômeros alfa-olefínicos, hidrogênio, e opcionalmente gases inertes e/ou líquidos, por exemplo, N₂, isopentano, e hexano, é alimentado continuamente num primeiro reator, que está ligado em série a um segundo reator, sendo

que o segundo reator está ligado em série a um terceiro reator; depois, transfere-se continuamente a mistura de primeiro componente/catalisador ativo, por exemplo, em bateladas do primeiro reator para o segundo reator, e depois para o terceiro reator. Etileno, hidrogênio, co-catalisador, e opcionalmente gases inertes e/ou líquidos, por exemplo, N₂, isopentano, e hexano, são alimentados continuamente no segundo e terceiro reatores, e o produto final, isto é, a composição de polietileno de alta densidade inventiva é removida continuamente, por exemplo, em bateladas do terceiro reator. Um modo preferido é retirar quantidades em batelada de primeiro componente do primeiro reator, e transferi-las para o segundo reator, e depois retirar bateladas do segundo reator e transferi-las para o terceiro reator em série usando a pressão diferencial gerada por um sistema de compressão de gás reciclado. Alternativamente, o primeiro reator pode alimentar tanto um segundo como um terceiro reator em paralelo, e o produto do primeiro reator pode ser transferido quer para o segundo ou para o terceiro reator. Depois, transfere-se a composição de polietileno de alta densidade para uma caixa de purga em condições de atmosfera inerte. Subseqüentemente, removem-se os hidrocarbonetos residuais e se introduz umidade para reduzir qualquer alquil alumínio residual e quaisquer catalisadores residuais antes de se expor o polímero, isto é, a composição de polietileno de alta densidade inventiva ao oxigênio. Depois, transfere-se a composição de polietileno de alta densidade inventiva para uma extrusora para ser pelotizada. A composição de polietileno de alta densidade inventiva pode ainda ser peneirada fundida. Subseqüente ao processo de fusão na

extrusora, a composição fundida é passada através de uma ou mais peneiras ativas (colocadas em série de mais que uma) com cada peneira ativa tendo um tamanho de retenção em microns de cerca de 2 a cerca de 400 ($2 \text{ a } 4 \times 10^{-5} \text{ m}$), e preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 300 ($2 \text{ a } 3 \times 10^{-5} \text{ m}$), e muitíssimo preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 70 ($2 \text{ a } 7 \times 10^{-6} \text{ m}$), num fluxo de massa de cerca de 1,0 a cerca de 20 kg/s/m² (de cerca de 5 a cerca de libra/h/polegada²). Divulga-se ainda a peneiração de massa fundida na patente U.S. nº 6.485.662, que aqui se incorpora por referência na medida em que ela divulga peneiração de massa fundida.

[083] Em outra produção alternativa, pode-se produzir a composição de polietileno de alta densidade inventiva a partir de polímeros preparados em dois ou mais reatores independentes (cada um usando o mesmo catalisador ou diferentes catalisadores) com misturação pós-reação.

[084] Em aplicação, a composição de polietileno de alta densidade inventiva pode ser usada para manufaturar artigos moldados. Tais artigos podem incluir, mas não se limitam a, dispositivos de fechamento, por exemplo, tampas de garrafas. Para fabricar artigos tais como tampas de garrafas, podem-se usar diferentes métodos. As técnicas de conversão apropriadas incluem, mas não se limitam a, moldagem por injeção.

[085] Em processo de moldagem por injeção, alimenta-se a composição de polietileno de alta densidade inventiva numa extrusora via um funil de carga. A extrusora transporta, aquece, funde, e pressiona a composição de polietileno de alta densidade para formar uma corrente de matéria fundida. A corrente de matéria fundida é forçada para fora da extrusora através de um bocal num molde relativamente frio mantido

fechado sob pressão enchendo assim o molde. A matéria fundida resfria e endurece até montar completamente. Depois, abre-se o molde e se remove o artigo moldado, por exemplo, tampa de garrafa. A tampa moldada por injeção pode incluir uma aba que se estende axialmente da periferia de uma base, e tendo rosca para prender a tampa num recipiente.

[086] Dispositivos de fechamento, por exemplo, tampas de garrafas, incluindo a composição de polietileno de alta densidade inventiva exibem resistência à fissuração mecanoquímica ambiental melhorada. Tais tampas de garrafas se adaptam para suportar a pressão de bebidas gaseificadas. Tais tampas de garrafas facilitam ainda o fechamento e a vedação de uma garrafa, isto é torque ótimo provido por uma máquina para atarraxar a tampa na garrafa, ou abrir uma garrafa, isto é torque ótimo provido por uma pessoa para desatarraxar a tampa.

Exemplos

[087] Entenda-se que a presente invenção é operável na ausência de qualquer componente, que não tenha sido divulgado especificamente. Provêm-se os exemplos seguintes a fim de ilustrar adicionalmente a invenção e não foram construídos para limitá-la.

Exemplos inventivos 1-6

[088] Os Exemplos inventivos 1-6 foram preparados de acordo com os procedimentos seguintes: proveu-se um sistema de polimerização seqüencial duplo, por exemplo, um primeiro reator de fase gasosa e um segundo reator de fase gasosa operando em série. Etileno, um ou mais comonômeros alfa-olefínicos, hidrogênio, catalisador, por exemplo, catalisador Ziegler-Natta, pasta semifluida em óleo mineral, N₂, e

isopentano foram alimentados continuamente no primeiro reator. Subseqüentemente, um co-catalisador, por exemplo, trietil alumínio (TEAL) foi alimentado continuamente no primeiro reator para ativar o catalisador. Executou-se a primeira reação de polimerização do etileno na presença de 1-hexeno no primeiro reator nas condições mostradas abaixo na Tabela I produzindo assim o complexo de primeiro componente/catalisador. Transferiu-se continuamente o complexo de primeiro componente/catalisador para o segundo reator. Alimentou-se continuamente mais etileno, hidrogênio, co-catalisador, por exemplo, TEAL, N₂, e isopentano no segundo reator. Não se adiciona nenhum catalisador no segundo reator. Executou-se a segunda reação de polimerização no segundo reator nas condições mostradas abaixo na Tabela I produzindo assim o complexo de primeiro componente/catalisador/segundo componente. Removeu-se continuamente em bateladas o complexo de primeiro componente/catalisador/segundo componente do segundo reator na câmara de produto, onde ele foi purgado para remover hidrocarbonetos residuais, e depois se transferiu para um tambor de fibra compactada. Purgou-se continuamente o tambor de fibra compactada com nitrogênio umedecido. O polímero, isto é, a composição de polietileno de alta densidade inventiva foi ainda processada num misturador/pelotizador. Fundiu-se o polímero, isto é a composição de polietileno de alta densidade inventiva no misturador e nele se dispersaram aditivos no polímero, composição de polietileno de alta densidade inventiva, matriz. A composição de polietileno de alta densidade inventiva foi extrudada através de uma fieira, pelotizada, e esfriada. As amostras de resina dos Exemplos

inventivos 1-6 foram testadas para suas propriedades a partir das pelotas, ou foram moldadas em placas de teste de acordo com ASTM D-4703-00 e depois foram testadas para suas propriedades. Mostram-se tais propriedades nas Tabelas I e II, e nas Figuras 1-6. As amostras de resina dos Exemplos inventivos 1-6 também foram testadas para propriedades de contração de acordo com ASTM D-955 utilizando placas de 60 mm x 60 mm x 2 mm, e se mostram os resultados na Tabela IV.

Exemplo comparativo A

[089] O Exemplo comparativo A é um copolímero de polietileno de alta densidade, que é obtenível comercialmente sob a denominação comercial B4020N1331 de INEOS Olefins & Polymers, EUA. As amostras de resina do Exemplo comparativo A foram testadas para suas propriedades a partir das pelotas, ou foram moldadas em placas de teste de acordo com ASTM D-4703-00 e depois foram testadas para suas propriedades. Mostram-se tais propriedades na Tabela III.

Métodos de teste

[090] Salvo se mencionado contrariamente, os valores aqui mencionados foram determinados de acordo com os seguintes métodos de teste.

[091] Mediu-se a densidade (g/cm^3) de acordo com ASTM D 709-03, método B, em isopropanol. Os corpos de prova foram medidos dentro dos limites de 1 hora de moldagem após acondicionamento no banho de isopropanol a 23°C por 8 min para atingir equilíbrio térmico antes da mensuração. Os corpos de prova foram moldados por compressão de acordo com ASTM D-4703-00 anexo A com um período inicial de aquecimento de 5 min a cerca de 190°C e uma taxa de resfriamento de 15°C/min por procedimento C. Resfriou-se o corpo de prova até

45°C na prensa com resfriamento contínuo até "frio ao toque".

