



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

(11) BR 122019026134-2 B1



(22) Data do Depósito: 27/05/2010

(45) Data de Concessão: 20/10/2020

(54) Título: FILME INSUFLADO FEITO DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO

(51) Int.Cl.: C08F 10/02; C08L 23/02.

(30) Prioridade Unionista: 03/06/2009 EP 09 007332.1.

(73) Titular(es): BASELL POLYOLEFINE GMBH.

(72) Inventor(es): JOACHIM BERTHOLD; BERND LOTHAR MARCZINKE; DIANA DOETSCH; LAKOVOS VITTORIAS; DIETER LILGE; HEINZ VOGT; JOHANNES-GERHARD MÜLLER.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010003225 de 27/05/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/139419 de 09/12/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 10/12/2019

(62) Pedido Original do Dividido: PI1010953-6 - 27/05/2010

(57) Resumo: São planejados novos polietilenos que possuem distribuição de peso molecular definida e estrutura LCB, para filmes e peças moldadas.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"FILME INSUFLADO FEITO DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLIETILENO"**.

Dividido do PI1010953-6, depositado em 27/05/2010.

[001] A presente invenção refere-se a novas composições de polietileno para moldagem e a filmes e a outras peças moldadas obtidas com as mesmas.

[002] A processabilidade de produtos de polietileno de catalisador de Ziegler, devido à sua distribuição complexa de comonômero e de peso molecular e como possivelmente fabricada como mesclas de reator multimodais em diferentes etapas de reações é um objetivo em que sempre há uma necessidade de melhoria. É sabido que aquelas subfrações de um polímero de Ziegler que possui pesos moleculares extremamente altos acima de 500.000 g/mol e que possuem longas ramificações de cadeia (LCB) são superiores para o comportamento de processamento de todo o produto polímero; elas são frequentemente consideradas extremidade de alto peso molecular, pois constituem um compartilhamento quantitativamente relativamente mínimo do polímero total e possuem pouco impacto sobre o peso molecular medi em número Mn. A própria estrutura de LCB, tanto a taxa de ramificação como a distribuição do comprimento da cadeia, fortemente moduladas são responsáveis por tal impacto sobre o comportamento de processamento, afetando a extensão e a resistência de emaranhados entre as cadeias de alto peso molecular. Sabe-se que é uma característica dos produtos de Ziegler (Malpass e outros 1989, US 4.851.489).

[003] No entanto, a mera introdução de mais LCB nos produtos de Ziegler por diferentes abordagens, tais como, por exemplo, a adição de iniciadores de radical durante a extrusão ou o tratamento de feixe de elétrons, não produzir os efeitos pretendidos e/ou em uma maneira confiável. Há dois muitos fatores e possibilidades a serem consideradas.

É o objetivo da presente invenção planejar um produto de Ziegler aperfeiçoado que, como um resultado direto do processo catalítico, apresenta comportamento melhorado do processamento.

[004] Este objetivo foi resolvido pelas composições de polietileno da presente invenção e o processo catalítico direto para a sua obtenção que emprega um catalisador de Ziegler. É desenvolvida uma composição de polietileno que possua uma vazão no estado fundido a 5 kg/190°C de acordo com ISO 1133:2005 (abreviado MI_{5kg}) de desde 0,25 até 3 g/10 minutos, de preferência de desde 0,3 até 2 g/10 minutos, mais preferivelmente de desde 0,31 até 1 g/10 minutos e/ou um valor de Índice de Processamento de Hostalen, aqui a seguir denominado abreviadamente valor de Índice de Hostalen (HI), de desde 0,18 até 18 com a condição de que para MI_{5kg} que é > 1,9 g/10 minutos, então o valor de HI é de > 1.

[005] As composições de acordo com a presente invenção tipicamente e de preferência possuem densidades de desde 0,92 até 0,97 g/cm³, mais preferivelmente de desde 0,935 até 0,965 g/cm³.

[006] Em uma modalidade preferida, a composição de polietileno possui um valor de HI de desde 1 a 17, mais preferivelmente de desde 1,1 a 16,5, mais preferivelmente ainda de desde 2 até 16. Esta faixa de produtos é a mais adequada para produtos em filme, inclusive produtos em filme moldados e mais particularmente ainda para filmes insuflados.

[007] Em outra modalidade preferida, a composição de polietileno possui um valor de HI de desde 0,22 até 10, de preferência de desde 1,1 até 10. Esta faixa de produtos é a mais adequada para certos tipos de filme e/ou de peças moldadas ocas, formam peças moldadas por insuflação tais como, por exemplo, bombas, tanques para reservatórios, frascos ou similares.

[008] Em outra modalidade preferida, sozinha ou em combinação

com as anteriores, o $Ml_{5\text{ kg}}$ é de desde 0,3 até 2 g/10 minutos, mais preferivelmente de desde 0,33 até 1 g/10 minutos.

