



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

**(11) BR 112013014809-8 B1**



**(22) Data do Depósito: 02/12/2011**

**(45) Data de Concessão: 27/10/2020**

**(54) Título:** POLÍMERO A BASE DE ETILENO, COMPOSIÇÃO E ARTIGO

**(51) Int.Cl.:** C08F 10/02.

**(30) Prioridade Unionista:** 17/12/2010 US 61/424,386.

**(73) Titular(es):** DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

**(72) Inventor(es):** TERESA KARJALA; LORI L KARDOS; WALLACE W. YAU; JOSE ORTEGA.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2011062991 de 02/12/2011

**(87) Publicação PCT:** WO 2012/082393 de 21/06/2012

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 13/06/2013

**(57) Resumo:** POLÍMERO A BASE DE ETILENO, COMPOSIÇÃO E ARTIGO. A invenção provê um polímero a base de etileno compreendendo as seguintes propriedades: (A) MWDconv de 7 a 10; e (B) "LSF normalizado" maior ou igual a 9,5.

## "POLÍMERO A BASE DE ETILENO, COMPOSIÇÃO E ARTIGO"

### Histórico da invenção

[0001] Há muitos tipos de polietilenos fabricados e vendidos hoje. Em particular, dois tipos são fabricados por vários fornecedores e vendidos em grandes quantidades. Estes dois tipos são: polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) e polietileno de baixa densidade (LDPE), produzidos no processo de alta pressão por química de radicais livres. Entretanto, há necessidade de novos polímeros a base de etileno que possam ser misturados com outros polímeros, tal como LLDPE, para serem usados para formar películas com boas propriedades ópticas, e que provejam taxas de produção aumentadas em linhas de película expandida.

[0002] A publicação U.S. nº 2008/0125553 divulga um homopolímero ou copolímero de etileno caracterizado por ter ramificação de cadeia longa e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , e um CDF de GPC-LALLS, que satisfaz a seguinte relação:  $y = 0,0663x - 0,015$ , onde  $y$  = CDF de GPC-LALLS, e  $x = M_w/M_n$  medida por GPC convencional. Uma linha traçada de onde o cromatogramas de LS intercepta em peso molecular de 350.000 e em peso molecular de 1.150.000 tem uma inclinação positiva. Preferivelmente, o polímero tem um índice de fusão entre 0,15 e 2000 g/10 min e tem ramificação de cadeia longa. Além disso, a invenção refere-se a um processo de polimerização, com iniciação via radicais livres compreendendo reagir etileno, e opcionalmente um ou mais comonômeros, numa pressão elevada, convenientemente entre 13.000 psig e 100.000 psig, e em temperaturas de reator de 115-400°C, preferivelmente de 125-400°C, mais preferivelmente de 140-350°C, especialmente de 165-320°C, num sistema reator

compreendendo pelo menos um reator tubular e pelo menos um reator autoclave. Os monômeros alimentados nos reatores são divididos em múltiplas correntes de alimentação de monômeros, e onde pelo menos uma corrente de alimentação no reator tubular consiste essencialmente de monômero não reagido.

[0003] A patente U.S. nº 6.407.191 divulga um homopolímero ou copolímero de etileno tendo uma densidade entre 0,923 e 0,935 g/cm<sup>3</sup>, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) entre 3 e 10, e compreendendo de 0,10 a 0,50 por cento em peso de unidades derivadas de um composto contendo grupo carbonila, com base no peso total de homopolímero ou copolímero. Além disso, a invenção refere-se a um processo de polimerização, com iniciação via radicais livres para a preparação de copolímeros ou polímeros de etileno de média densidade compreendendo reagir etileno, e opcionalmente, um ou mais comonômeros numa pressão elevada, convenientemente, entre 1600 e 4000 kg/cm<sup>2</sup>, e em temperaturas de cerca de 150–330°C, num sistema reator consistindo de pelo menos um reator autoclave, ou de uma combinação de reatores tubulares e autoclaves, na presença de iniciadores via radicais livres e de um composto contendo grupo carbonila. A invenção refere-se também aos agentes de transferência de cadeia "contendo grupo carbonila" para melhorar processamento de polímero e propriedades de desempenho em aplicações e processos de extrusão de matriz plana.

[0004] A patente U.S. nº 5.741.861 divulga uma composição de resina contendo de 50 a 99 por cento em peso de componente A, que é um copolímero de etileno e α-olefina, e de 1 a 50 por cento em peso de componente B, que é um polietileno de baixa densidade de alta pressão. O componente A tem as

seguintes propriedades: (a) taxa de fluxo de fundido (MFR) de 2 a 30 g/10 min, (b) uma densidade de não mais que 0,935 g/cm<sup>3</sup>, e (c) um pico único de volume de eluição, indicado por uma curva de eluição obtida por fracionamento por eluição com gradiente de temperatura; o pico correspondente a uma temperatura dentro da faixa de 20°C a 85°C, e a curva de eluição satisfazendo uma relação na qual a razão H/W não é menor que um, quando H representa a altura do pico, e W representa a largura da curva de eluição em metade da altura de H. O componente B tem as seguintes propriedades: (a') uma taxa de fluxo de fundido de 0,1 a 20 g/10 min, (b') uma densidade de 0,915 a 0,93 g/cm<sup>3</sup>, (c') um efeito de memória (ME) não menor que 1,6, e (d') tensão de fundido (MT) não menor que 1,5 g. Usa-se a composição de resina como um material laminado, e é divulgada como tendo capacidade de ser trabalhada ("trabalhabilidade") melhorada, e excelentes propriedades com respeito à capacidade de vedação térmica em baixa temperatura, resistência de vedação térmica e pegajosidade a quente.

[0005] Polietileno de baixa densidade e misturas adicionais são divulgados nos seguintes documentos: patente U.S. nº 4.511.609, patente U.S. nº 4.705.829, publicação U.S. nº 2008/0038533, JP61-241339 (Resumo), JP2005-232227 (Resumo), e nas publicações internacionais nºs WO2010/144784 e WO2011/019563.

[0006] Como se discutiu acima há necessidade de novos polímeros a base de etileno que possam ser misturados com outros polímeros, tal como LLDPE, para serem usados para formar películas com boas propriedades ópticas, e que provejam taxas de produção aumentadas em linhas de película

expandida. Estas necessidades foram satisfeitas pelas seguintes invenções.

#### Sumário da invenção

[0007] A invenção provê um polímero a base de etileno compreendendo as seguintes propriedades: (A) MWD<sub>conv</sub> de 7 a 10; (B) "LSF normalizado" maior ou igual a 9,5.

#### Breve descrição dos desenhos

[0008] A Figura 1 mostra um perfil de LS (espalhamento de luz)-GPC de um LDPE comparativo;

[0009] A Figura 2 mostra um perfil de LS (espalhamento de luz)-GPC de um LDPE inventivo;

[00010] A Figura 3 mostra um sistema de produção de polietileno de baixa densidade em alta pressão, reciclagem dupla, alça parcialmente fechada para produzir os Exemplos 1-6;

[00011] A Figura 4 mostra um diagrama de blocos do sistema reagente de processo usado para produzir o Exemplo Comparativo 20;

[00012] A Figura 5 mostra o perfil de temperatura no sistema reagente de processo para o Exemplo 2; e

[00013] A Figura 6 mostra o perfil de temperatura no sistema reagente de processo para o Exemplo Comparativo 20.

#### Descrição detalhada

[00014] A invenção provê um polímero a base de etileno compreendendo as seguintes propriedades: (A) MWD<sub>conv</sub> de 7 a 10; e (B) "LSF normalizado" maior ou igual a 9,5, preferivelmente maior ou igual a 10.

[00015] O polímero a base de etileno pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[00016] Numa incorporação, o polímero a base de etileno

compreende ainda (C) um índice de fusão maior ou igual a 1,0 g/10 min, preferivelmente maior ou igual a 1,3 g/10 min, mais preferivelmente maior ou igual a 1,5 g/10 min.

[00017] Numa incorporação, a  $MWD_{conv}$  é maior ou igual a 7,2 ou maior ou igual a 7,5.

[00018] Numa incorporação, o polímero a base de etileno tem um índice de fusão de 1 a 50 g/10 min, ou de 1 a 20 g/10 min, ou de 1 a 10 g/10 min, ou de 1,5 a 3 g/10 min.