[092] Mediu-se o índice de fusão (I_2) a 190°C sob carga de 2,16 kg de acordo com ASTM D-1238-03.

[093] Mediu-se o índice de fusão (I_5) a 190°C sob carga de 5,0 kg de acordo com ASTM D-1238-03.

[094] Mediu-se o índice de fusão (I_{10}) a 190°C sob carga de 10,0 kg de acordo com ASTM D-1238-03.

[095] Mediu-se o índice de fusão ($I_{21,6}$) a 190°C sob carga de 21,6 kg de acordo com ASTM D-1238-03.

[096] Mediu-se contração de acordo com ASTM D-955 utilizando placas de 60 mm x 60 mm x 2 mm.

[097] O peso molecular médio ponderal (M_w) e o peso molecular médio numérico (M_n) foram determinados de acordo com métodos conhecidos na técnica usando GPC convencional, tal como aqui descrito abaixo.

[098] As distribuições de peso molecular de polímeros de etileno foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC). O sistema cromatográfico consistiu de um cromatógrafo de permeação em gel de alta temperatura de 150°C Waters (Millford, MA), equipado com um detector de espalhamento de luz laser de 2 ângulos, modelo 2040, de Precision Detectors (Amherst, MA). Para os propósitos de cálculo, usou-se o ângulo de 15° do detector de espalhamento de luz. Executou-se a coleta de dados usando o software Viscotek TriSEC versão 3 e um gerenciador de dados Viscotek de 4 canais DM400. O sistema foi equipado com dispositivo de desgaseificar solvente na linha de Polymer Laboratories. O compartimento de carrossel foi operado a 140°C e o compartimento de coluna foi operado a 150°C. Usaram-se 4 colunas Shodex HT 806M de 300 mm, 13 µm e uma coluna Shodex

HT 803M de 150 mm, 12 μm . O solvente usado foi 1,2,4-triclorobenzeno. Prepararam-se as amostras numa concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente. O solvente cromatográfico e o solvente de preparação de amostra continham 200 μg de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas as fontes de solvente foram pulverizadas com nitrogênio. Agitou-se suavemente as amostras de polietileno a 160°C por 4 horas. O volume de injeção usado foi de 200 microlitros, e a taxa de fluxo foi de 0,67 mililitro/min. A calibração do conjunto de colunas de GPC foi executada com 21 padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita, com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000 g/mol, que foram arranjados em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma dezena de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões foram adquiridos de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno foram preparados a 0,025 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares maiores ou iguais a 1.000.000 g/mol, e a 0,05 g em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol. Dissolveram-se os padrões de poliestireno a 80°C com agitação suave por 30 minutos. As misturas de padrões estreitos foram usadas primeiramente, e em ordem decrescente de seus pesos moleculares, para minimizar degradação. Os pesos moleculares máximos de padrão de poliestireno foram convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a equação seguinte (descrita em Williams & Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

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

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

deslocamento de multi-detector foi feita de maneira consistente com aquela publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey & Balk, *Chromatography Polym.* capítulo 12, (1992) e Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.* capítulo 13, (1992)), otimizando resultados de log de detector duplo de poliestireno amplo Dow 1683 para os resultados de calibração de coluna de padrão estreito da curva de calibração de padrões estreitos usando software interno. Os dados de peso molecular para determinação de deslocamento foram obtidos de maneira consistente com aquela publicada por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) e Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). A concentração total injetada usada para a determinação do peso molecular foi obtida da área de índice de refração de amostra e a calibração de detector de índice de refração de um homopolímero de polietileno linear de peso molecular 115.000 g/mol, que se mediu com referência ao padrão de homopolímero de polietileno NIST 1475. As concentrações cromatográficas foram presumidas suficientemente baixas para eliminar tratamento de efeitos de 2º coeficiente virial (efeitos de concentração sobre o peso molecular). Os cálculos de peso molecular foram executados usando software interno. Os cálculos do peso molecular médio numérico, do peso molecular médio ponderal e do peso molecular médio z, foram efetuados de acordo com as equações seguintes, presumindo que o sinal de refratômetro é diretamente proporcional à fração ponderal. O sinal de refratômetro tirado de linha de base pode ser substituído diretamente por fração ponderal nas equações abaixo. Note-se

que o peso molecular pode ser da curva de calibração convencional ou o peso molecular absoluto da razão de espalhamento de luz para refratômetro. Uma estimativa melhorada de peso molecular médio z, sinal de refratômetro tirado de linha de base pode ser substituído pelo produto do peso molecular médio ponderal e fração ponderal na equação (2) abaixo:

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

[099] A bimodalidade de distribuições foi caracterizada de acordo com a fração ponderal dos dados de pico de temperatura máxima em fracionamento por eluição com elevação de temperatura (abreviado tipicamente por "TREF") descritos, por exemplo, em Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., volume 20, página 441 (1982), em U.S. 4.798.081 (Hazlitt et al.), ou em U.S. 5.089.321 (Chum et al.), as divulgações de todos aqui se incorporam por referência. Na análise por fracionamento por eluição com elevação de temperatura (abreviado tipicamente por "ATREF") (descrita em U.S. 4.798.081), a composição a ser analisada é dissolvida num solvente quente apropriado (por exemplo, 1,2,4-triclorobenzeno), e permitida cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (por exemplo, um projétil de aço inoxidável) reduzindo lentamente a temperatura. A coluna foi equipada tanto com um detector de infravermelho como com um detector viscosimétrico diferencial (DV). Gerou-se então uma

curva de cromatograma de ATREF-DV eluindo a amostra de polímero cristalizado da coluna aumentando lentamente a temperatura do solvente de eluição (1,2,4-triclorobenzeno). O método de ATREF-DV está descrito com detalhes adicionais em WO 99/14271, a divulgação da qual aqui se incorpora por referência.

[100] A fração de alta densidade (em porcentagem) foi medida via análise por fracionamento por eluição com elevação de temperatura analítica (abreviada tipicamente por "ATREF" e descrita em U.S. 4.798.081), que está descrita em detalhes adicionais adiante. A análise por fracionamento por eluição com elevação de temperatura analítica (ATREF) foi executada de acordo com o método descrito na patente U.S. nº 4.798.081 e em Wilde, L., Ryle, T.R., Knobeloch, D.C., Peat, I.R., Determination of Branching Distributions in Polyethylene e Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982), que aqui se incorporam por referência em sua totalidade. A composição a ser analisada foi dissolvida em triclorobenzeno e permitida cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (projétil de aço inoxidável) reduzindo lentamente a temperatura para 20°C numa taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna foi equipada com um detector de infravermelho. Gerou-se então uma curva de cromatograma de ATREF eluindo a amostra de polímero cristalizado da coluna aumentando lentamente a temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120°C numa taxa de 1,5°C/min.

[101] As distribuições de ramificação foram determinadas via fracionamento com análise de cristalização (CRYSTAF), descrita aqui abaixo. O fracionamento com análise de cristalização (CRYSTAF) foi executado via unidade de CRYSTAF

200 obtenível comercialmente de PolymerChar, Valência, Espanha. As amostras foram dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66 mg/mL) por 1 hora e estabilizadas a 95°C por 45 minutos. As temperaturas de amostragem variaram de 95 a 30°C numa taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Usou-se um detector de infravermelho para medir as concentrações de solução de polímero. Mediu-se a concentração solúvel cumulativa quando o polímero cristalizou enquanto diminuía a temperatura. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

[102] Identificam-se a área e o pico de temperatura CRYSTAF pelo módulo de análise de pico incluindo no software de CRYSTAF (versão 2001.b, PolymerChar, Valência, Espanha). A rotina de descoberta de pico de CRYSTAF identifica um pico de temperatura como um máximo na curva de dW/dT e a área entre as inflexões positivas máximas em qualquer lado do pico identificado na curva de derivada. Para calcular a curva de CRYSTAF, os parâmetros de processamento preferidos são com um limite de temperatura de 70°C e com parâmetros de suavização acima do limite de temperatura de 0,1 e abaixo do limite de temperatura de 0,3.

[103] O índice de amplitude de distribuição de solubilidade (SBDI) é o valor estatístico para a amplitude do método CRYSTAF que se calcula baseado na seguinte fórmula:

$$SBDI = \int \sqrt[4]{(T - T_w)^4 \cdot w(T)} dT$$

$$T_w = \int T \cdot w(T) dT$$

$$\int w(T) dT = 1$$

na qual T é temperatura, W é fração ponderal, e T_w é

temperatura média ponderal.

[104] Determinou-se ramificação de cadeia longa de acordo com os métodos conhecidos na técnica, tais como cromatografia de permeação em gel acoplada com detector de espalhamento de luz laser de baixo ângulo (GPC-LALLS) e cromatografia de permeação em gel acoplada com um detector viscosimétrico diferencial (GPC-DV).