[009] O HI de acordo com a presente invenção é calculado de acordo com a seguinte equação:

$$HI = \left(\frac{M_z}{M_w} \right) \left(\frac{1}{g_{M_z}} \right) (eh_{at0.1s^{-1}} - 0.99)$$

em que:

[0010] M_z e M_w são o 3º e o 2º momento (ou médio em peso) da distribuição de peso molecular, como determinado por cromatografia de Permeação em Gel acoplada com Difusão de Luz com Laser de Multi Ângulo (GPC-MALLS). Uma descrição mais detalhada do método pode ser encontrada na seção experimental. Para o registro de dados e a computação dos valores de M_z e M_w partindo da curva de distribuição obtida experimentalmente, foi usado o programa de computador de GPC comercial (origem: hs GmbH, Hauptstrasse 36, D-55437 Ober-Hilbersheim).

[0011] g_{M_z} é o fator de ramificação a um peso molecular $M = M_z$. O fator de ramificação é definido para cada fração de polímero eluída, como a proporção do raio de rotação da raiz quadrada média, (R_g^2) , o polímero medido para o raio de rotação rms de uma referência linear PE, $(R_g^2)_{linear}$

$$g_M = \frac{\langle R_g^2 \rangle_M}{\langle R_g^2 \rangle_{M,linear}}$$

[0012] eh é o endurecimento elongacional do polímero, para as finalidades da presente patente a uma taxa de alongação uniaxial de 0,1 s^{-1} (eh indexado a 0,1 s^{-1}) e a uma temperatura do teste de $T = 150^\circ\text{C}$. O endurecimento elongacional ou de esforço em alongação uniaxial é a proporção da viscosidade máxima elongacional da massa fundida medida à taxa de alongação específica, $\eta_{E,max}$ sobre a resposta linear ao mesmo tempo, η_s . Consequentemente, eh é definido como

$$eh = \frac{\eta_{E,\max}}{\eta_s}$$

[0013] O $\eta_{E,\max}$, no caso em que não é observado patamar depois de certa elongação, pode ser definido como o valor de viscosidade máxima no estado fundido, medido a 10 - 50 segundos após o início da deformação ou a elongações L do corpo de prova $\ln(L(t)/L(0)) \geq 3$ (baseado na definição do esforço de Hencky).

[0014] A resposta viscoelástica linear, η_s , é calculada partindo de adaptação de dados reológicos lineares de G' e G'' à mesma temperatura com um modelo multi-modo de Maxwell, calculando a viscosidade transiente de cisalhamento e multiplicando por 3 (razão de Trouton). –O presente método e a definição de endurecimento elongacional (esforço) está descrito em Mackosko CW. Rheology Principles, Measurements and Applications, 1994, Wiley-VCH, Nova York.

[0015] O fluxo elongacional ou as propriedades de reologia das massas fundidas de polímero são superiores para as operações de processamento como insuflação de filme, moldagem por insuflação e termoformação. O endurecimento de esforço ou elongacional eh induz um chamado efeito de autocicatrização que suporta uma deformação homogênea da massa fundida. Desse modo, os polímeros que exibem o endurecimento de esforço em fluxo elongacional melhoram a produção de filmes e de frascos ou de outras peças moldadas em relação a uma distribuição homogênea de espessuras da parede. Por outro lado, endurecimento de esforço ou elongacional eh também é responsável pelas propriedades moleculares da composição de polietileno de outro modo fracamente mensurável por parâmetros que refletem o peso da fração de alto peso molecular, tal como M_z ou o grau de ramificação de cadeia longa tal como refletido pelo fator de ramificação para o alto peso molecular da extremidade M_z .

Convencionalmente, a pessoa perita na técnica foi controlada a acreditar que g_{Mz} está positivamente correlacionada a M_z e é dominada por M_z e eventualmente por g_{Mz} .

[0016] De preferência, a composição de polietileno de acordo com a presente invenção possui um $g_{Mz} > 0,26$, mais preferivelmente $> 0,28$, mais preferivelmente ainda $> 0,31$. De preferência, em combinação com as modalidades preferidas anteriores para g_{Mz} , g_{Mz} possui um valor menor do que ou até 0,45, mais preferivelmente possui um valor menor ou de até 0,40 e de preferência, em combinação com as modalidades preferidas anteriores, sempre o valor de endurecimento por alongação é $> 1,2 \text{ s}^{-1}$, mais preferivelmente o valor é de pelo menos $1,2 \text{ s}^{-1}$ mais preferivelmente é de pelo menos $1,4 \text{ s}^{-1}$, ou acima.

[0017] Mais preferivelmente, a composição de polietileno de acordo com a presente invenção possui um $M_z < 3.700.000 \text{ g/mol}$, mais preferivelmente de $< 3.400.000 \text{ g/mol}$ e mais preferivelmente ainda de $< 3.200.000$. Esta última modalidade mais preferida é particularmente preferida em associação com os valores preferidos fornecidos antes, para g_{Mz} , em particular com $g_{Mz} > 0,31$, e é preferida especialmente e de preferência em associação com um valor de $> 1,4 \text{ s}^{-1}$. Isto ilustra também que uma diminuição em M_z e um menor grau na ramificação de cadeia longa pode coincidir surpreendentemente com um aumento na viscosidade de alongação e, portanto, de processamento.