[00019] Numa incorporação, o polímero a base de etileno é formado num processo de polimerização em alta pressão ( $P$  maior que 100 MPa).

[00020] Numa incorporação, o polímero a base de etileno tem  $MWD_{conv}$  de 7 a 20.

[00021] Numa incorporação, o polímero a base de etileno é um polietileno de baixa densidade (LDPE).

[00022] Numa incorporação, o polímero a base de etileno tem  $\geq 0,1$  ramificação amila por 1000 átomos de carbono, ou  $\geq 0,5$  ramificação amila por 1000 átomos de carbono, ou  $\geq 1$  ramificação amila por 1000 átomos de carbono.

[00023] Numa incorporação, o polímero a base de etileno tem uma densidade de 0,90 a 0,95 g/cm<sup>3</sup>, preferivelmente de 0,915 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>.

[00024] Numa incorporação, o polímero a base de etileno tem uma resistência de fundido maior ou igual a 5 cN, ou maior ou igual a 6 cN, ou maior ou igual a 6,5 cN.

[00025] Numa incorporação, o polímero a base de etileno tem uma resistência de fundido de 5 a 15 cN.

[00026] Numa incorporação, o polímero a base de etileno tem uma razão de reologia ( $V_0,1/V100$ ), a 190°C, maior ou igual a 18, ou maior ou igual a 19.

[00027] Numa incorporação, o polímero a base de etileno tem uma razão de reologia ( $V_0,1/V_{100}$ ), a 190°C, de 10 a 25, ou de 10 a 20.

[00028] Numa incorporação, o polímero a base de etileno tem uma tangente de delta ( $\text{tg } \delta$ ) (medida a 0,1 rad/s) menor ou igual a 5, ou menor ou igual a 4,5.

[00029] Um polímero inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[00030] A invenção provê também uma composição compreendendo um polímero a base de etileno inventivo.

[00031] Numa incorporação, o polímero a base de etileno está presente numa quantidade maior ou igual a 10 por cento em peso, com base no peso da composição.

[00032] Numa incorporação, o polímero a base de etileno está presente numa quantidade de 10 a 50 por cento em peso, ou de 20 a 40 por cento em peso, com base no peso da composição.

[00033] Numa incorporação, a composição compreende ainda outro polímero a base de etileno que difere em uma ou mais propriedades, tais como densidade, índice de fusão, comonômero, teor de comonômero, etc., do polímero a base de etileno inventivo. Outros polímeros a base de etileno apropriados incluem, mas não se limitam a resinas de polietileno DOWLEX, resinas de polietileno de baixa densidade linear TUFLIN, resinas de polietileno melhoradas ELITE (todas obténíveis de The Dow Chemical Company), polietilenos de alta densidade ( $d \geq 0,96 \text{ g/cm}^3$ ), polietilenos de média densidade (densidade de 0,935 a 0,955 g/cm<sup>3</sup>), polímeros EXCEED e polímeros ENABLE (ambos de ExxonMobil), e LDPE EVA.

[00034] Numa incorporação, a composição compreende ainda um

polímero a base de propileno. Polímeros a base de propileno apropriados incluem homopolímeros de propileno, interpolímeros de propileno/ $\alpha$ -olefina, e interpolímeros de propileno/etileno.

[00035] Numa incorporação, a composição compreende ainda um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ramificado heterogeneamente, e preferivelmente um copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ramificado heterogeneamente. Numa incorporação, o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ramificado heterogeneamente, e preferivelmente um copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ramificado heterogeneamente tem uma densidade de 0,89 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>, ou de 0,90 a 0,93 g/cm<sup>3</sup>. Numa incorporação adicional, a composição compreende de 10 a 50 por cento em peso, ou de 20 a 40 por cento em peso do polímero a base de etileno inventivo, com base no peso da composição.

[00036] Uma composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[00037] A invenção provê também um artigo compreendendo pelo menos um componente formado por uma composição inventiva.

[00038] Numa incorporação, o artigo é uma película.

[00039] Numa incorporação, a película tem uma opacidade menor que 8% e uma tensão de contração na MD maior que 9 psi.

[00040] Numa incorporação a película tem uma perfuração maior que 180 pé-libra/polegada<sup>3</sup>.

[00041] Numa incorporação, a película é formada por uma composição compreendendo de 10 a 40 por cento em peso, ou de 20 a 40 por cento em peso de um polímero a base de etileno inventivo, e compreendendo uma porcentagem em peso

majoritária de um interpolímero de etileno/α-olefina ramificado heterogeneamente, cada porcentagem em peso calculada com base no peso da composição. Numa incorporação adicional, a película tem um valor de opacidade (%) menor que 7,5%, preferivelmente menor que 7%. Numa incorporação, a película tem uma tensão de contração da MD maior que 9 psi, preferivelmente maior que 10 psi, mais preferivelmente maior que 15 psi.

[00042] A invenção provê um processo para formar um polímero de acordo com qualquer uma das incorporações anteriores, o processo compreendendo polimerizar etileno, e opcionalmente pelo menos um comonômero, num reator tubular, numa temperatura média de polimerização maior ou igual a 280°C, uma pressão de polimerização menor que 37.000 psi, e na presença de um agente de transferência de cadeia (CTA).

[00043] Um polímero a base de etileno inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[00044] Uma composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[00045] Um artigo inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas. Uma película inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

[00046] Um processo inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

#### Processo

[00047] Para produzir um polímero a base de etileno inventivo, usa-se, tipicamente, um processo de polimerização iniciado por radicais livres em alta pressão. São conhecidos

dois tipos diferentes de processos de polimerização iniciado por radicais livres em alta pressão. No primeiro tipo, usa-se um recipiente de autoclave agitado tendo uma ou mais zonas de reação. Normalmente, o reator autoclave tem vários pontos de injeção para alimentações de iniciador e monômero, ou ambos. No segundo tipo, usa-se como reator um tubo encamisado que tem uma ou mais zonas de reação. Comprimentos de reator apropriados, mas não limitativos, podem ser de 100 a 3000 m, ou de 1000 a 2000 m. Para qualquer um dos dois tipos de reatores, define-se, tipicamente, o início de uma zona de reator pela injeção lateral de iniciador da reação, etileno, agente de transferência de cadeia (ou telômero), comonômero(s), bem como qualquer combinação dos mesmos. Um processo em alta pressão pode ser executado em reatores autoclaves ou tubulares, cada um deles compreendendo uma ou mais zonas de reação.

[00048] Pode-se usar um agente de transferência de cadeia para controlar peso molecular. Numa incorporação preferida, adiciona-se um ou mais agentes de transferência de cadeia (CTAs) num processo de polimerização inventivo, CTAs típicos que podem ser usados incluem, mas não se limitam a propileno, isobutano, n-butano, 1-buteno, metil etil cetona, e propanal (aldeído propiônico). Numa incorporação, a quantidade usada de CTA no processo é de 0,03 a 10 por cento em peso da mistura reagente total.

[00049] O etileno usado para a produção do polímero a base de etileno pode ser etileno purificado, que se obtém removendo componentes polares de uma corrente de reciclagem contínua, ou usando uma configuração de sistema de reação, tal que se use apenas etileno novo para preparar o polímero

inventivo. Não é típico que se requeira etileno purificado para preparar o polímero a base de etileno. Em tais casos, pode-se usar etileno de alça de reciclagem.

[00050] Numa incorporação, o polímero a base de etileno é um homopolímero de polietileno.

[00051] Noutra incorporação, o polímero a base de etileno comprehende etileno e um ou mais comonômeros, e preferivelmente um comonômero. Os comonômeros incluem, mas não se limitam a comonômeros de  $\alpha$ -olefinas tendo, tipicamente, não mais que 20 átomos de carbono. Por exemplo, os comonômeros de  $\alpha$ -olefinas podem ter de 3 a 10 átomos de carbono; ou alternativamente, os comonômeros de  $\alpha$ -olefinas podem ter de 3 a 8 átomos de carbono. Comonômeros de  $\alpha$ -olefinas 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. Alternativamente, comonômeros exemplares incluem, mas não se limitam a ácidos carboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>  $\alpha,\beta$ -insaturados, em particular ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido acrílico, ácido metacrílico e ácido crotônico, derivados de ácidos carboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>  $\alpha,\beta$ -insaturados, por exemplo, ésteres de ácidos carboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub> insaturados, em particular ésteres de alcanóis de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou anidridos, em particular, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de n-butila, metacrilato de terciobutila, acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de terciobutila, anidrido metacrílico, anidrido maleico, e anidrido itacônico. Noutra alternativa, comonômeros exemplares incluem, mas não se limitam a carboxilatos de vinila, por exemplo, acetato de vinila. Noutra alternativa,

comonômeros exemplares incluem, mas não se limitam a acrilato de n-butila, ácido acrílico e ácido metacrílico.