[105] Caracterizou-se a rigidez de resina medindo o módulo de flexão em deformação de 5 por cento e módulo de elasticidade em deformação de 1 por cento e de 2 por cento, e uma velocidade de teste de 13 mm/min (0,5 polegada/min) de acordo com ASTM D 790-99, método B.

[106] O limite de resistência à tração em escoamento e alongação na ruptura foram medidos de acordo com ASTM D-638-03 empregando corpo de prova de tipo IV a 50 mm/minuto (2 polegadas/minuto).

[107] Mediu-se a resistência à fissuração mecanoquímica ambiental (ESCR) de acordo com ASTM D-1693-01, condição B. A susceptibilidade da resina à falha mecânica por fissuração foi medida em condições de deformação constante, e na presença de um agente acelerador de fissuração tais como sabões, agentes umectantes, etc. As mensurações foram executadas em corpos de prova entalhados numa solução aquosa a 10 por cento em volume de IGEPAL CO-630 (vendedor Rhone-Poulec, NJ), mantida a 50°C, e numa solução aquosa a 10 por cento em volume de IGEPAL CO-630 (vendedor Rhone-Poulec, NJ), mantida a 50°C. O valor de ESCR foi informado como F_{50} , o tempo de falha de 50 por cento calculado do gráfico de probabilidade, e F_0 , onde não há nenhuma falha no ensaio.

[108] Mediram-se a distribuição de ramificação de cadeia

curta e o conteúdo de comonômero usando NMR de ^{13}C , discutido em Randall, Rev. Macromol. Chem. Chys., C29 (2&3), pp. 285-297, e em U.S. 5.292.845, as divulgações dos quais aqui se incorporam por referência na medida em que se referem a tal mensuração. As amostras foram preparadas adicionando aproximadamente 3 g de uma mistura 50/50 de tetracloreto/orto-diclorobenzeno que foi 0,025M em acetil acetato de cromo (agente de relaxação) em 0,4 g de amostra num tubo de NMR de 10 mm. As amostras foram dissolvidas e homogeneizadas aquecendo o tubo e seu conteúdo a 150°C. Os dados foram coletados usando um espectrômetro de NMR de 400 MHz JEOL Eclipse, correspondendo a uma frequência de ressonância de ^{13}C de 100,6 MHz. Os parâmetros de aquisição foram selecionados para garantir aquisição quantitativa de dados de ^{13}C na presença do agente de relaxação. Os dados foram adquiridos usando desacoplamento de ^1H desbloqueado, 4000 transientes por arquivo de dados, um atraso de relaxação de 4,7 segundos e tempo de aquisição de 1,3 segundos, uma largura espectral de 24.200 Hz e um tamanho de arquivo de pontos de dados de 64K, com a cabeça de sonda aquecida a 130°C. Os resultados foram calculados de acordo com ASTM método D 5017-91.

[109] Mediu-se a reologia de resina no reômetro ARES I (Sistema de Expansão Reométrica Avançada). O ARES I foi um reômetro controlado para deformação. Um atuador rotatório (servomotor) aplicou deformação por cisalhamento na forma de deformação numa amostra. Em resposta, a amostra gerou torque, que foi medido pelo transdutor. Deformação e torque foram usados para calcular propriedades dinâmico-mecânicas, tais como módulo e viscosidade. As propriedades viscoelásticas da

amostra foram medidas na fusão usando um arranjo de placa paralela de 25 mm de diâmetro, em deformação constante (5 por cento) e temperatura constante (190°C) e purga de N₂, e como uma função de frequência variável (0,01 a 500 s⁻¹). O módulo de armazenamento, módulo de perda, delta tangente, e viscosidade complexa da resina foram determinados usando o software Rheometrics Orchestrator (versão 6.5.8). A razão da viscosidade medida numa taxa de cisalhamento de 0,1 rad/s para a viscosidade medida numa taxa de cisalhamento de 100 rad/s.

[110] As insaturações vinílicas foram medidas de acordo com ASTM D-6248-98.

[111] Executa-se a caracterização reológica de baixo cisalhamento num Rheometrics SR5000 num modo de tensão controlada, usando um acessório fixo de placas paralelas de 25 mm. Este tipo de geometria é preferido ao cone e placa porque ele requer apenas fluxo mínimo de compressão durante carregamento de amostra, reduzindo assim tensões residuais.

[112] Determinou-se g' médio de acordo com o seguinte procedimento. O sistema cromatográfico consistiu de um cromatógrafo de alta temperatura de 150°C Waters (Millford, MA), equipado com um detector de espalhamento de luz laser de 2 ângulos, modelo 2040, de Precision Detectors (Amherst, MA), um detector de infravermelho IR4 de Polymer Char (Valência, Espanha), e um viscosímetro de 4 capilares 150R de Viscotek (Houston, TX). Para os propósitos de cálculo, usou-se o ângulo de 15° do detector de espalhamento de luz. Executou-se a coleta de dados usando o software Viscotek TriSEC versão 3 e um gerenciador de dados Viscotek de 4 canais DM400. O sistema foi equipado com dispositivo de desgaseificar

solvente na linha de Polymer Laboratories. O compartimento de carrossel foi operado a 140°C e o compartimento de coluna foi operado a 150°C. Usaram-se 4 colunas de espalhamento de luz em leito misto de 20 microns "Mixed A-LS" de Polymer Laboratories. O solvente usado foi 1,2,4-triclorobenzeno. Prepararam-se as amostras numa concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente. O solvente cromatográfico e o solvente de preparação de amostra continham 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas as fontes de solvente foram pulverizadas com nitrogênio. Agitou-se suavemente as amostras de polietileno a 160°C por 4 horas. O volume de injeção usado foi de 200 microlitros, e a taxa de fluxo foi de 1 mililitro/min.

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

(descrita em Williams & Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

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

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

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

[115] Calculou-se g' médio para as amostras como se segue: (1) Os detectores de espalhamento de luz, de viscosidade e de concentração foram calibrados com

polietileno de homopolímero NBS 1475 (ou referência equivalente); (2) Os deslocamentos de detector viscosimétrico e de espalhamento de luz em relação ao detector de concentração foram corrigidos tal como descrito na seção de calibração; (3) Linhas de base tiradas dos cromatogramas de espalhamento de luz, viscosimétrico, e de concentração e estabelecidas janelas de integração tornando determinado para integrar toda a faixa de volume de retenção de baixo peso molecular no cromatograma de espalhamento de luz que foram observáveis do cromatograma de refratômetro; (4) Estabeleceu-se uma linha de referência de Mark-Houwink de polietileno de homopolímero linear injetando um padrão com uma polidispersão de pelo menos 3,0, e se calculou o arquivo de dados (de método de calibração acima) e se registram a viscosidade intrínseca e o peso molecular dos dados corrigidos de constante de massa para cada porção cromatográfica; (5) Injetou-se a amostra de HDPE de interesse e se calculou o arquivo de dados (de método de calibração acima) e se registram a viscosidade intrínseca e o peso molecular dos dados corrigidos de constante de massa para cada porção cromatográfica; (6) a viscosidade intrínseca do homopolímero linear de referência foi deslocada pelo seguinte fator: $IV = IV + 1/(1+2*SCB/1.000C*\text{comprimento de ponto de ramificação})$ onde IV é a viscosidade intrínseca da amostra de HDPE de interesse, $SCB/1.000C$ foi determinado por NMR de ^{13}C , e o comprimento de ponto de ramificação é 2 para buteno, 4 para hexeno, ou 6 para octeno; (7) calculou-se o g' médio de acordo com a seguinte equação:

$$g' = \frac{\sum_{j=WhereM>40,000}^{HighestM} \left[c_j \times \left(\frac{IV_j}{IV_{Lj}} \right)_M \right] + \sum_{j=LowestM}^{WhereM>40,000} c_j}{\sum_{j=LowestM}^{HighestM} c_j}$$

onde c é a concentração da porção, IV é a viscosidade intrínseca do HDPE, e IV_L é a viscosidade intrínseca do polietileno de homopolímero linear de referência (corrigida por SCB da amostra de HDPE de interesse) no mesmo peso molecular (M). A razão de IV foi presumida para ser um em pesos moleculares menores que 40.000 para explicar dispersão natural nos dados de espalhamento de luz.

[116] A presente invenção pode ser incorporada em outras formas sem se afastar do espírito e dos atributos essenciais da mesma, e, conseqüentemente, deve-se fazer referência às reivindicações anexas, em vez da descrição anterior, como indicativas da abrangência da invenção.