[0018] O polietileno ou a composição de polietileno da presente invenção é de preferência obtido por polimerização de etileno, opcionalmente na presença adicional de e com pelo menos um comonômero, pelo menos por um catalisador de Ziegler.

[0019] O comonômero é tipicamente uma 1-olefina, de preferência é uma 1-olefina C_4 a C_{12} tais como 1-n-buteno, 1-n-octeno, 1-n-hexeno. Mais preferivelmente, a polimerização é realizada por um sistema de reator em cascata a temperaturas de desde 20 até 120°C , a uma

pressão na faixa de desde 200 KPa até 6 MPa (2 até 60 bar) e na presença de um catalisador de Ziegler como descrito antes, que compreende conduzir a polimerização em pelo menos dois estágios, a massa molar do polietileno em dado estágio do reator sendo controlada por dosagem de hidrogênio durante a polimerização. Mais preferivelmente ainda, de acordo com a presente invenção, a polimerização é conduzida em três estágios consecutivos ou em cascata do reator, que dão origem a um produto trimodal em termos de distribuição de peso molecular. Tal composição trimodal que compreende uma primeira fração de peso molecular (A) baixo, segunda (B) alto e terceira (C) ultra-alto, em que o pico de pesos moleculares M_{p_x} , com $x = \{A, B \text{ ou } C\}$, das ditas primeira, segunda e terceira frações de peso molecular são $M_{p_A} < M_{p_B} < M_{p_C}$. As frações A, B, C correspondem ao produto do primeiro, segundo, terceiro estágio do reator, de preferência e respectivamente.

[0020] Esta é a realização surpreendente da presente invenção que não é unicamente a presença de uma extremidade de alto peso molecular, que possui um peso molecular $M_z > 500.000$ g/mol, de preferência que possui um peso molecular $M_z > 1.000.000$ g/mol, mais preferivelmente ainda que possua um peso molecular $M_z > 2.000.000$ g/mol, em um produto de Ziegler que seja decisivo para propriedades de processamento (como podem ser avaliadas diretamente por diferentes testes para diferentes aplicações, por exemplo estabilidade da bolha para insuflação do filme ou baixa viscosidade de cisalhamento em geral) além do que é relevante para as propriedades mecânicas, de impacto que se deseja conseguir. Sem que se queira ficar preso à teoria, é fornecida informação adicional sobre a estrutura fina do polímero por endurecimento por esforço além dos fatores convencionais de ramificação de LCB ou sistemas de índice similares e todas tais propriedades podem ser bem ajustadas surpreendentemente

independentemente uma da outra. Desta maneira, são projetadas novas composições de polietileno que possuam propriedades novas, sem precedentes. É possível, por exemplo, obter filmes que possuam uma maior resistência ao impacto mecânico a 10 μm comparados a espessura do filme de 20 μm , como determinado por medida de DDI.

[0021] De preferência, o catalisador de Ziegler é um catalisador de Ziegler de alta milhagem, especialmente quando for usado um sistema de reator em cascata e nenhum catalisador novo for alimentado ao sistema quando se passa de uma etapa do reator para a próxima etapa do reator. De acordo com a presente invenção, um catalisador adequado de alta milhagem mantém substancialmente a sua atividade catalítica específica durante um longo período de tempo, que é de desde 4 até 8 horas e é sensível a hidrogênio de modo a permitir a modificação da distribuição de peso molecular do polímero nos diferentes estágios do reator. Exemplos específicos de um catalisador que é adequado desta maneira são os catalisadores de Ziegler citados na EP-532 551, na EP-068 257 e na EP-401 776. Os ditos documentos descrevem a conversão de alcoolatos de magnésio com compostos que compreendem um metal de transição selecionado do grupo que consiste em Ti, Zr ou Vd outro composto orgânico metálico, o dito metal sendo selecionado entre os grupos principais I, II ou III da tabela periódica. Além disso, como é bem sabido na técnica, a espécie de cocatalisador orgânico de alumínio é de preferência usada para melhorar e manter a atividade do catalisador de Ziegler durante a polimerização; tais cocatalisadores e o uso dos mesmos são descritos na EP-068 257. Mais preferivelmente, o cocatalisador de acordo com a presente invenção é o triálquilalumínio, com o alquila sendo C_1 a C_{10} alquila, mais preferivelmente sendo C_2 a C_6 alquila que pode ser ramificado ou linear, mais preferivelmente ainda é trietilalumínio ou tripropilalumínio. O uso de cocatalisador orgânico de alumínio foi também discutido e explicado

na US 4.851.489. De preferência, quando se usa um processo em um reator em cascata para obter despressurização intermitente, por exemplo, por meio de um tanque "flash" intermitente, é aplicado para variar a pressão parcial de hidrogênio e opcionalmente ou adequadamente a pressão parcial de etileno, no início do novo estágio do reator, que requer um Mw do produto polímero diferente daquele do estágio precedente do reator.