#### Aditivos

[00052] Uma composição inventiva pode compreender um ou mais aditivos. Os aditivos incluem, mas não se limitam a estabilizadores, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, corantes, agentes nucleantes, cargas, agentes de deslizamento, retardantes de chama, auxiliares de processamento, inibidores de fumaça, agentes controladores de viscosidade e agentes antiaderentes. A composição polimérica pode compreender, por exemplo, menos que 10 por cento (do peso combinado) de um ou mais aditivos, com base no peso do polímero inventivo.

[00053] Numa incorporação, os polímeros desta invenção são tratados com um ou mais estabilizadores, por exemplo, antioxidantes, tais como IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 e IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals, Glattbrugg, Suíça). Em geral, os polímeros são tratados com um ou mais estabilizadores antes de extrusão ou de outros processos sob fusão. Auxiliares de processamento, tais como plastificantes, incluem, mas não se limitam aos ftalatos, tais como ftalato de dioctila e ftalato de diisobutila, óleos naturais tal como óleo de lanolina, e óleos parafínicos, naftênicos e aromáticos obtidos da refinação de petróleo, e resinas líquidas de matérias-primas de breu e petróleo. Classes exemplares de óleos úteis como auxiliares de processamento incluem óleo mineral branco tal como óleo KAYDOL (Chemtura Corp., Middlebury, Conn.) e óleo naftênico SHELLFLEX 371 (Shell Lubricants, Houston, Texas). Outro óleo apropriado é o óleo TUFFLO (Lyondell Lubricants, Houston, Texas).

[00054] Podem ser preparadas combinações e misturas do polímero inventivo com outros polímeros. Polímeros apropriados para misturar com o polímero inventivo incluem polímeros naturais e sintéticos. Polímeros exemplares para misturar incluem polímeros a base de propileno (polipropileno modificado para impacto, polipropileno isotático, polipropileno atático, e copolímeros de etileno/propileno aleatórios), vários tipos de polímeros a base de etileno, incluindo LDPE via radicais livres em alta pressão, LLDPE Ziegler-Natta, PE metalocênico, incluindo PE de múltiplos reatores (misturas "em reator" de PE Ziegler-Natta e PE metalocênico, tais como os produtos divulgados em USP 6.545.088 (Kolthammer, et al.), 6.538.070 (Cardwell, et al.), 6.566.446 (Parikh, et al.), 5.844.045 (Kolthammer, et al.), 5.869.575 (Kolthammer, et al.), e 6.448.341 (Kolthammer, et al.)), copolímero de etileno/acetato de vinila (EVA), copolímero de etileno/álcool vinílico, poliestireno, poliestireno modificado para impacto, ABS, copolímeros em blocos de estireno/butadieno e derivados hidrogenados dos mesmos (SBS e SEBS), e poliuretanos termoplásticos. Polímeros homogêneos, tais como elastômeros e plastômeros olefínicos, copolímeros a base de propileno e etileno (por exemplo, polímeros obteníveis com a denominação comercial de plastômeros e elastômeros VERSIFY (The Dow Chemical Company) e VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Company) também podem ser úteis como componentes em misturas compreendendo o polímero inventivo).

#### Aplicações

[00055] Os polímeros desta invenção podem ser empregados numa variedade de processos convencionais de fabricação de

termoplásticos para produzir artigos úteis, incluindo, mas não se limitando a películas de uma ou de multicamadas; artigos moldados, tais como artigos moldados por sopro, moldados por injeção, ou rotomoldados; revestimentos; fibras; e panos tecidos e não tecidos.

[00056] Um polímero inventivo pode ser usado numa variedade de películas, incluindo, mas não se limitando a películas de lamação, películas de contração transparentes, películas de contração de colagem, películas estiradas por vazamento, películas de silagem, tampa estirada, vedantes, e forros de fraldas.

[00057] Um polímero inventivo também é útil em outras aplicações diretas de uso final. Um polímero inventivo pode ser usado em operações de revestimentos de fios e cabos, em extrusão de folha para aplicações de moldagem a vácuo, e artigos moldados por formação, incluindo o uso de processos de moldagem por injeção, moldagem por sopro, ou rotomoldagem.

[00058] Outras aplicações apropriadas para os polímeros inventivos incluem fibras e películas elásticas; produtos de toque macio, tais como puxadores de móveis; gaxetas e perfis; perfis e peças interiores automotivas; produtos de espuma (tanto de célula aberta como de célula fechada); modificadores de impacto para outros polímeros termoplásticos, tais como polietileno de alta densidade, ou outros polímeros olefínicos; forro de tampa; e pisos.

[00059] Quando aqui usado, o termo "polímero" refere-se a um composto polimérico preparado polimerizando monômeros do mesmo tipo ou de tipos diferentes. O termo genérico polímero inclui o termo homopolímero (empregado para referir-se a polímeros preparados a partir de um único tipo de monômero,

com o entendimento que traços de impurezas podem estar incorporados na estrutura polimérica) e o termo interpolímero definido a seguir.

[00060] Quando aqui usado, o termo "interpolímero" refere-se a polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos de monômeros diferentes. Este termo genérico inclui copolímeros (empregado para se referir a polímeros preparados a partir de dois monômeros diferentes), e polímeros preparados a partir de mais que dois tipos diferentes monômeros.

[00061] Quando aqui usado, o termo "polímero a base de etileno" refere-se a um polímero que compreende uma quantidade majoritária de monômero de etileno polimerizado (com base no peso do polímero) e, opcionalmente, pode conter pelo menos um comonômero.

[00062] Quando aqui usado, o termo "interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina" refere-se a um interpolímero que compreende, em forma polimerizada, uma porcentagem em peso majoritária de monômero de etileno (com base no peso do interpolímero), e pelo menos uma  $\alpha$ -olefina.

[00063] Quando aqui usado, o termo "copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina" refere-se a um polímero que compreende, em forma polimerizada, uma quantidade majoritária de monômero de etileno (com base no peso do copolímero), e uma  $\alpha$ -olefina, como os únicos dois tipos de monômeros.

[00064] Quando aqui usado, o termo "polímero a base de propileno" refere-se a um polímero que compreende uma quantidade majoritária de monômero de propileno polimerizado (com base no peso do polímero) e, opcionalmente, pode conter pelo menos um comonômero.

[00065] Quando aqui usado, o termo "composição" inclui uma mistura de materiais que compreendem a composição, bem como produtos de reação e produtos de decomposição formados pelos materiais da composição.

[00066] Quando aqui usados, o termo "mistura" ou "mistura polimérica" refere-se a uma mistura de dois ou mais polímeros. Tal mistura pode ou não ser miscível (não fase separada em nível molecular). Tal mistura pode ou não ser fase separada. Tal mistura pode ou não conter uma ou mais configurações de domínio, determinadas por espectroscopia de transmissão eletrônica, espalhamento de luz, espalhamento de raios-X, e outros métodos conhecidos na técnica.

[00067] Os termos "compreendendo", "incluindo", "tendo" e seus derivados não têm a intenção de excluir a presença de qualquer componente, etapa ou procedimento adicional, quer o mesmo seja ou não especificamente divulgado aqui. A fim de evitar qualquer dúvida, todas as composições aqui reivindicadas através do uso do termo "compreendendo" pode incluir qualquer aditivo, adjuvante, ou composto adicional quer polimérico ou diferente, salvo se declarado ao contrário. Em contrapartida, o termo "consistindo essencialmente de" exclui da abrangência de qualquer recitação posterior qualquer outro componente, etapa ou procedimento, excetuando aqueles que não são essenciais à operabilidade. O termo "consistindo de" exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não especificamente descrito ou listado.