Tabela I

	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6
Tipo de comonômero	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno
Catalisador	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta
Co-catalisador	TEAL a 2,5%	TEAL a 2,5%	TEAL a 2,5%	TEAL a 2,5%	TEAL a 2,5%	TEAL a 2,5%
Tipo de 1º reator	Fase gasosa	Fase gasosa	Fase gasosa	Fase gasosa	Fase gasosa	Fase gasosa
Tipo de 2º reator	Fase gasosa	Fase gasosa	Fase gasosa	Fase gasosa	Fase gasosa	Fase gasosa
Temperatura de 1ª reação (°C)	85	85	85	85	85	85
Temperatura de 1ª reação (°C)	95	110	95	95	95	95
Pressão de 1ª reação (psi)	348	350	349	348	350	350
Pressão de 2ª reação (psi)	384	399	398	394	397	398
P. parcial de C ₂ no 1º reator (psi)	22,9	32,3	33,9	29,1	45,2	48,1
P. parcial de C ₂ no 2º reator (psi)	112,1	92,1	88,8	103,0	87,4	86,2
Razão molar de H ₂ /C ₂ no 1º reator	0,090	0,145	0,146	0,145	0,207	0,203
Razão molar de H ₂ /C ₂ no 2º reator	1,40	1,80	1,40	0,80	0,80	1,40
Razão molar de C ₆ /C ₂ no 1º reator	0,060	0,036	0,031	0,032	0,020	0,021
Razão molar de C ₆ /C ₂ no 2º reator	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Isopentano no 1º reator (% molar)	10,586	9,714	4,893	10,185	9,728	9,454
Isopentano no 1º reator (% molar)	1,117	0,971	0,976	1,046	1,055	1,005

Tabela II

	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6
Porção (1º reator/2º reator)	0,425/0,575	0,551/0,449	0,520/0,480	0,450/0,550	0,581/0,419	0,640/0,360
Taxa de alimentação de co-catalisador (cm³/h) (1º reator/2º reator)	150/167	146/170	144/169	146/169	143/172	147/169
Taxa de produção (lb³/h) (1º reator/2º reator)	23,0/30,8	29,9/24,4	30,1/27,6	25,1/30,4	30,0/21,6	29,9/16,7
Peso de leito (libra) (1º reator/2º reator)	80,7/120,8	79,6/125,2	85/122,2	81,7/111,8	79,1/114,2	79,9/122,2
FBD (libra/pé²) (1º reator/2º reator)	12,0/15,4	12,0/15,9	12,4/14,7	12,2/13,9	12,0/14,0	12,2/14,9
Volume de leito (pé³) (1º reator/2º reator)	6,7/7,9	6,7/7,9	6,8/8,3	6,7/8,0	6,6/8,2	6,6/8,2
Tempo de residência (h) (1º reator/2º reator)	3,5/2,2	2,7/2,3	2,8/2,1	3,3/2,0	2,6/2,2	2,7/2,6
STY (lb/h/pé³) (1º reator/2º reator)	3,4/3,9	4,5/3,1	4,4/3,3	3,8/3,8	4,6/2,6	4,5/2,0
Índice de fusão (I ₂₁) (1º componente) (~) (g/10 min)	2,46	4,84	4,79	4,63	10,79	11,04
Densidade (1º componente) (~) (g/cm³)	0,9288	0,9358	0,9369	0,9366	0,9433	0,9430
Ti residual (ppm) (1º componente/2º componente)	3,93/1,75	3,57/2,15	3,87/1,96	3,6/1,78	2,57/1,65	2,35/1,54
Tal residual (ppm) (1º componente/2º componente)	108/66,8	86,4/61,5	88,4/60,2	100,2/72,7	82,0/68,4	77,7/67,7
Ti residual molar Al/Ti (ppm) (1º componente/2º componente)	49,2/68,6	43,3/52,3	41,0/55,0	49,7/71,0	56,6/73,7	59,1/78,4
Densidade aparente (lb/pé³) Ti residual molar (ppm) (1º componente/2º componente)	18,3/24,0	18,6/24,8	18,3/22,9	19,0/23,0	19,5/22,7	19,2/22,7

Tabela II (continuação)

	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6
Índice de fusão (I_2) composição de polietileno H-D (2,16 g/10 min)	1,6	1,5	1,4	1,5	1,6	1,6
Índice de fusão (I_5) composição de polietileno H-D (5,0 g/10 min)	5,9	5,3	4,8	4,8	5,0	5,1
Índice de fusão ($I_{21,6}$) composição de polietileno H-D (21,6 g/10 min)	89,1	86,4	63,0	53,2	50,9	57,7
Razão de fluxo de fundido de composição de polietileno H-D (MI_{21}/MI_2)	57	58	44	36	32	36
Razão de fluxo de fundido de composição de polietileno H-D (MI_{21}/MI_5)	15	16	13	11	10	11
Composição de polietileno H-D (M_n)	12730	10030	11700	14670	19600	13400
Composição de polietileno H-D (M_w)	115750	105460	106790	106710	106580	104680
Composição de polietileno H-D (M_w/M_n)	791400	579000	482600	473000	423800	463300
Fração HD de ATREF (%)	83,0	83,2	79,3	82,0	83,2	86,7
Fração de purga de ATREF (%)	10,5	13,3	10,6	14,2	8,3	10,5
MV médio de ATREF	70412	77439	65518	75618	68449	70887
MV de purga de ATREF	78227	81700	72441	82924	73951	70948
Viscosidade em taxa de cisalhamento de 10-2 s-1 (Pa.s)	10265	9110	8764	8294	6973	7460
Viscosidade em taxa de cisalhamento de 10+2 s-1 (Pa.s)	910	932	1059	1123	1184	1102
Razão 10-2/10+2	11,3	9,8	8,3	7,4	5,9	6,8
Módulo de flexão (0,5 in/min) (psi)	227051	240071	235814	239265	233248	240173
Módulo de elasticidade de 2% (psi)	151884	162889	155572	160280	153836	161766
Módulo de elasticidade de 1% (psi)	184733	198177	189700	195254	187175	196579

Tabela II (continuação)

	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6
Limite de resistência à tração (psi)	1716	1423	2786	3340	3707	4095
Elongação na ruptura (%)	931,1	698,9	583,5	754,1	917,9	1139,5
Resistência ao escoamento (psi)	3500	3500	3519	3305	3694	3943
Elongação no escoamento (%)	4,66	5,84	5,10	90,49	7,58	9,06
Dados de teste de ESCR						
50°C; IGEPAL a 10%; placa de 75 mil, porção de 12 mil (F50 horas)	282,5	101,2	64,2	44,2	24,8	45
50°C; IGEPAL a 100%; placa de 75 mil, porção de 12 mil (F50 horas)	F0>2000	>1470	>740	242,4	146,9	151,2

Tabela III

Exemplo comparativo n°	Comparativo A
Índice de fusão (I_2) (2,16 g/10 minutos)	2,2
Índice de fusão (I_5) (5,0 g/10 minutos)	7,0
Índice de fusão ($I_{21,6}$) (21,6 g/10 minutos)	90,2
Razão de fluxo de fundido (MI_{21}/M_2)	42
Razão de fluxo de fundido (MI_{21}/M_5)	12,9
Densidade (g/cm^3)	0,9533
M_n	17910
M_w	111930

Tabela III (continuação)

Exemplo comparativo nº	Comparativo A
M_w/M_n	6,25
Fração HD de ATREF (%)	74,4
Fração de purga de ATREF (%)	15,8
MV médio de ATREF	68498
MV de purga de ATREF	76271
Viscosidade em taxa de cisalhamento de 10-2 s-1 (Pa.s)	5100
Viscosidade em taxa de cisalhamento de 10+2 s-1 (Pa.s)	960
Razão 10-2/10+2	5,3
Módulo de flexão (0,5 in/min) (psi)	203238
Módulo de elasticidade de 2% (psi)	131837
Módulo de elasticidade de 1% (psi)	159092
Limite de resistência à tração (psi)	2765
Elongação na ruptura (%)	990,6
Resistência ao escoamento (psi)	3870
Elongação no escoamento (%)	-
Dados de teste de ESCR	
50°C; IGEPAL a 10%; placa de 75 mil, porção de 12 mil (F50 horas)	35,2
50°C; IGEPAL a 100%; placa de 75 mil, porção de 12 mil (F50 horas)	26,1