[0022] Um processo para a fabricação da composição de polietileno de acordo com a presente invenção é um objetivo adicional da presente invenção, cujo processo compreende a polimerização do etileno e opcionalmente pelo menos de um comonômero como descrito antes, em três etapas consecutivas do reator com pelo menos um catalisador de Ziegler e de preferência na presença de um cocatalisador orgânico de alumínio. As modalidades preferidas que pertencem à condução de tal processo também são descritas alhures no relatório descritivo e nas reivindicações.

[0023] A composição de polietileno também pode compreender os aditivos habituais tais como estabilizadores, absorventes UV, agentes de expulsão de radical, cargas, aditivos de processamento, pigmentos, plastificantes e similares, de preferência até ou menor do que 10%, mais preferivelmente de até ou menor do que 5% em peso da composição total.

Experimentos

Métodos Analíticos

a. Reologia Elongacional

[0024] As medidas foram realizadas em um instrumento reômetro de placa paralela Physica MCR 301 da AntonPaar GmbH (Graz, Áustria), equipado com a ferramenta Sentmanant Elongacional Rheology tool (SER). As medidas foram realizadas a 150°C, depois de um tempo de recozimento de 5 minutos à temperatura da medida. As

medidas foram repetidas para diferentes corpos de prova de cada amostra a taxas de alongação que variam entre $0,01 \text{ s}^{-1}$ e 10 s^{-1} , tipicamente a $0,01$, $0,05$, $0,1$, $0,5$, 1 , 5 , 10 s^{-1} . Para cada medida, viscosidade da massa fundida uniaxial alongacional foi registrada como uma função do tempo.

[0025] Os corpos de prova para medida foram preparados como a seguir: 2,2 g do material foram pesados e usados para encher uma placa para moldagem de $70 \times 40 \times 1 \text{ mm}$. A placa foi colocada em uma prensa e aquecida até 200°C , durante 1 minuto, sob uma pressão de 2-3 MPa (20 – 30 bar). Depois de atingida a temperatura de 200°C , a amostra foi prensada a 10 MPa (100 bar) durante 4 minutos. Depois do fim do tempo de compressão, o material foi resfriado até a temperatura ambiente e a placa foi removida da forma, da placa de polímero comprimida até 1 mm de espessura, foram cortados filmes retangulares de $12 \times 11 \times 1 \text{ mm}$ e usados como corpos de prova para medir o endurecimento alongacional.

b.1 GPC para determinação de parâmetros de peso molecular

[0026] A determinação da massa molar M_n , M_w (e pico do peso molecular M_p , quando necessário) foi realizada por cromatografia com permeação de gel a alta temperatura usando um método descrito em DIN 55672-1: 1995-02 (= número de fevereiro de 1995). Os desvios de acordo com o padrão DIN mencionado são como a seguir: Solvente 1, 2, 4-triclorobenzeno (TCB), temperatura da aparelhagem e soluções a 145°C e como um detector de concentração um detector infravermelho PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, Espanha) IR-4, capaz de ser usado com TCB. Foram usados um WATERS Alliance 2000 equipado com a pré coluna SHODEX UT-G a seguir e colunas de separação SHODEX UT 806 M (3x) e SHODEX UT 807 conectadas em série. O solvente foi destilado a vácuo sob nitrogênio e foi estabilizado com 0,025% em peso de 2, 6-di-tert-butil-4-metifenol. A vazão usada foi de 1

ml/minuto, a injeção foi de 400 µl e a concentração do polímero estava na faixa de 0,008% < conc. < 0,05% em peso/peso. A calibração do peso molecular foi estabelecida usando padrões de poliestireno monodisperso (PS) pela Polymer Laboratories (atualmente Varian, Inc., Essex Road, Church Stretton, Shropshire, SY6 6AX, UK) na faixa de desde 580 g/mol até 11600000 g/mol e adicionalmente Hexadecano. A curva de calibração foi então adaptada a Polietileno (PE) por meio do método de Calibração Universal (Benoit H., Rempp P. e Grubisic Z., J. Polymer Sci., Phys. Ed., 5, 753 (1967)). Os parâmetros de Mark-Houwink usados para isso foram PS: $k_{PS} = 0,000121 \text{ dL/g}$, $\alpha_{PS} = 0,706$ e para PE $k_{PE} = 0,000406 \text{ dL/g}$, $\alpha_{PE} = 0,725$, válido em TCB a 135°C. O registro dos dados, a calibração e o cálculo foram realizados usando NTGPC_Control_V6.02.03 e NTGPC_V6.4.24 (hs GmbH, Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim), respectivamente.