#### Métodos de teste

#### Densidade

[00068] Prepararam-se amostras para medidas de densidade de

acordo com ASTM D 4703-10. As amostras foram prensadas a 190°C por cinco minutos a 68 MPa. Manteve-se a temperatura em 190°C por mais de cinco minutos e depois a pressão foi aumentada para 207 MPa por três minutos. Isto foi seguido por manutenção de um minuto a 21°C e 207 MPa. As medidas foram executadas até no máximo 1 hora da prensagem da amostra usando ASTM D792-08, Método B.

#### Índice de fusão

[00069] Mediu-se índice de fusão, ou  $I_2$ , de acordo com ASTM D 1238-10, Condição 190°C/2,16 kg, e se relatou em gramas eluídos por 10 minutos. Mediu-se  $I_{10}$  de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/10 kg, e se relatou em gramas.

#### Ressonância magnética nuclear (NMR de $^{13}\text{C}$ )

[00070] Prepararam-se as amostras adicionando aproximadamente 3 g de mistura 50/50 de tetracloroetano-d2/orto-dicloro-benzeno, contendo  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  0,025M para "0,25 a 0,40 g" de amostra de polímero, num tubo de NMR de 10 mm. Remove-se oxigênio da amostra colocando os tubos abertos numa atmosfera de nitrogênio por pelo menos 45 minutos. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo o tubo e seus conteúdos a 150°C, usando um bloco de aquecimento e soprador térmico. Inspeciona-se visualmente cada amostra dissolvida para garantir homogeneidade. As amostras são completamente misturadas, imediatamente antes da análise e não são permitidas resfriar antes da inserção nos prendedores de amostras de NMR aquecidos.

[00071] Todos os dados são coletados usando um espetrômetro Bruker de 400 MHz. Os dados são adquiridos usando um atraso de repetição de pulso de seis segundos, ângulos de giro de 90°, e desacoplamento restrito inverso com

uma temperatura de amostra de 125°C. Todas as medidas são obtidas de amostras de rotação em modo travado. As amostras são permitidas ficar em equilíbrio térmico por sete minutos antes da aquisição de dados. Os deslocamentos químicos de NMR de  $^{13}\text{C}$  são mencionados internamente como a triade EEE em 30,0 ppm. O valor "C6+" é uma medida direta de ramificações C6+ em LDPE, onde as ramificações longas não são distinguidas de "terminações de cadeia". Usa-se o pico de "32,2 ppm", representando o terceiro carbono da extremidade de todas as cadeias ou ramificações de seis ou mais carbonos para determinar o valor "C6+".

#### Resistência de fundido

[00072] As medidas de resistência de fundido foram executadas num RHEOTENS 71.97 de Göettfert (Göettfert Inc., Rock Hill, SC), fixado a um reômetro capilar RHEOTESTER 2000 de Göettfert. A amostra fundida (cerca de 10 a 30 g) foi alimentada com um reômetro capilar RHEOTESTER 2000 de Göettfert equipado com um ângulo de entrada plana ( $180^\circ$ ) de comprimento de 30 mm, diâmetro de 2 mm, e uma razão de aspecto (comprimento/diâmetro) de 15. Após equilibrar as amostras a 190°C por 10 minutos, operou-se o êmbolo numa velocidade de êmbolo constante de 0,265 mm/s. A temperatura-padrão de teste foi de 190°C. A amostra foi puxada de modo uniaxial por um conjunto de cilindros de laminagem acelerados, situados 100 mm abaixo da matriz, com uma aceleração de 2,4 mm/s<sup>2</sup>. Registrhou-se a força de tração como uma função da velocidade de compensação dos cilindros de laminagem. Relatou-se resistência de fundido como a força de platô (cN) antes de romper a fiada. Usaram-se as seguintes condições nas medidas de resistência de fundido: velocidade

de êmbolo= 0,265 mm/s; aceleração de roda= 2,4 mm/s<sup>2</sup>; diâmetro de capilar= 2,0 mm; comprimento de capilar= 30 mm; e diâmetro de cilindro= 12 mm.

#### Espectroscopia dinâmico-mecânica (DMS)

[00073] Amostras de resinas foram moldadas por compressão em placas circulares de "1 polegada por 3 mm de espessura" a 176,7°C (350°F) por 5 minutos na pressão de 1500 psi em ar. As amostras moldadas por compressão foram removidas da prensa e permitidas resfriar em ar na temperatura ambiente.

[00074] Executou-se uma varredura de frequência em temperatura constante um reômetro de Advanced Rheometric Expansion System (ARES) (Sistema de expansão reométrica avançada), obtidível de TA Instruments, equipado com placas paralelas de 25 mm (diâmetro), em purga de nitrogênio. A amostra foi colocada sobre a placa e permitida fundir por cinco minutos a 190°C. As placas foram então aproximadas até uma abertura de 2 mm, a amostra aparada, e o teste começou após um atraso de cinco minutos, para permitir equilíbrio de temperatura. Os testes foram executados a 190°C por toda uma faixa de frequência de 0,1 a 100 rad/s. A amplitude de deformação foi constante em 10%. Analisou-se a resposta de tensão em termos de amplitude e fase, a partir dos quais foram calculados: o módulo de armazenamento ( $G'$ ), módulo de perda ( $G''$ ), o módulo complexo ( $G^*$ ), a viscosidade dinâmica de fundido ( $\eta^*$ ) e  $\text{tg}(\delta)$  ou  $\text{tg}(\text{delta})$ , a viscosidade em 0,1 rad/s ( $V_{0,1}$ ), a viscosidade em 100 rad/s ( $V_{100}$ ), e a razão de viscosidade ( $V_{0,1}/V_{100}$ ).

#### Cromatografia de permeação em gel de triplo detector (TDGPC) - GPC convencional, GPC de espalhamento de luz, e gpcBR

[00075] Para as técnicas de GP aqui usadas (GPC

convencional, GPC de espalhamento de luz, e gpcBR) empregou-se um sistema de cromatografia de permeação em gel de triplo detector (GPC-3D ou TDGPC). Este sistema consiste de um cromatógrafo de alta temperatura modelo 150C de Waters (Milford, Mass.) (outros instrumentos de GPC de altas temperaturas apropriados incluem os de Polymer Laboratories (Shropshire, UK; Modelo 210 e Modelo 220) equipados com detector de espalhamento de luz (LS) de 2 ângulos Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, Mass.), um detector de infravermelho IR4 de Polymer Char (Valência, Espanha), e um viscosímetro de solução de 4 capilares (DP) 150R de Viscotek (Houston, Texas)).

[00076] Um GPC estes dois últimos detectores independentes e pelo menos um dos detectores padrão é algumas vezes referido como "GPC-3D" ou "TDGPC", enquanto que o termo "GPC" sozinho refere-se, geralmente, a GPC convencional. Executa-se a coleta de dados usando o software TriSEC de Viscotek, versão 3, e um gerenciador de dados Viscotek de 4 canais DM400. O sistema também é equipado com um dispositivo de desgaseificação de solvente na linha de Polymer Laboratories (Shropshire, UK).

[00077] O eluente do conjunto de colunas de GPC flui através de cada um dos detectores arranjados em série, na seguinte ordem: detector de LS, detector IR4, depois detector de DP. A aproximação sistemática para a determinação de deslocamentos de multidetector foi feita de maneira consistente com aquela publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey & Balk, Chromatography Polym. capítulo 12, (1992) e Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. capítulo 13, (1992)), otimizando resultados de log de

detector triplo ( $M_w$  e viscosidade intrínseca) usando um padrão de poliestireno amplo, tal como esboçado na seção sobre GPC de espalhamento de luz (LS) abaixo, na Equação (5) do parágrafo seguinte.

[00078] Podem ser usadas colunas de GPC de alta temperatura apropriadas, tais como colunas de 13 microns Shodex HT803 de 30 cm de comprimento, ou quatro colunas de Polymer Labs de 30 cm de enchimento de vários de tamanho de poros de 20 microns (LS MixA, Polymer Labs). Aqui, foram usadas colunas de LS MixA. O compartimento de carrossel de amostra é operado a 140°C e o compartimento de coluna é operado a 150°C. As amostras são preparadas numa concentração de "0,1 g de polímero em 50 mL de solvente". O solvente cromatográfico e o solvente de preparação de amostra é 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) contendo 200 ppm de 2,6-diterciobutil-4-metil fenol (BHT). O solvente é pulverizado com nitrogênio. As amostras poliméricas são agitadas suavemente a 160°C por quatro horas. O volume de injeção é 200 µL. A taxa de fluxo através do GPC é fixada em 1 mL/min.