Exemplo nº	Cor	Nucleante	Contração em direção de fluxo após 48 horas (%)	Contração em direção transversal de fluxo após 48 horas (%)
Inventivo 1	Natural	Nenhum	3,51	1,01
Inventivo 1	Verde	Nenhum	3,65	0,96
Inventivo 1	Azul	Nenhum	3,68	1,05
Inventivo 2	Natural	Nenhum	3,77	0,99
Inventivo 2	Verde	Nenhum	3,78	1,25
Inventivo 2	Azul	Nenhum	3,93	0,93
Inventivo 3	Natural	Nenhum	3,48	1,02
Inventivo 3	Verde	Nenhum	3,59	0,83
Inventivo 3	Azul	Nenhum	3,65	1,05
Inventivo 4	Natural	Nenhum	3,47	1,25
Inventivo 4	Verde	Nenhum	3,53	0,78
Inventivo 4	Azul	Nenhum	3,77	1,35
Inventivo 5	Natural	HPN-20E	3,52	0,53
Inventivo 5	Natural	KSt	3,59	0,91
Inventivo 5	Branco	Nenhum	3,77	1,17
Inventivo 5	Verde	Nenhum	3,53	1,10
Inventivo 5	Vermelho	Nenhum	3,62	0,76
Inventivo 5	Branco-2	Nenhum	3,69	1,18
Inventivo 5	Azul	Nenhum	3,45	1,11
Inventivo 5	Laranja	Nenhum	3,70	0,65
Inventivo 5	Branco	HPN-20E	3,52	0,53
Inventivo 5	Verde	HPN-20E	3,53	0,73
Inventivo 5	Vermelho	HPN-20E	3,59	0,59
Inventivo 5	Branco-2	HPN-20E	3,63	0,39
Inventivo 5	Azul	HPN-20E	3,50	0,56
Inventivo 5	Laranja	HPN-20E	3,63	0,48
Inventivo 5	Verde	KSt	3,53	0,97
Inventivo 5	Azul	KSt	3,56	0,91
Inventivo 6	Natural	Nenhum	3,48	1,10
Inventivo 6	Verde	Nenhum	3,54	1,08
Inventivo 6	Azul	Nenhum	3,65	1,09
Comparativo A	Natural	Nenhum	3,57	1,39
Comparativo A	Verde	Nenhum	3,38	1,22
Comparativo A	Azul	Nenhum	3,39	1,24
Comparativo A	Laranja	Nenhum	3,93	0,91

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polietileno de alta densidade, caracterizada pelo fato de compreender:

um primeiro componente, o dito primeiro componente sendo um copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,920 a 0,946 g/cm³, e um índice de fusão (I_{21,6}) na faixa de 1 a 15 g/10 minutos; e

um segundo componente, o dito segundo componente sendo um polímero de etileno de baixo peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,965 a 0,980 g/cm³, e um índice de fusão (I₂) na faixa de 30 a 1500 g/10 minutos;

sendo que a dita composição de polietileno de alta densidade ter um índice de fusão (I₂) de pelo menos 1 g/10 minutos, uma densidade na faixa de 0,950 a 0,960 g/cm³; e

sendo que referida composição de polietileno de alta densidade tem um módulo secante de 1% em psi igual ou maior que a seguinte relação: $[(7.492.165 * \text{densidade}(\text{g/cm}^3)) - 6.975.000] \text{ psi}/(\text{g/cm}^3)$

2. Composição de polietileno de alta densidade, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o dito primeiro componente ter um peso molecular na faixa de 150.000 a 300.000, sendo que dito segundo componente tem um peso molecular na faixa de 12.000 a 45.000.

3. Composição de polietileno de alta densidade, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o dito primeiro componente ter uma densidade na faixa de 0,928 a 0,944 g/cm³, e um índice de fusão (I_{21,6}) na faixa de 2,5 a 11 g/10 minutos; e o dito segundo componente ter uma densidade na faixa de 0,965 a 0,975 g/cm³, e um índice de fusão (I₂) na faixa de 50 a 1000 g/10 minutos.

4. Composição de polietileno de alta densidade, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter um único pico de temperatura ATREF, sendo que o dito pico de temperatura ATREF tem um pico de temperatura máximo entre 90°C e 105°C; sendo que referida composição de polietileno de alta densidade tem uma fração de purga calculada de menos que 15,5 por cento.

5. Método para produzir uma composição de polietileno de alta densidade, conforme definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

- introduzir etileno, e um comonômero de alfa-olefina num primeiro reator;
- polimerizar o dito etileno na presença do dito comonômero de alfa-olefina no dito primeiro reator produzindo assim um primeiro componente, sendo que o primeiro componente é um copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,920 a 0,946 g/cm³, e um índice de fusão (I₂₁) na faixa de 1 a 15 g/10 minutos;
- introduzir o primeiro componente e etileno adicional num segundo reator;
- polimerizar o dito etileno adicional no segundo reator produzindo assim um segundo componente, sendo que o dito segundo componente é um polímero de etileno de baixo peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,965 a 0,980 g/cm³, e um índice de fusão (I₂) na faixa de 30 a 1500 g/10 minutos; e
- produzir assim a dita composição de polietileno de alta densidade, sendo que a composição de polietileno de alta densidade tem um índice de fusão (I₂) de pelo menos 1 g/10 minutos, e uma densidade na faixa de 0,950 a 0,960 g/cm³.

6. Tampa de garrafa, caracterizada pelo fato de compreender: uma composição de polietileno de alta densidade compreendendo: um primeiro componente, o dito primeiro componente sendo um copolímero de etileno/alfa-olefina de alto peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,920 a 0,946 g/cm³, e um índice de fusão (I_{21,6}) na faixa de 1 a 15 g/10 minutos; e

um segundo componente, o dito segundo componente sendo um polímero de etileno de baixo peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,965 a 0,980 g/cm³, e um índice de fusão (I₂) na faixa de 30 a 1500 g/10 minutos;

a dita composição de polietileno de alta densidade tendo um índice de fusão (I₂) de pelo menos 1 g/10 minutos, e uma densidade na faixa de 0,950 a 0,960 g/cm³; e

sendo que referida composição de polietileno de alta densidade tem um módulo secante de 1% em psi igual ou maior que a seguinte relação: $[(7.492.165 * \text{densidade}(\text{g/cm}^3)) - 6.975.000] \text{ psi}/(\text{g/cm}^3)$

7. Tampa de garrafa, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de a dita composição de polietileno de alta densidade ter uma resistência à fissuração mecanoquímica ambiental de pelo menos 10 horas medida via ASTM D-1693 condição B, 10% de IGEPAL, ou de pelo menos 100 horas via ASTM D-1693 condição B, 100% de IGEPAL.

8. Método para produzir uma tampa de garrafa, conforme definida na reivindicação 7, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

- prover uma composição de polietileno de alta densidade compreendendo: um primeiro componente, o dito primeiro componente sendo um copolímero de etileno/alfa-olefina de

alto peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,920 a 0,946 g/cm³, e um índice de fusão (I_{21,6}) na faixa de 1 a 15 g/10 minutos; e um segundo componente, o dito segundo componente sendo um polímero de etileno de baixo peso molecular tendo uma densidade na faixa de 0,965 a 0,980 g/cm³, e um índice de fusão (I₂) na faixa de 30 a 1500 g/10 minutos; sendo que a dita composição de polietileno de alta densidade tem um índice de fusão (I₂) de pelo menos 1 g/10 minutos, e uma densidade na faixa de 0,950 a 0,960 g/cm³; e sendo que referida composição de polietileno de alta densidade tem um módulo secante de 1% em psi igual ou maior que a seguinte relação: $[(7.492.165 * \text{densidade}(\text{g/cm}^3)) - 6.975.000] \text{ psi}/(\text{g/cm}^3)$

- moldar por compressão, moldar por sopro, ou moldar por injeção a dita composição de polietileno de alta densidade formando assim o dito artigo.

9. Composição de polietileno de alta densidade, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter um desvio-padrão de contração na direção de fluxo de menos que 7 por cento em todas as diferentes cores.

10. Composição de polietileno de alta densidade, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender ainda de 100 a 10.000 ppm em peso de um nucleante.

11. Composição de polietileno de alta densidade, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender ainda de 100 a 10.000 ppm em peso de estearato de potássio ou de HPN-20E como um nucleante, e ter um desvio-padrão de contração na direção de fluxo de menos que 4 por cento em todas as diferentes cores.