[0027] As medidas de GPC-MALLS para a determinação de M_z foram realizadas em um instrumento PL-GPC C210 em GPC de Polietileno a alta temperatura sob as seguintes condições: coluna de estireno-divinilbenzeno, 1, 2, 4-triclorobenzeno (TCB) como solvente, vazão de 0,6 ml/minuto, a 135°C, com detecção por um detector de difusão de luz com laser multi ângulo (MALLS) como descrito na seção b.2 com mais detalhe.

b.2 – Análise GPC-MALLS para a determinação do fator de ramificação

[0028] O fator de ramificação g determinado experimentalmente que permite determinar ramificações de cadeia longa ao peso molecular M_z , foi medido por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) acoplada com Difusão de Luz com Laser Multi ângulo (MALLS), como descrito a seguir:

[0029] O parâmetro g é a proporção do raio médio quadrado medido de rotação para aquele de um polímero linear que possui o mesmo peso molecular. Este é uma medida para a presença de longas cadeias de

ramificação (LCB) como foi demonstrado por considerações teóricas de Zimm e Stockmeyer (Zimm e outros, J. Chem. Phys. 1949, 17, 1301-1314), embora haja algum erro de combinação entre o fator de ramificação g medido experimentalmente (às vezes representado como g' , para distinguir) e um deduzido teoricamente, como descrito em Graessley, W, Ace. Chem. Res. 1977, 332-339. No presente contexto, o fator de ramificação g (M_z) é o determinado experimentalmente.

[0030] As moléculas lineares apresentam um valor de fator de 1, ao passo que valores menores do que 1 em teoria indiquem a presença de LCB. Os valores de g foram calculados como uma função de peso molecular, M , da equação:

$$g(M) = \langle R_g^2 \rangle_{\text{sample, } M} / \langle R_g^2 \rangle_{\text{linear ref., } M}$$

[0031] em que $\langle R_g^2 \rangle_M$ é o raio médio quadrado de rotação para a fração de peso molecular M . A linha base de referência linear é computada inteiramente baseada no valor teórico da equação de Zimm-Stockmeyer (Zimm e outros, J. Chem. Phys. 1949, 17, 1301-1314) para um polímero perfeitamente linear. O raio de rotação (o tamanho dos polímeros em cada fração proveniente de GPC) foi medido com um Laser (laser verde de 16 ângulo de Wyatt): para cada fração eluída da GPC, realizada como descrito antes, foram determinados o peso molecular M e o fator de ramificação g em um M definido.

[0032] Foi usada uma GPC a alta temperatura da Polymer Laboratories (atualmente Varian, Inc., Essex Road, Church Stretton, Shropshire, SY6 6AX, UK) tipo 210 high, com o solvente 1, 2, 4-triclorobenzeno a 135°C e a uma vazão de 0,6 mL min⁻¹ empregando-se três colunas Shodex UT 806 e uma coluna UT 807. Foram preparadas soluções de polietileno (PE) com concentrações de 1 a 5 mg/10 ml, dependendo das amostras, a 150°C durante 2 - 4 horas antes de serem transferidas para os frascos de injeção SEC que estão em repouso em um carrossel aquecido a 135°C. A concentração de

polímero foi determinada por detecção no infravermelho com um detector PolymerChar IR4 como na seção b.1 acima e a difusão de luz foi medida com um detector de MALLS multi ângulo da Wyatt Dawn EOS (Wyatt Technology, Santa Barbara, Califórnia/U.S.A.). Foi usada uma fonte de laser de 120 mW de comprimento de onda de 658 nm. O índice específico de refração foi medido como 0,104 ml/g. A avaliação dos dados foi feita com programa de computador ASTRA 4.7.3 e CORONA 1.4 (Wyatt, acima). O peso molecular absoluto M e o raio de rotação $\langle R_g^2 \rangle$ foram estabelecidos por extrapolação do tipo Debye em cada volume de eluição por meio do programa de computador mencionado antes. A proporção de g (M) a um dado peso molecular M foi então calculada partindo do raio de rotação da amostra a ser testada e do raio de referência linear no mesmo peso molecular. No presente contexto, o fator de ramificação g (M_z) significa g sendo determinado a $M = M_z$.

c. Testagem de Resistência ao Impacto

[0033] Foi realizada testagem de Impacto da Queda de Dardo (DDI) de acordo com ASTM D 1709: 2004 Método A, em filmes que possuem uma espessura de 20 μm ou de 10 μm como anotado individualmente com o respectivo conjunto de dados.

d. Medida da Viscosidade Complexa

[0034] Foi aplicada deformação por cisalhamento oscilatório dinâmico e resposta à mesma, sobre o polímero em um reômetro de placa paralela da Anton-Paar MCR 300 (Anton Paar GmbH, Graz/Áustria) para a determinação da reologia de cisalhamento, isto é, a medida de viscosidade complexa η^* a uma dada frequência ω . Em primeiro lugar, a amostra (de forma granulada ou em pó) é preparada para a medida como a seguir: 2,2 g do material são pesados e usados para encher uma placa de moldagem de 70 x 40 x 1 mm. A placa foi colocada em uma prensa e aquecida até 200°C, durante 1 minuto sob