#### GPC convencional

[00079] Para GPC convencional, usa-se o detector IR4, e o conjunto de colunas de GPC é calibrado operando 21 padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita. O peso molecular ( $M_w$ ) dos padrões varia de 580 g/mol a 8.400.000 g/mol, e os padrões estão contidos em 6 misturas "coquetel". Cada mistura-padrão tem pelo menos uma dezena de separação entre pesos moleculares individuais. As misturas-padrão são adquiridas de Polymer Laboratories. Os padrões de poliestireno são preparados em "0,025 g em 50 mL de solvente" para pesos moleculares maiores ou iguais a 1.000.000 g/mol, e

em "0,05 g em 50 mL de solvente" para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C, com agitação suave, por 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são usadas primeiro, e a fim de diminuir componente de peso molecular máximo para minimizar degradação. Os pesos moleculares máximos de padrão de poliestireno são convertidos em peso molecular de polietileno usando a Equação (1) (tal como descrito em Williams e Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

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

(Equação 1)

onde M é o peso molecular de polietileno ou de poliestireno (tal como indicado), e B é igual a 1,0. Aqueles de conhecimento usual na técnica sabem que A pode estar na faixa de cerca de 0,38 a cerca de 0,44, e é determinado no momento da calibração usando um padrão de polietileno amplo, tal como esboçado na seção sobre GPC de espalhamento de luz (LS) abaixo na Equação (5) do parágrafo seguinte. O uso deste método de calibração de polietileno para obter valores de peso molecular, tal como a distribuição de peso molecular (MWD ou  $M_w/M_n$ ) e estatísticas relacionadas, é aqui definido como método modificado e Williams e Ward. O peso molecular médio numérico, o peso molecular médio ponderal e o peso molecular médio-z são calculados a partir das equações seguintes.

$$M_{w,cc} = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_{cc,i}$$

(Equação 2)

$$M_{n,cc} = \sum w_i / \sum (w_i / M_{cc,i})$$

(Equação 3)

$$M_{z,cc} = \sum (w_i M_{cc,i}^2) / \sum (w_i M_{cc,i})$$

(Equação 4)

#### GPC de espalhamento de luz (LS)

[00080] Para a GPC de LS, usou-se o detector PDI 2040 modelo 2040 de Precision Detector. Dependendo da amostra, para os propósitos de cálculo usa-se o ângulo de 15° ou o ângulo de 90° do detector de espalhamento de luz. Aqui se usou o ângulo de 15°.

[00081] Obtém-se os dados de peso molecular de maneira consistente com aquela publicada por Zimm (Zimm, B.H., *Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) e Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). A concentração global injetada usada na determinação do peso molecular é obtida da área de detector de massa, e da constante de detector de massa derivada de um homopolímero de polietileno linear, ou de um dos padrões de polietileno de peso molecular médio ponderal conhecido. Os pesos moleculares calculados são obtidos usando uma constante de espalhamento de luz, derivada de um ou mais dos padrões de polietileno mencionados abaixo, e um coeficiente de índice de refração,  $dn/dc$ , de 0,104. Geralmente, a resposta de detector de massa e a constante de espalhamento de luz devem ser determinadas de um padrão linear com um peso molecular em excesso de cerca de 50.000 g/mol. A calibração de viscosímetro pode ser executada usando os métodos descritos pelo fabricante, ou, alternativamente, usando os valores publicados de padrões lineares apropriados tal como Materiais de Referência Padronizados (SEM) 1475a (obtenível de National Institute of Standard Reference Materials (NIST)). Supõe-se que as concentrações cromatográficas são suficientemente

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

[00082] Com GPC-3D, determina-se o peso molecular médio ponderal absoluto ("M<sub>w,abs</sub>") usando a equação (5) abaixo, usando o método de "área máxima" para maior acurácia e preciso. A "Área de LS" e a "Área de Conc." são geradas pela combinação de cromatógrafo/detectores.

$$M_w = \sum_i w_i M_i = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum C_i} \right) M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i LS_i}{\sum_i C_i} = \frac{LS \text{ Area}}{\text{Conc. Area}}$$

(Equação 5)

[00083] Para cada perfil de LS (por exemplo, vide Figuras 1 e 2), determina-se o (Log MWcc-CPC) de eixo x, onde cc refere-se à curva de calibração convencional, como se segue. Primeiramente, usam-se os padrões de poliestireno (vide acima) para calibrar o volume de retenção em "log MW<sub>PS</sub>". Depois, usa-se a Equação 1 ( $M_{polietileno} = A \times (M_{poliestireno})^B$ ) para converter "log MW<sub>PS</sub>" em "log MW<sub>PE</sub>". A escala de "log MW<sub>PE</sub>" serve como o eixo x para os perfis de LS da seção experimental (log MW<sub>PE</sub> é igualado ao log MW(cc-GPC)). O eixo x para cada perfil de LS é a resposta de detector de LS normalizada pela massa de amostra injetada. Inicialmente, determina-se o peso molecular e a viscosidade intrínseca para uma amostra-padrão de polietileno linear, tal como SEM 1475a ou equivalente, usando as calibrações convencionais ("cc") tanto para peso molecular como para viscosidade intrínseca como uma função de volume de eluição.

[00084] Na região de peso molecular baixo da curva de eluição de GPC, a presença de um pico significativo que é conhecido por ser causado pela presença de antioxidante ou outros aditivos, causará uma estimativa excessivamente baixa

do peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) da amostra de polímero, para dar uma estimativa excessivamente alta da polidispersão de amostra, definida como  $M_w/M_n$ , onde  $M_w$  é o peso molecular médio ponderal. Portanto, pode-se calcular a verdadeira distribuição de peso molecular da amostra polimérica a partir da eluição de GPC excluindo este pico extra. Este processo é comumente descrito como característica de retirada de pico em procedimentos de processamento de dados em análises cromatográficas líquidas. Neste processo, este pico aditivo é retirado da curva de eluição de GPC antes de se executar o cálculo de peso molecular da amostra a partir da curva de eluição de GPC.

Índice de ramificação de gpcBR por GPC de triplo detector (GPC-3D)

[00085] Determina-se o índice de ramificação de gpcBR calibrando primeiramente os detectores de espalhamento de luz, viscosidade e concentração, tais como descritos anteriormente. As linhas de base são então subtraídas dos cromatogramas de espalhamento de luz, viscosidade e concentração. Depois, ajustam-se as janelas de integração para garantir a integração de toda a faixa de volume de retenção de baixos pesos moleculares nos cromatogramas de espalhamento de luz e de viscosímetro que indicam a presença de polímero detectável do cromatograma de índice de refração. Padrões de polietileno lineares são então usados para estabelecer as constantes de Mark-Houwink de polietileno e poliestireno. Após a obtenção das constantes, usam-se os dois valores para construir duas calibrações convencionais de referência linear para peso molecular de polietileno e viscosidade intrínseca de polietileno como função de volume

de eluição, tal como mostrado nas Equações (6) e (7):

$$M_{PE} = \left( \frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{\frac{1}{\alpha_{PE} + 1}} \cdot M_{PS}^{\frac{\alpha_{PS} + 1}{\alpha_{PE} + 1}}$$

(Equação 6)

$$[\eta]_{PE} = \frac{K_{PS} \cdot M_{PS}^{\alpha+1}}{M_{PE}}$$

(Equação 7)

[00086] O índice de ramificação gpcBR é um método robusto para a caracterização de ramificação de cadeia longa, tal como descrito em Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC-TREF for Polyolefin Characterization", Macromol. Symp., 2007, 257, 29-45. O índice evita os cálculos de GPC-3D "fatia por fatia" tradicionalmente usados na determinação de valores  $g'$  e cálculos de frequência de ramificações, em favor de áreas de detector do polímero inteiro. A partir dos dados de GPC-3D, pode-se obter o peso molecular médio ponderal absoluto de massa de amostra ( $M_{w,abs}$ ) pelo detector de espalhamento de luz (LS) usando o método de área de pico. O método evita a razão "fatia por fatia" de sinal de detector de espalhamento de luz sobre o sinal de detector de concentração, tal como requerida na determinação tradicional de  $g'$ .