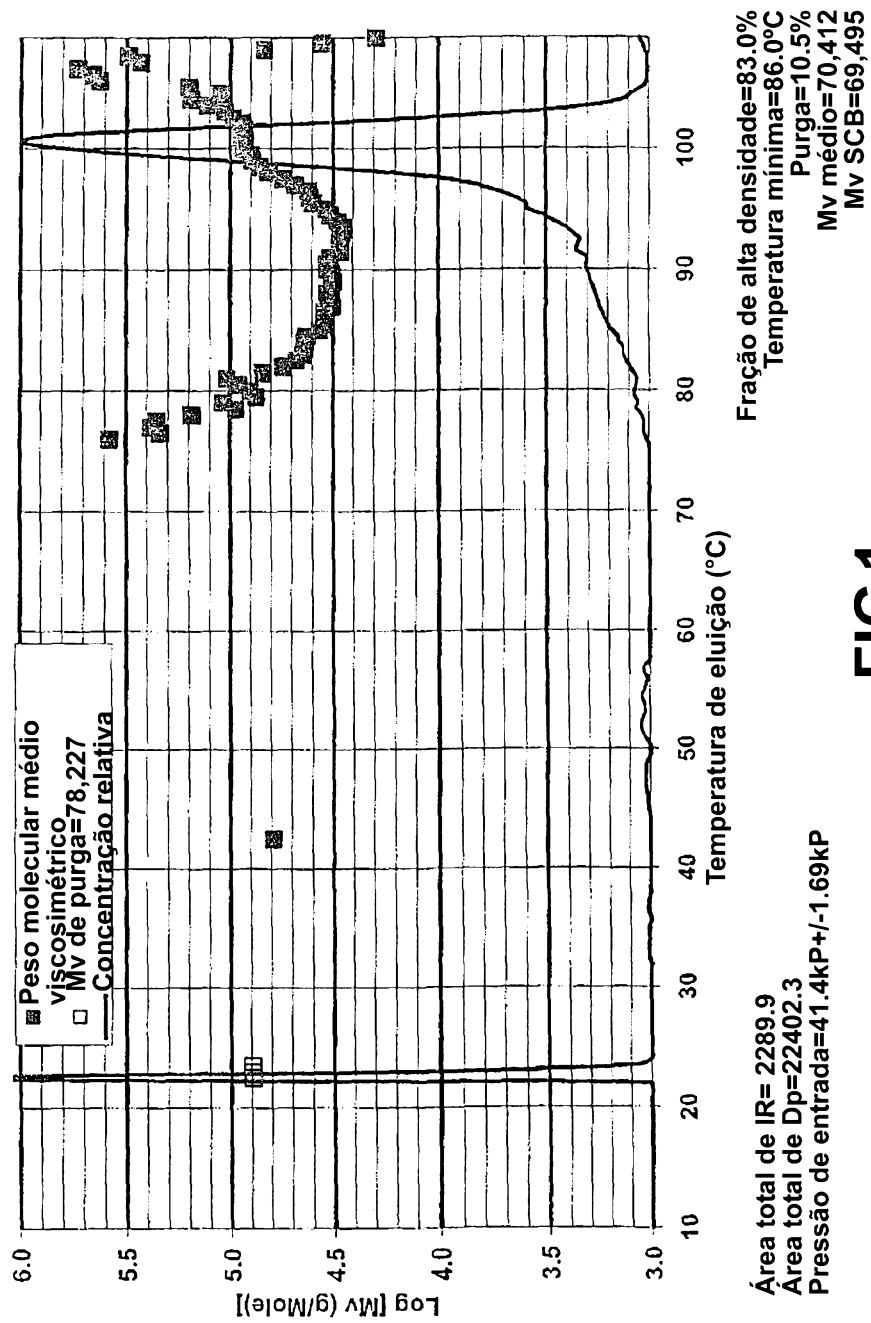


FIG.1

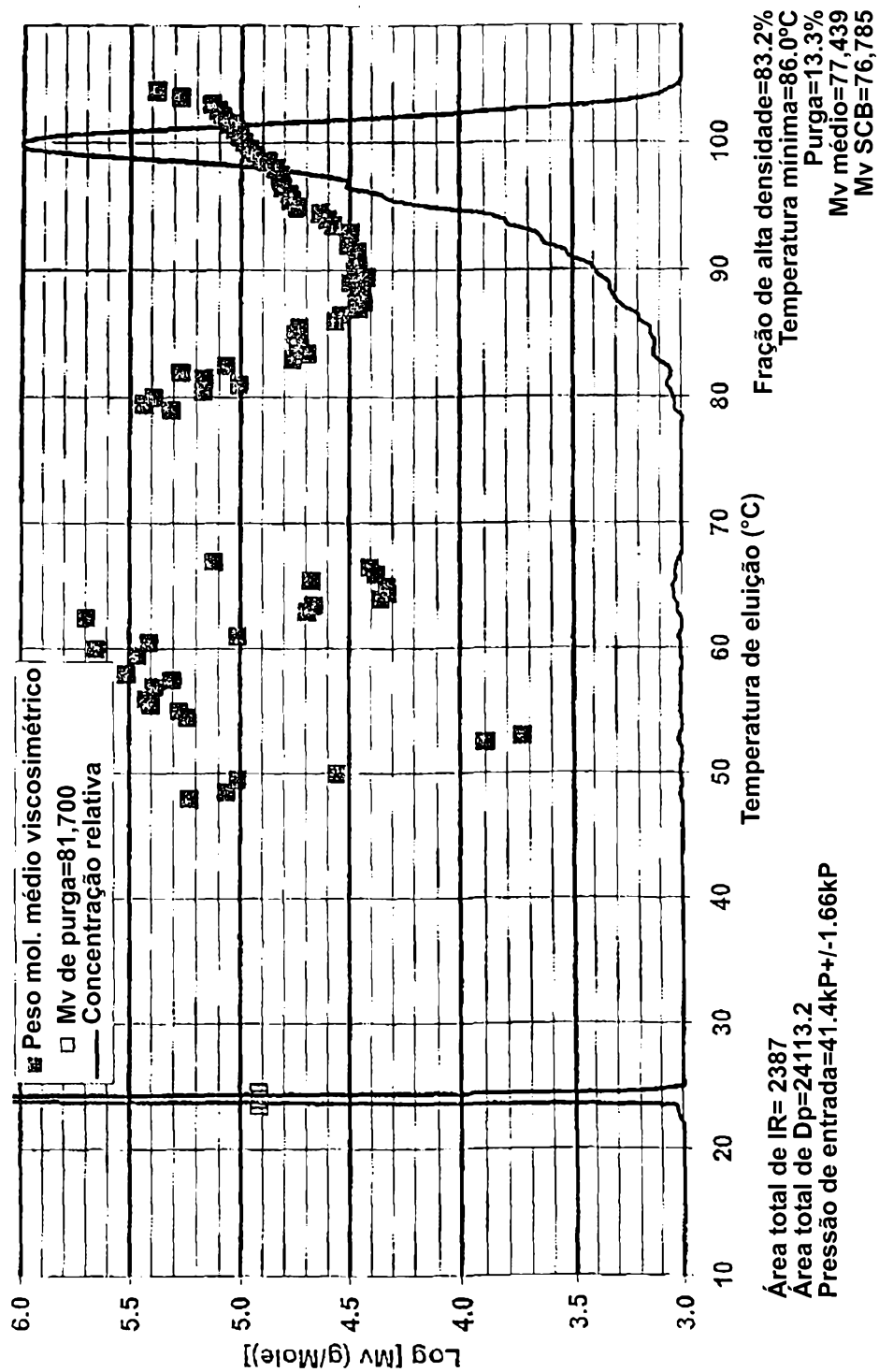


FIG.2