uma pressão de 2-3 MPa (20 – 30 bar). Depois de ser alcançada a temperatura de 200°C, a amostra é prensada a *10 MPa (100 bar) durante 4 minutos. Depois do final do tempo de prensagem, o material é resfriado até a temperatura ambiente e as placas são removidas da forma. É realizado um teste visual de qualidade nas placas prensadas, para possíveis rachaduras, impurezas ou falta de homogeneidade. Os discos de polímero com diâmetro de 25 mm, de 0,8 - 1 mm de espessura são cortados da forma prensada e introduzidos no reômetro para a análise para a medida mecânica dinâmica (ou frequência da varredura). A medida dos módulos elástico (G') & viscoso (G'') da viscosidade η^* do complexo como uma função da frequência ω foi realizada no dito reômetro giratório com esforço controlado Anton Paar MCR300. O dispositivo está equipado com uma geometria de placa-placa, isto é, dois discos paralelos de 24,975 mm de raio. A amostra de disco de ~ 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro, preparada como acima, é carregada e aquecida até a temperatura da medição (padrão para PE: $T = 190^\circ\text{C}$). A amostra fundida é mantida à temperatura do teste durante 5 minutos para se conseguir uma fusão homogênea. Depois disso a frequência da varredura começa pelo instrumento considerando-se pontos entre 0,01 e 628 rad/s logaritmicamente.

[0035] É aplicada uma deformação periódica na faixa linear com uma amplitude de esforço de 0,05 (ou 5%). Os pontos são escolhidos da faixa de frequência que desce logaritmicamente desde as altas frequências até as baixas. A frequência da varredura fica na faixa de desde 628,3 rad/s (ou de ~ 100 Hz) até 8,55 rad/s e para o regime de frequência muito baixa que continua de 4,631 rad/s até 0,01 rad/s (ou de 0,00159 Hz) com uma maior taxa de amostragem, tal que são considerados mais pontos para a faixa de baixa frequência.

[0036] A amplitude do esforço de cisalhamento resultante e a fase lag proveniente da deformação aplicada são adquiridos pelo

instrumento e usados para calcular os módulos de perda e de armazenagem e a viscosidade do complexo, como uma função da frequência.

e. Processos Variados

[0037] A densidade [g/cm³] foi determinada de acordo com DIN EN ISO 1183-1, Método A (Imersão). Para medida, foram preparadas placas moldadas por compressão (espessura de 2 mm) que possuem um histórico térmico definido: Condições de prensagem - temperatura, pressão e tempo: 180°C, 20 MPa (200 bar) durante 8 minutos, Cristalização em água fervente durante 30 min.

[0038] A quantidade de Al, Fe, Mg e Ti no catalisador foi medida pelo método de ICP-OES, de acordo com DIN EN ISO 11885.

[0039] Os números de viscosidade foram determinados diretamente com um viscosímetro capilar de Ubelohe de acordo com ISO 1191 :: 1975 em decalina a uma temperatura de 135°C; a medida foi realizada na amostra da mistura do reator obtida no final do primeiro, do segundo ou do terceiro estágio de polimerização.

Síntese de catalisador de Ziegler & esboço da reação de polimerização

[0040] Como um catalisador de Ziegler, foi produzido o catalisador de acordo com a exp. 1 da EP-401 776. A polimerização foi conduzida em um processo contínuo em um sentido de três reatores em suspensão em cascata. O catalisador de Ziegler foi adicionado somente uma vez, ao primeiro reator. O catalisador de Ziegler (suspenso em hexano como indicado) foi usado com uma quantidade adicional do cocatalisador trietil alumínio em uma proporção molar de aproximadamente 1:10, como indicado a seguir com mais detalhes. Os tanques "flash" intermediários entre os estágios do reator permitiram o ajuste da dosagem de hidrogênio, de etileno e de comonômero individualmente para cada estágio do reator.

Exemplo 1

Catalisador 4,4 [mmols/L]

Catalisador-Dosagem: 4,2 [mmols/h]

cocatalisador: TEA, fornecido a 22,8 [mmols/L]

Al ativo: 1 [mmol/L]

Dosagem de TEA: 61 [mmols/h]

R₁, R₂ etc. = reator em suspensão N^o. 1, 2 etc.

Tabela I – Condições de polimerização

	Unidade	R1	R2	R3
Temperatura	°C	84	84	84
Pressão	kPa (bar)	780 (7,8)	160 (1,6)	250 (2,5)
Etileno C ₂	Kg/h	38,4	25,6	16
Etileno C ₂ - dividido	%	48	32	20
H ₂	nL/h	794		64
H ₂ /C ₂	L/kg	20,7		4
Buteno C ₄	Kg/h		0,059	0,354
Etileno C ₂	% vol.	17	71	68,2
H ₂	% vol.	70,3	5,6	14,4
Buteno C ₄	% vol.	0,05	0,5	1,38
P (H ₂)	kPa (bar)	497 (4,97)	5,1 (0,051)	26,7 (0,267)
P (C ₂)	kPa (bar)	120 (1,2)	65 (0,65)	125 (1,25)
H ₂ /C ₂	-	4,1	0,1	0,2
Hexano	%	40	59	
PhV (proporção fase gasosa: líquido/suspensão)	-	2,7	3,1	4
Número de viscosidade	cm ³ /g	72	415	352
Densidade	g/cm ³	0,97	0,959	0,956