[00087] Com GPC-3D, obtém-se também independentemente as viscosidades intrínsecas de amostras usando a Equação (8). O cálculo de área nas Equações (5) e (8) oferece mais precisão, porque, como uma área de amostra global, ela é muito mais sensível à variação causada por ruído de detector e ajustes de GPC-3D na linha de base e limites de integração. De modo mais importante, o cálculo de área de pico não é afetado pelos deslocamentos de volume de detector. Semelhantemente, obtém-se a viscosidade intrínseca (IV) de amostra de alta

precisão pelo método de área mostrado na Equação (8) :

$$IV = [\eta] = \sum_i w_i IV_i = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \frac{\sum_i C_i IV_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i DP_i}{\sum_i C_i} = \frac{DP \text{ Area}}{Conc. \text{ Area}}$$

(Equação 8)

onde  $DP_i$  representa o sinal de pressão diferencial monitorado diretamente do viscosímetro na linha.

[00088] Para determinar o índice de ramificação gpcBR, usa-se a área de eluição de espalhamento de luz do polímero de amostra para determinar o peso molecular da amostra. Usa-se a área de eluição de detector de viscosidade do polímero de amostra para determinar a viscosidade intrínseca (IV ou  $[\eta]$ ) da amostra.

[00089] Inicialmente, determina-se o peso molecular e a viscosidade intrínseca de uma amostra padrão de polietileno linear, tal como SRM 1475a ou equivalente, usando as calibrações convencionais ("cc") tanto para peso molecular como para viscosidade intrínseca como função de volume de eluição, pelas Equações (2) e (9) :

$$[\eta]_{cc} = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) IV_i = \sum_i w_i IV_{cc,i}$$

(Equação 9)

[00090] Usa-se a Equação (10) para determinar o índice de ramificação gpcBR:

$$gpcBR = \left[ \left( \frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]} \right) \cdot \left( \frac{M_w}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha_{pe}} - 1 \right]$$

(Equação 10)

onde  $[\eta]$  é a viscosidade intrínseca medida,  $[\eta]_{cc}$  é a viscosidade intrínseca da calibração convencional,  $M_w$  é o

peso molecular médio ponderal medido, e  $M_{w,cc}$  é o peso molecular médio ponderal da calibração convencional. O peso molecular médio ponderal por espalhamento de luz (LS) usando a Equação (5) é referido comumente como o "peso molecular médio ponderal absoluto" ou  $M_{w,abs}$ . O  $M_{w,cc}$  da Equação (2) usando a curva de calibração de peso molecular por GPC convencional ("calibração convencional") é referido frequentemente como "peso molecular de cadeia principal de polímero", "peso molecular médio ponderal convencional", e " $M_{w,GPC}$ ".

[00091] Todos os valores estatísticos com o subscrito "cc" são determinados usando seus respectivos volumes de eluição, a calibração convencional correspondente descrita anteriormente, e a concentração ( $C_i$ ). Os valores não-subscritos são valores medidos com base no detector de massa, LALLS, e áreas de viscosímetro. O valor de  $K_{PE}$  é ajustado iterativamente, até a amostra de referência linear ter um valor gpcBR medido de zero. Por exemplo, os valores finais de  $\alpha$  e de log  $K$  para a determinação de gpcBR neste caso particular são, respectivamente, 0,725 e -3,355, para polietileno, e, respectivamente, 0,722 e -3,993, para poliestireno.

[00092] Uma vez determinados os valores de  $K$  e  $\alpha$  usando o procedimento discutido anteriormente, repete-se o procedimento usando amostras ramificadas. Analisam-se as amostras ramificadas usando as constantes de Mark-Houwink finais como os melhores valores de calibração "cc" e aplicando as Equações (2)–(9).

[00093] A interpretação de gpcBR é fácil de entender. Para polímeros lineares, gpcBR calculado da Equação (8), estará

próximo de zero, uma vez que os valores medidos por LS e viscometria estarão próximos do padrão de calibração convencional. Para polímeros ramificados, gpcBR será maior que zero, especialmente com níveis elevados de ramificação de cadeia longa, porque o peso molecular de polímero medido será maior que o  $M_{w,cc}$  calculado, e a IV<sub>cc</sub> calculada será maior que a IV de polímero medida. De fato, o valor gpcBR representa a mudança de IV parcial devido ao efeito de contração de tamanho molecular como o resultado de ramificação de polímero. Um valor de gpcBR de 0,5 ou 2,0 significaria um efeito de contração de tamanho molecular de IV no nível de 50% e 200%, respectivamente, contra uma molécula de polímero linear de peso equivalente.

[00094] Para estes exemplos particulares, a vantagem de usar gpcBR em comparação com os cálculos tradicionais de "índice g'" e de frequência de ramificação se deve à maior precisão de gpcBR. Todos os parâmetros usados na determinação de índice gpcBR são obtidos com boa precisão e não são afetados prejudicialmente pela baixa resposta de detector GPC-3D em peso molecular elevado do detector de concentração. Erros na calibração de volume de detector também não afetam a precisão da determinação do índice gpcBR.

#### Cálculo representativo de "LSF normalizada" - Inventivo e Comparativo

[00095] As Figuras 1 e 2 mostram um perfil de eluição de GPC da resposta de detector de LS de "concentração normalizada" para o Exemplo Comparativo 7 e Exemplo 1, respectivamente. As quantidades que afetam o valor de "LSF normalizada" são definidas com o auxílio das Figuras 1 e 2. Nos gráficos, o eixo x é o valor logarítmico do peso

molecular (MW) por cálculo de GPC convencional, ou MW cc-GPC. O eixo y é a resposta de detector de LS, normalizada para ser igual à concentração da amostra, medida pela área de pico do detector de concentração (não mostrado). As características específicas do perfil de eluição de LS são capturadas numa janela definida por dois limites "log-MW" mostrados nas Figuras 1 e 2. O limite inferior corresponde a um valor M1 de 400.000 g/mol, e o limite superior corresponde a um valor M2 de 1.400.000 g/mol.

[00096] As linhas verticais destes dois limites de MW interceptam a curva de eluição de LS em dois pontos. Traça-se um segmento de reta conectando estes dois pontos de interseção. A altura do sinal de LS na primeira interseção (log M1) dá a quantidade S1. A altura do sinal de LS na segunda interseção (log M2) dá a quantidade S2. A área sob a curva de eluição de LS, dentro dos dois limites de MW dá a quantidade Área B. Comparando a curva de LS com o segmento de reta conectando as duas interseções, pode ser parte da área segmentada que está acima do segmento de reta (vide A2 nas Figuras 1 e 2, definida como um valor negativo) ou abaixo do segmento de reta (como A1 nas Figuras 1 e 2, definida como um valor positivo). A soma de A1 e A2 dá a quantidade Área A, a área total de A. Esta Área A total pode ser calculada como a diferença entre a Área B e a área abaixo do segmento de reta. A validade desta abordagem pode ser comprovada pelas duas equações seguinte (note que A2 é negativo tal como mostrado nas Figuras 1 e 2). Uma vez que (Área abaixo do segmento de reta)= (Área B) + A2 + A1= (Área B), portanto, (Área A)= (Área B) - (Área abaixo do segmento de reta).

[00097] As etapas de calcular a quantidade "LSF

normalizada" são ilustradas com três exemplos (Exemplo Comparativo 7, Exemplo 1, e Exemplo Comparativo 20) mostrados nas Tabela 1 a 3.