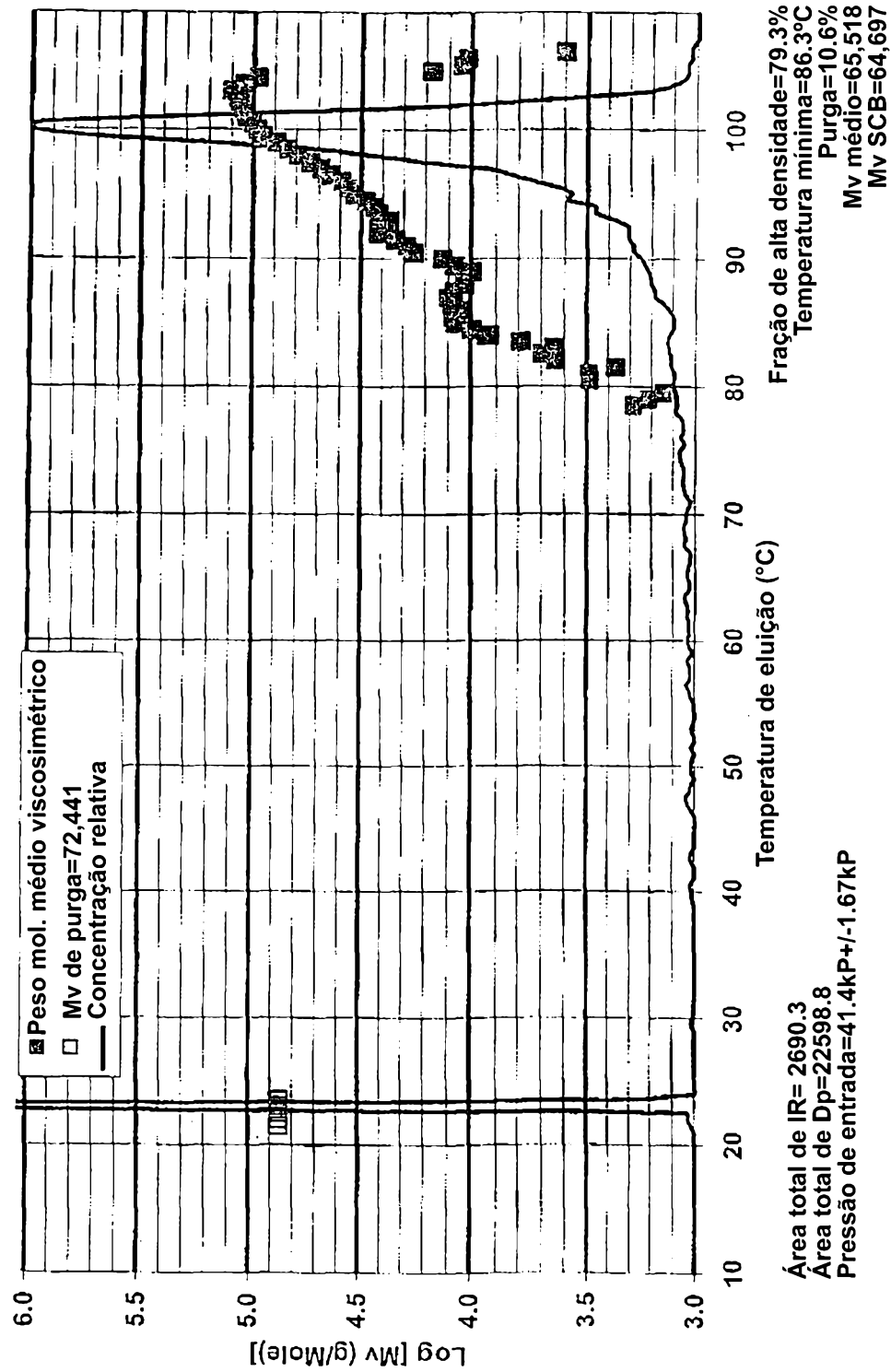


FIG.3

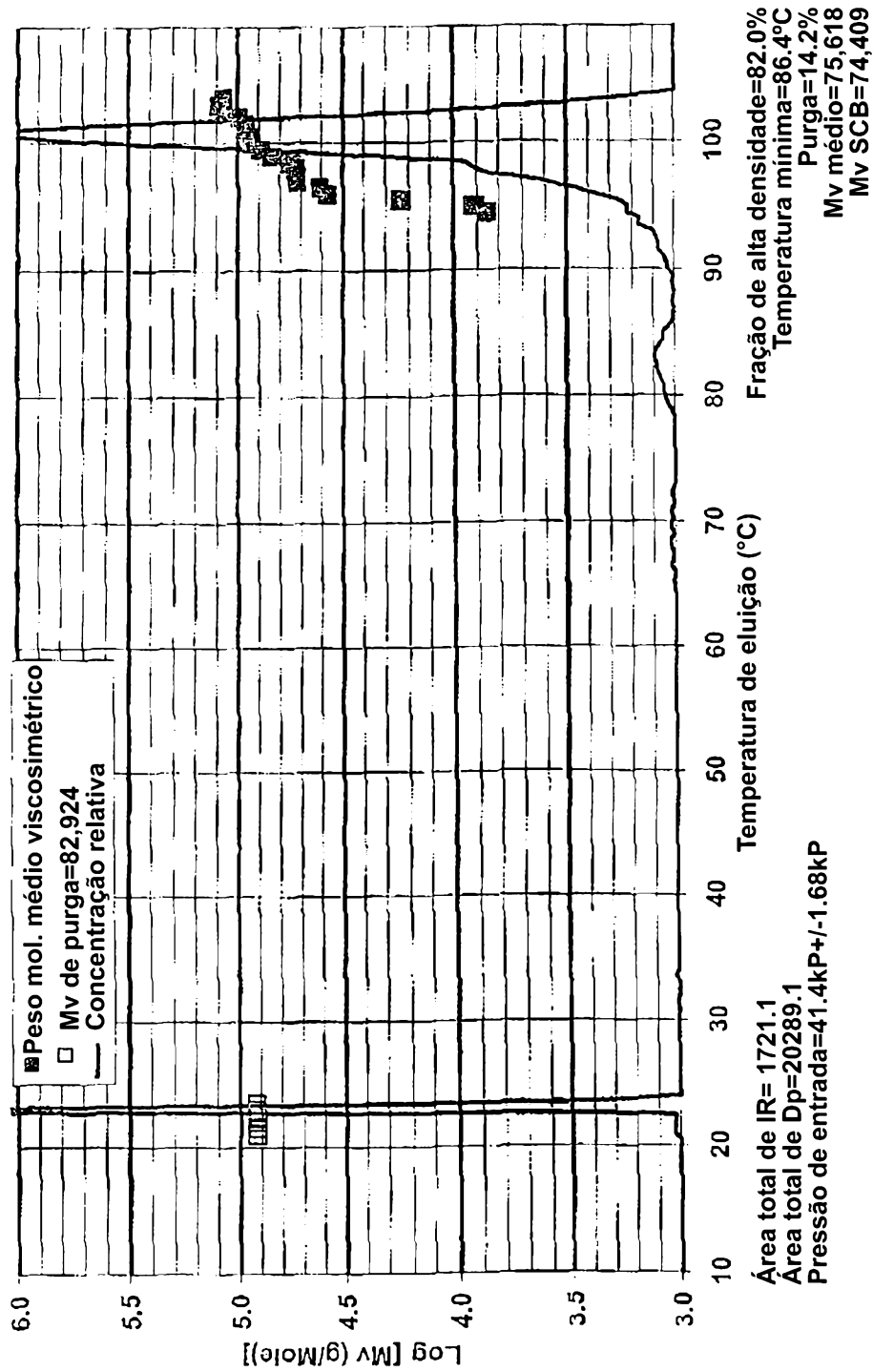


FIG.4

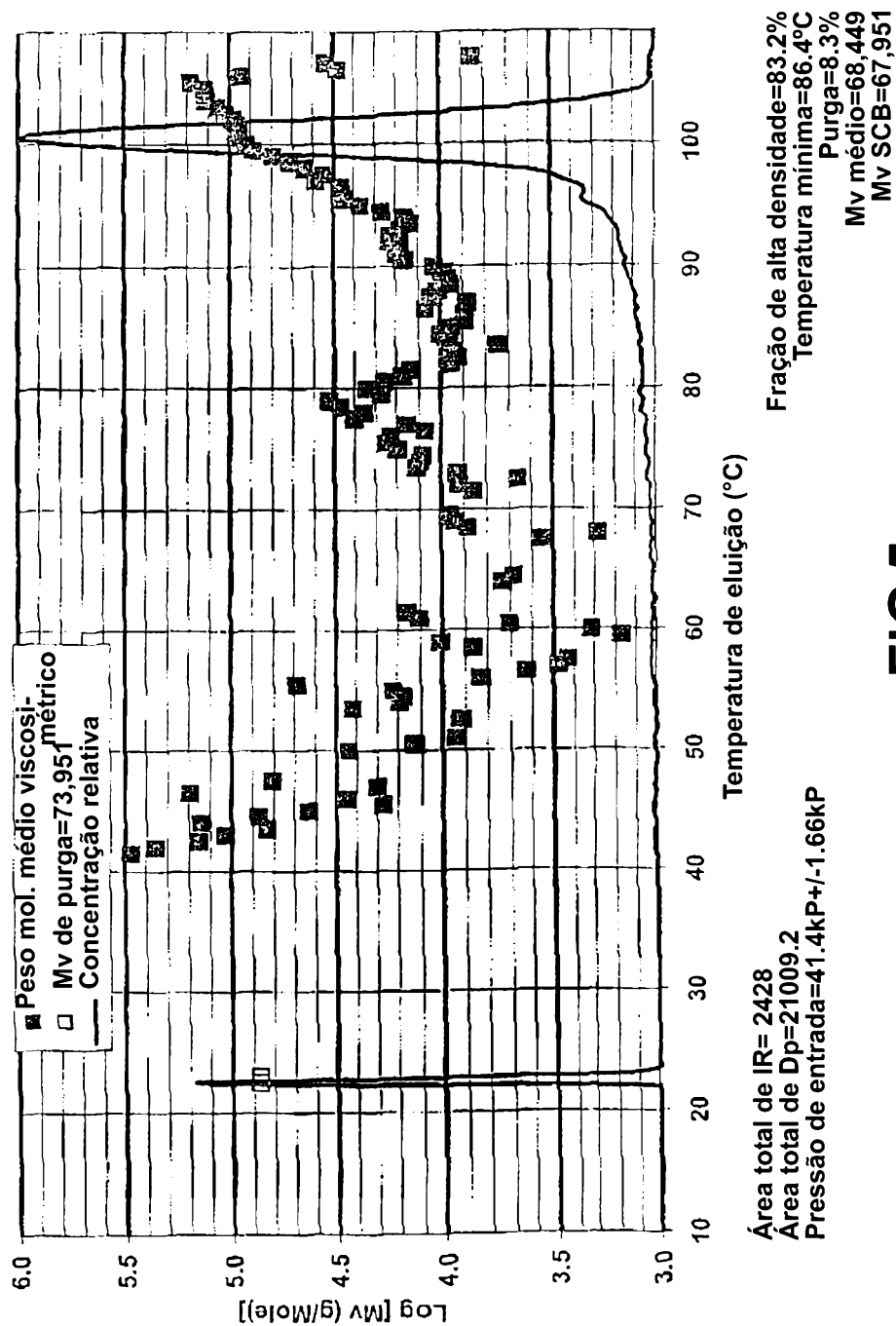