[0041] O produto polímero foi separado do hexano, seco e granulado. Os filmes insuflados foram obtidos do mesmo em uma linha de insuflação de filme Alpino

Exemplo 2

Catalisador: 8,5 [mmols/L]

Dosagem do Catalisador: 3,6 [mmols/h]

Cocatalisador: TEA, fornecido a 22,8 [mmols/L]

Ativos Al: 1,1 [mmol/L]

Dosagem de cocatalisador: 61 [mmols/h]

R₁, R₂ etc. = reator com suspensão N^o. 1, 2 etc.

Tabela II – Condições de polimerização

	Unidade	R1	R2	R3
Temperatura	°C	84	84	84
Pressão	kPa (bar)	780 (7,8)	160 (1,6)	250 (2,5)
Etileno C ₂	Kg/h	38,4	25,6	16
Etileno C ₂ - dividido	%	48	32	20
H ₂	nL/h	794		64
H ₂ /C ₂	L/kg	20,7		4
Buteno C ₄	Kg/h		0,059	0,354
Etileno C ₂	% vol.	17	71	68,2
H ₂	% vol.	70,3	5,6	14,4
Buteno C ₄	% vol.	0,05	0,5	1,38
P (H ₂)	kPa (bar)	497 (4,97)	5,1 (0,051)	26,7 (0,267)
P (C ₂)	kPa (bar)	120 (1,2)	65 (0,65)	125 (1,25)
H ₂ /C ₂	-	4,1	0,1	0,2
Hexano	%	40	59	
PhV (proporção fase gasosa: líquido/suspensão)	-	2,7	3,1	4
Número de viscosidade	cm ³ /g	72	415	352
Densidade	g/cm ³	0,97	0,959	0,956

[0042] O produto polímero foi separado do hexano, seco e granulado. Os filmes insuflados foram obtidos do mesmo em uma linha de insuflação de filme Alpino no Exemplo 2

Exemplo 3

[0043] Distribuição de peso molecular (linha desenhada) e distribuição de cadeia longa (LCB/1000 CH₂, como uma função de peso molecular) como determinado pelo grau de rotação por GPC-MALLS são apresentados na Figura 1 para os produtos polímeros dos exemplos 1, 2. Os resultados da testagem do filme são apresentados na tabela III a seguir:

Tabela III

Amostra	MI skg	Densidade	DDI 20 μ m	DDI 10 μ m	Aumento de DDI	Endurecimento por elong.	Endurecimento por elong.	Ti	Al
[unidade]	g/10 min	g/cm ³	g	g	% de 20 a 10 μ m	@0,1s ⁻¹	@0,01s ⁻¹	g/mol Ti	cal/(mmol.h ⁻¹ cat.)

Exemplos 4 - 8

[0044] Similar ao processo de polimerização dos exemplos 1 e 2, foram produzidas outras amostras 4 a 8 de polímero de acordo com a presente invenção, variando de modo brando as condições do processo e obtendo-se produtos de diferentes Mw, Mz, HI etc.

[0045] Essencialmente, foi aplicada a descrição do processo do exemplo 1, em que sempre as condições a seguir foram variadas dentro dos limites indicados:

Condições de polimerização

[0046] Proporção de hidrogênio para etileno no 3º. reator: $0,3 < H_2/C_2 < 0,4$ o Proporção de hidrogênio para etileno no 2º. reator: $H_2/C_2 = 0,08$ o Comonômero no 3º reator: $0,8 < C_4 < 1,3\%$ em vol. o Comonômero no 2º. reator: $0,5 < C_4 < 0,8\%$ vol. o Concentração de alquila (Trietil alumínio): $0,96 < C_{Al} < 1,2$ mmol/L o Pressão parcial de etileno, $P_{C_2} : < 65$ KPa (0,65 bar) para o 2º e < 125 KPa (1,25 bar) para o 3º reator • Propriedades da resina final: o $MFI_{5kg} = 0,35 - 0,44$ g/10 minutos o Densidade, $\rho = 0,955 - 0,957$ g/cm³ o a DDI para filmes de 10 µm filmes de sempre > 300 g

[0047] As outras propriedades das resinas obtidas pelos exemplos 1, 2 e 4 - 8, em vista do cálculo de HI e reologia da massa fundida e sua comparação com graus comerciais presentemente disponíveis, principalmente de competidores, são apresentadas na tabela IV a seguir.