[00098] Etapa 1, calcula-se "Inclinação F" na Tabela 1, usando as duas equações seguintes:

$$\text{Valor_inclinação} = [(LS2 - LS1) / LS2] d \log M$$

(Equação 11)

$$\text{Inclinação F} = \text{uma função de inclinação} =$$

$$(\text{valor_inclinação}) \text{ absoluto} + 0,1$$

(Equação 12)

[00099] Etapa 2, calcula-se "Área F" e "LSF" na Tabela 2, usando as duas equações seguintes:

$$\text{Área F} = \text{uma função de área} = (A/B) \text{ absoluto} + 0,1$$

(Equação 13)

onde,  $A/B = (\text{Área A}) / (\text{Área B})$

$$\text{LSF} = \log(\text{Área F} \times \text{inclinação F}) + 2,5$$

(Equação 14)

[000100] Etapa 3, calcula-se finalmente "LSF normalizada" na Tabela 3, usando a equação seguinte:

$$\text{"LSF normalizada"} = 12 * (\text{cc-GPC } M_w/M_n) / \text{LSF}$$

(Equação 15)

Tabela 1: Cálculo de "inclinação F"

Amos-trra	M1= 400.000 g/mol		M2= 1.400.000 g/mol		Log(M2) - Log(M1)		(Inclinação) absoluta + 0,1 inclinação F
	LS1	Log M1	LS2	Log M2	dLog M	Valor de inclinação	
Ex. Comp. 7	62,207	5,602	71,407	6,146	0,544	0,237	0,337
Ex. 1	83,631	5,602	80,386	6,146	0,544	-0,074	0,174
Ex. Comp. 20	57,882	5,602	73,856	6,146	0,544	0,398	0,498

Tabela 2: Cálculo de "Área F" e "LSF"

Amostra	Área B de curva de LS	Área (A+B) de segmento de reta	(A+B)-B Área A	A/B	(A/B) absoluto + 0,1 Área F	Log (Área F x inclinação F) + 2,5LSF
Ex. Comp. 7	8518	8549	31	0,004	0,104	1,0427
Ex. 1	10753	9330	-1424	-0,132	0,232	1,1062
Ex. Comp. 20	7917	7400	-517	-0,065	0,165	1,4150

Tabela 3: Cálculo de "LSF normalizada"

Nome da amostra	I <sub>2</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	LSF	LSF normalizada
Ex. Comp. 7	0,675	6,940	1,0427	4,494
Ex. 1	1,841	8,210	1,1062	13,664
Ex. Comp. 20	1,884	5,435	1,4150	7,236

Teste de película

[000101] Mediram-se, em películas descritas na seção experimental, as propriedades físicas seguintes.

[000102] Opacidade total (global) e opacidade interna: Opacidade interna e opacidade total foram medidas de acordo com ASTM D 1003-07. Obteve-se opacidade interna via combinação de índice de refração usando óleo mineral (1-2 colheres de chá), que foi aplicado como um revestimento em cada superfície da película. Usou-se HAZEGARD PLUS (BYK-Gardne EUA, Columbia, MD) para teste. Em cada teste, examinaram-se cinco amostras, e se registrou uma média. As dimensões da amostra foi de "6 polegadas x 6 polegadas".

[000103] Brilho a 45°: ASTM D2457-08 (média de cinco amostras de película de "10 polegadas x 10 polegadas").

[000104] Claridade: ASTM D 1746-09 (média de cinco amostras de película de "10 polegadas x 10 polegadas").

[000105] Módulo de elasticidade de 2%- MD (direção de máquina) e CD (direção transversal): ASTM D 882-10 (média de cinco amostras de película em cada direção; cada amostra de

de "1 polegada x 6 polegadas").

[000106] Resistência à ruptura Elmendorf em MD e CD: ASTM D 1922-09 (média de 15 amostras de película em cada direção; cada amostra em forma de meia lua de "3 polegadas x 2,5 polegadas").

[000107] Resistência à tração em MD e CD: ASTM D 882-10 (média de cinco amostras de película em cada direção; cada amostra de "1 polegada x 6 polegadas").

[000108] Resistência ao impacto de dardo: ASTM D 1709-09 (mínimo de 20 quedas para atingir uma falha de 50%; tipicamente dez tiras de "10 polegadas x 36 polegadas").

[000109] Resistência à perfuração: Mediú-se perfuração num INSTRON Modelo 4201 com o software SINTEC TESTWORKS versão 3.10. O tamanho de corpo de prova foi de "6 polegadas x 6 polegadas" e foram feitas 4 medições para determinar um valor médio de perfuração. A película foi condicionada por 40 horas após produção da película, e pelo menos 24 horas num laboratório controlado de ASTM (23°C e umidade relativa de 50%). Usou-se uma célula de carga de "100 libras" com um prendedor redondo de corpo de prova de 4 polegadas de diâmetro. A sonda de perfuração é uma esfera de aço inoxidável de "1/2 polegada de diâmetro" (numa haste de 2,5") com um "comprimento máximo de percurso de 7,5 polegadas".

[000110] Não houve nenhum comprimento de medidor, e a sonda esteve tão próxima quanto possível, mas não tocou o corpo de prova. A sonda foi ajustada elevando a sonda até ela tocar o corpo de prova. Depois, a sonda foi gradualmente abaixada, até ela não tocar o corpo de prova. Depois, se ajustou o êmbolo em zero. Considerando a distância máxima de percurso, a distância seria de aproximadamente 0,10 polegada. A

velocidade de êmbolo foi de 10 polegada/min. Mediu-se a espessura no meio do corpo de prova. A espessura da película, a distância percorrida pelo êmbolo, e a carga máxima foram usados para determinar a perfuração pelo software. Após cada corpo de prova, limpou-se a sonda de perfuração usando "KIMWIPE".

[000111] Tensão de contração: Mediu-se tensão de contração de acordo com o método descrito em Y. Jin, T. Hermel-Davidock, T. Karjala, M. Demirors, J. Wang, E. Leyva, e D. Allen, "Shrink Force Measurement of Low Shrink Force Films", SPE ANTEC Proceedings, p. 1264 (2008). Mediu-se a tensão de contração de amostras de película através de um teste de elevação gradual de temperatura que foi executado num analisador dinâmico-mecânico RSA-III (TA Instruments, New Castle, DE) com acessório fixo de película. As amostras de película de "12,7 mm de largura" e "63,5 mm de comprimento" foram cortadas da amostra de película, na direção de máquina (MD) ou na direção transversal (CD), para teste. Mediu-se a espessura da película por um indicador DIGIMATIC ABSOLUTE de Mitutoyo (modelo C112CEXB). Este indicador tinha uma faixa máxima de mensuração de 12,7 mm, com uma resolução de 0,001 mm. A média de três medidas de espessura, em diferentes locais em cada amostra de película, e a largura da amostra, foram usadas para calcular a área de seção transversal da película (A), na qual "A= largura x espessura" da amostra da película que foi usada no teste de contração de película. Para a medição usou-se um acessório fixo de tensão de película padrão de TA Instruments. O forno do RSA-II foi equilibrado em 25°C, por pelo menos 30 minutos, antes de zerar a abertura e a força axial. A abertura inicial foi

ajustada para 20 mm. Depois, fixou-se a amostra de película em ambos os acessórios fixos, superior e inferior. Tipicamente, as medidas para MD requerem apenas uma película de uma camada. Como a tensão de contração na direção CD é tipicamente baixa, empilham-se juntas duas ou quatro camadas de películas para cada medida para melhorar a razão sinal-ruído. Em tal caso, a espessura da película é a soma de todas as camadas. Neste trabalho, usou-se uma única camada na direção MD e foram usadas duas camadas na direção CD. Após a película atingir a temperatura inicial de 25°C, o acessório fixo superior foi manualmente elevado ou diminuído ligeiramente para obter uma força axial de -1,0 g. Isto foi para garantir que não ocorresse nenhum arqueamento ou estiramento excessivo da película no início do teste. Depois o teste começou. Manteve-se uma fenda constante de acessório fixo durante toda a medição.

[000112] A elevação gradual de temperatura começou numa taxa de 90°C/min, de 25°C a 80°C, seguida por uma taxa de 20°C/min, de 80°C a 160°C. Durante a elevação gradativa de 80°C para 160°C, quando a película contraiu, registrou-se a força de contração, medida pelo transdutor de força, como uma função da temperatura para análise adicional. A diferença entre a "força máxima" e o "valor de linha de base antes do início do pico de força de contração" é considerada a força de contração (F) da película. A tensão de contração da película é a razão da força de contração (F) para a área de seção transversal (A) da película.

#### Experimental

Preparação de polímeros inventivos a base de etileno e polímeros comparativos

[000113] Quando se discutem e compararam condições de processo, as condições de processo podem ser referidas por sua designação de produto (por exemplo, condições de processo para produzir o produto do Exemplo 1 podem ser referidas como "o processo do Exemplo 1"). Os Exemplos 1 a 6 são produzidos no mesmo sistema de reação de processo. A Figura 3 é um diagrama de blocos simples do sistema de reação de processo usado para produzir os exemplos supramencionados.