FIG.5

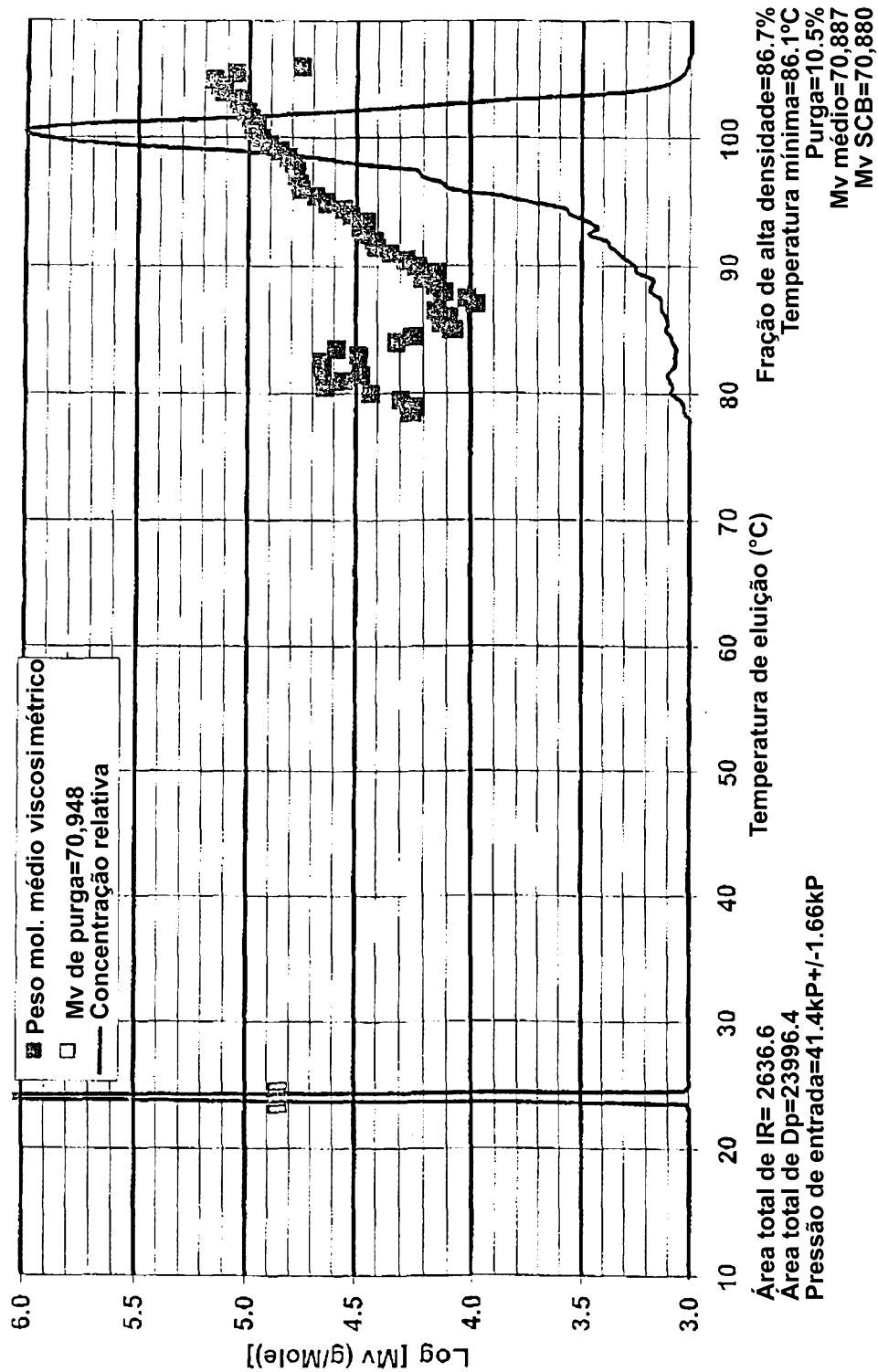


FIG.6

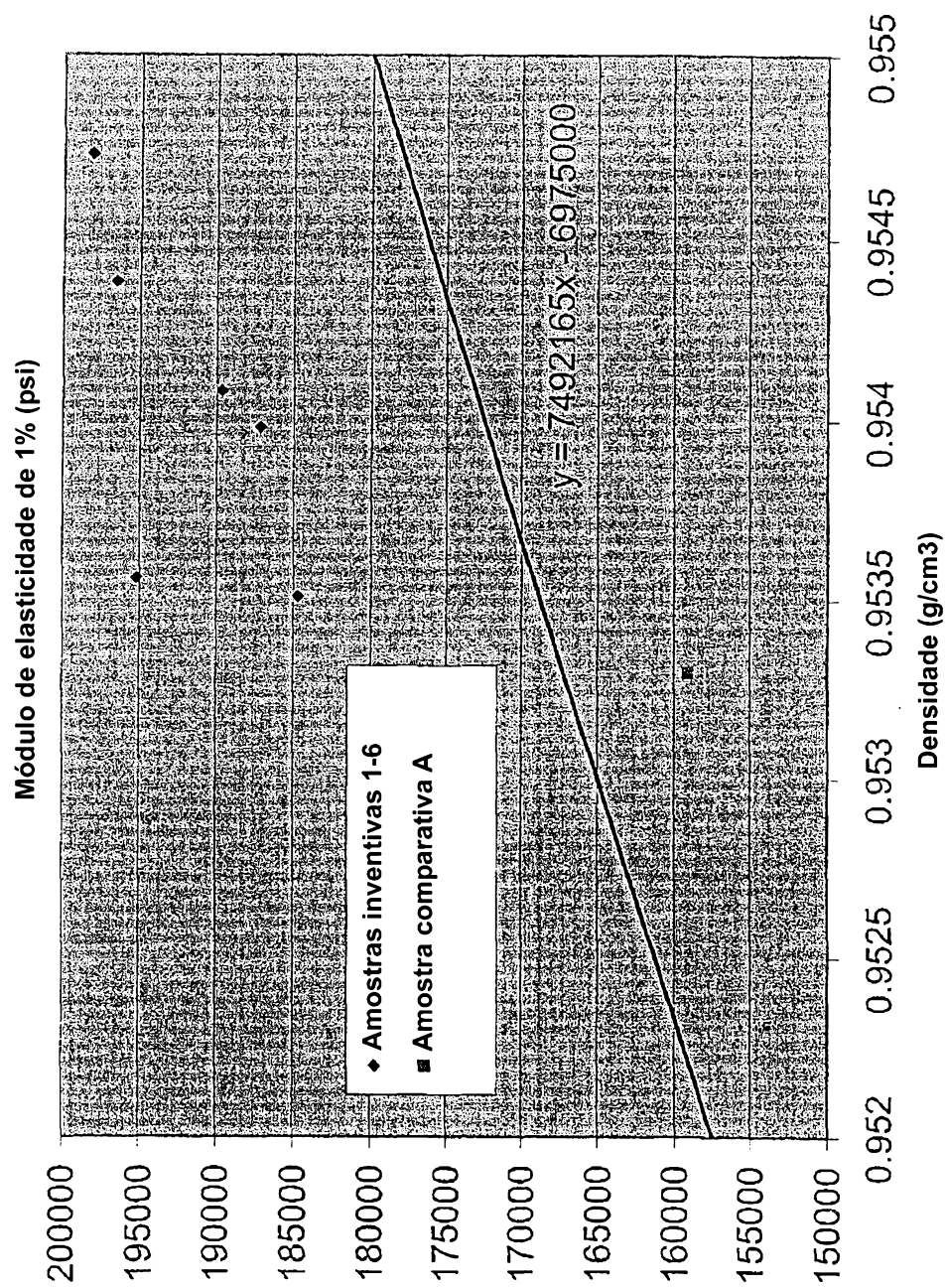


FIG.7