Tabela IV

Amostra	M _w de GPC-MALLS (g/mol)	M _z a GPC-MALLS (g/mol)	M _z /M _w a GPC-MALLS (g/mol)	G a M _z (MALLS)	Endurecimento por elong. a 0,1 s ⁻¹	HI	MFI ₅	MFI _{21,6}
Ex. 1/invenção	444867	2646488	5,9	0,40	1,2	3,1	0,31 5	10,6
Ex. 2/invenção	482887	3329116	6,9	0,32	1,6	13, 1	0,33 6	11,338
Ex. 4/invenção	421090	3118210	7,4	0,34	1,7	15, 9	0,44	14,33
Ex. 5/invenção	447643	2822083	6,3	0,39	1,3	4,3	0,34	10,69
Ex. 6/invenção	423470	2862298	6,8	0,37	1,2	3,8	0,4	12,1
Ex. 7/invenção	456908	3165958	6,9	0,37	1,4	7,8	0,34	11,63
Ex. 8/invenção	507688	3599616	7,1	0,30	1,7	17, 3	0,41 3	13,309
Lyondell ¹ Alathon L5045/Ex. Comp.	162855	1034004	6,3	0,99	1,1	0,4	2,07	46,89
Lyondell ¹ Alathon L4434/Ex. Comp.	165044	790201	4,8	1,00	1,0	0,0	1,55	29,21

Formosa Taisox 9001/Ex. Comp.	348019	2283373	6,6	0,58	1,0	0,1	0,35 3	13,53
Prime Polymer japan Haizex 7000F/Ex. Comp.	508244	2689956	5,3	0,32	1,0	0,2	0,21 4	8,46
Dow DGDH-1095NT/Ex. Comp.	96905	294241	3,0	0,97	1,1	0,3	3,19	60,2
Basell ² HS ACP 5331 A/Ex, Comp.	402914	2290740	5,7	9,00	1,0	0,0	0,31 2	6,71
Basell ² HS ACP 5431ZA/Ex, Comp.	555305	3479422	6,3	0,84	1,0	0,1	0,12	2,5
Borealis BL0521/Ex. Comp.	315010	1233530	3,9	0,97	1,4	1,8	0,08	2,23

¹ = que atualmente é LyondellBasell, Europa

² = que atualmente é LyondellBasell, América do Norte

REIVINDICAÇÕES

1. Filme insuflado, caracterizado pelo fato de ser feito de uma composição de polietileno que possui uma vazão no estado fundido a 5 kg/190°C (M_{5kg}) de acordo com ISO 1133:2005 de 0,25 a 3 g/10 minutos, M_z maior que 2.000.000 e menor que 3.700.000 g/mol e um valor de Índice de Hostalen (HI) de 0,18 a 18, com a condição de que, para M_{5kg} sendo > 1,9 g/10 minutos, então o valor de HI é > 1;

em que o HI é definido como

$$HI = \left(\frac{M_z}{M_w}\right) \left(\frac{1}{g_{M_z}}\right) (eh_{at0.1s^{-1}} - 0.99)$$

em que:

M_z é o peso molecular médio z

M_w é o peso molecular médio em peso

g_{M_z} é o fator de ramificação a um peso molecular $M = M_z$

eh é o endurecimento elongacional do polímero a uma taxa de alongação uniaxial de $0,1 s^{-1}$ e a uma temperatura de teste de $T = 150^\circ C$ e definido como

$$eh = \frac{\eta_{E,max}}{\eta_s}$$

em que

$\eta_{E,max}$: viscosidade elongacional da massa fundida máxima medida à dada taxa de alongação, e

η_s : resposta viscoelástica linear, calculada partindo de adaptação de dados reológicos lineares de G' e G'' à mesma temperatura com um modelo multi-modo de Maxwell, calculando a viscosidade transiente de cisalhamento e multiplicando por 3.

2. Filme insuflado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o M_{5kg} é de 0,3 a 2 g/10 minutos e/ou o valor de HI é de 0,2 a 10, com a condição de que, para M_{5kg} sendo >

1,9 g/10 minutos, então o valor de HI é > 1 .

3. Filme insuflado de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a composição de polietileno pode ser obtida por catálise com pelo menos um catalisador de Ziegler.

4. Filme insuflado de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição de polietileno possui uma distribuição de peso molecular multi-modal.

5. Filme insuflado de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a composição de polietileno é trimodal compreendendo uma primeira fração (A) baixa, segunda (B) alta e terceira (C) ultra alta de peso molecular, em que os picos de pesos moleculares Mp_x , com $x = \{A, B \text{ ou } C\}$, das ditas primeira, segunda e terceira frações de peso molecular são $Mp_A < Mp_B < Mp_C$.

6. Filme insuflado de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a composição de polietileno pode ser obtida por polimerização de etileno em três etapas consecutivas de reator com pelo menos um catalisador de Ziegler e, opcionalmente, a uma dada etapa de reator na presença de pelo menos um comonômero que é uma alfa-olefina.

Fig. 1

Basell Polyolefine GmbH – PP&C Labor Frankfurt – D. Lilge
GPC-LS: MM Diferencial mais Ramificações 1000 C

- 840963 LS-Mw: 482887 [g/mol]
- 740200 LS-Mw: 444867 [g/mol]