[000114] Na Figura 3, o sistema de reação de processo é um sistema de produção de polietileno de baixa densidade em alta pressão, reciclagem dupla e de ciclo parcialmente fechado. O sistema de reação de processo compreende um conduíte de alimentação de etileno novo [1]; um soprador/compressor primário "BP", um hiper compressor "Hiper", e tubo de três zonas. O reator tubular consiste de uma primeira zona de alimentação; um primeiro conduíte de iniciador de peróxido [3] conectado a uma primeira fonte de iniciador de peróxido [11]; um segundo conduíte de iniciador de peróxido [4] conectado à segunda fonte de iniciador de peróxido [12]; e um terceiro conduíte de iniciador de peróxido [5] conectado à segunda fonte de iniciador de peróxido [12]. Montam-se camisas de resfriamento (usando água em alta pressão) em torno do revestimento externo do reator tubular e pré-aquecedor. O reator tubular consiste ainda de um separador de alta pressão "HPS"; uma linha de reciclagem de alta pressão [7]; um separador de baixa pressão "LPS"; uma linha de reciclagem de baixa pressão [9]; e um sistema de alimentação de agente de transferência de cadeia (CTA) 13.

[000115] O reator tubular compreende ainda três zonas de reação demarcadas pela localização dos pontos de injeção de

peróxido. A primeira alimentação de zona de reação está ligada na parte da frente do reator tubular, e alimenta uma porção do fluido de processo na primeira zona de reação. A primeira zona de reação começa no ponto de injeção #1 [3], e termina no ponto de injeção #2 [4]. O primeiro iniciador de peróxido está ligado ao reator tubular no ponto de injeção #1 [3]. A segunda zona de reação começa no ponto de injeção #2 [4]. A segunda zona de reação termina no ponto de injeção #3 [5]. A terceira zona de reação começa no ponto de injeção #3 [5]. Para todos os exemplos, 100 por cento do etileno e reciclagens de etileno se dirigem para a primeira zona de reação, via o conduíte [1] de alimentação de primeira zona de reação. Isto é referido como um reator tubular de gás todo na parte da frente.

[000116] A Figura 4 é um diagrama de blocos simples do sistema de reação de processo usado para produzir o Exemplo Comparativo 20. NA Figura 4, o sistema de reação de processo é um sistema de produção de polietileno de baixa densidade em alta pressão, reciclagem dupla e de ciclo parcialmente fechado. O sistema de reação de processo compreende um conduíte de alimentação de etileno novo [1]; um soprador/compressor primário "BP", um hiper compressor "Hiper", e tubo de três zonas. O reator tubular consiste de uma primeira zona de alimentação; um primeiro conduíte de iniciador de peróxido [3] conectado a uma primeira fonte de iniciador de peróxido 10; um segundo conduíte de iniciador de peróxido [4] conectado à segunda fonte de iniciador de peróxido 11; um separador de alta pressão "HPS"; uma linha de reciclagem de alta pressão [6]; um separador de baixa pressão "LPS"; uma linha de reciclagem de baixa pressão [8]; e um

sistema de alimentação de agente de transferência de cadeia (CTA) [12]. Montam-se camisas de resfriamento (usando água em alta pressão) em torno do revestimento externo do reator tubular e pré-aquecedor.

[000117] O reator tubular compreende ainda três zonas de reação demarcadas pela localização dos pontos de injeção de peróxido. A primeira alimentação de zona de reação está ligada na parte da frente do reator tubular, e alimenta uma porção do fluido de processo na primeira zona de reação. A primeira zona de reação começa no ponto de injeção #1 [3], e termina no ponto de injeção #2 [4]. O primeiro iniciador de peróxido está ligado ao reator tubular no ponto de injeção #1 [3]. A segunda zona de reação começa no ponto de injeção #2 [4].

[000118] Para o Exemplo Comparativo 20, 100 por cento do etileno e reciclagens de etileno se dirigem para a primeira zona de reação, via o conduite [1] de alimentação de primeira zona de reação. Isto é referido como um reator tubular de gás todo na parte da frente.

[000119] Para todos os exemplos inventivos e para o exemplo comparativo, usa-se uma mistura contendo peroxy-2-etilhexanoato de t-butila (TBPO), peróxido de diterciobutila (DTBP), peroxy pivalato de terciobutila, e um solvente de hidrocarboneto isoparafínico (faixa de ebulação > 179°C; por exemplo, ISOPAR E) como a mistura de iniciadores para o primeiro ponto de injeção. Para os pontos de injeção #2 e #3, usa-se uma mistura contendo somente DTBP, TBPO, e o solvente de hidrocarboneto isoparafínico. As condições de processo de tubo de reator usadas para preparar os Exemplos 1-6 e o Exemplo Comparativo 20 são dadas nas Tabelas 4 e 6. A Tabela

5 lista alguns agentes de transferência de cadeia e seus valores "Cs".

[000120] Para os Exemplos 1, 2, 4, 5, e 6 e para o Exemplo Comparativo 20 usou-se propileno como o CTA. Injeta-se o propileno na corrente de etileno no tambor de descarga do soprador de primeiro estágio. Ajusta-se a composição da alimentação de CTA para o processo para controlar o índice de fusão do produto. Para o Exemplo 3, usou-se isobutano como o CTA.

[000121] Para os Exemplos 1-6, a pressão de reator esteve entre 34.700 e 36.00 psig. Descobriu-se que a baixa pressão global de reator (33.000-36.000 psig), em combinação com uma elevada temperatura média de reator ( $> 300^{\circ}\text{C}$ ) e o CTA (por exemplo, propileno), produziram LLDPEs com MWD muito ampla e baixas densidades.

[000122] As Figuras 5 e 6 mostram os perfis de temperatura do Exemplo 2 e do Exemplo Comparativo 20, e as zonas de reação com respeito às injeções de peróxido. A temperatura de refrigerante é aquela do fluido de resfriamento usado para resfriar as zonas de reação. O fluido de resfriamento é alimentado contra corrente para o reator. Usam-se várias zonas de resfriamento para resfriar cada zona de reação. Medem-se temperaturas entrando e saindo de cada zona de resfriamento. A medida de temperatura de reator (eixo y) é feita do lado de dentro do reator ao longo do comprimento do reator. Cada temperatura de reação representa a temperatura de reação naquele ponto do reator. O eixo x mostra o local de junção entre tubos, e o eixo y é a temperatura para a reação e para a água em ebulição. Usaram-se pares termoelétricos para medir a temperatura de reação descendente no tubo

durante a produção. Os picos de reação para cada zona foram controlados ajustando fluxos de peróxido para cada uma das zonas de reação. As temperaturas máximas foram então usadas para ajudar controlar a MED/densidade do produto.

[000123] A atividade dos diferentes CTAs usados pode ser descrita por uma constante de transferência de cadeia, em que valores maiores da constante de transferência de cadeia representam CTAs muito mais ativos. O método para determinar Cs, e valores de Cs, está contido em G.A. Mortimer, "Chain Transfer in Ethylene Polymerization", J. Polymer Science: Parte A-1, volume 4, páginas 881-900 (1966). Como se discutiu acima, os Cs para alguns CTAs comuns estão mostrados na Tabela 5. Numa incorporação, o CTA tem um valor de Cs (1360 atm, 130°C) de 0,001 a 0,070, preferivelmente de 0,005 a 0,060, mais preferivelmente de 0,008 a 0,050, e ainda mais preferivelmente de 0,010 a 0,020 (vide Mortimer mencionado acima).

[000124] As Tabelas 7-10 contêm dados de caracterização dos Exemplos (polímeros inventivos) e dos Exemplos Comparativos (polímeros comparativos). As Tabela 7 e 8 mostram os dados do índice de fusão, densidade, resistência de fundido, e DMS dos Exemplos e Exemplos Comparativos, respectivamente. Os Exemplos cobrem uma faixa de índice de fusão de 1,65-2,56, uma faixa de densidade de 0,9185-0,9216 g/cm<sup>3</sup>, uma faixa de resistência de fundido de 6,9-9,6, e uma faixa de razão de viscosidade de 15,1-20,4. A Tabela 8 mostra uma ampla faixa de exemplos comparativos. Em geral, num índice de fusão comparável, os exemplos comparativos tendem a ser maiores em densidade, menores em resistência de fundido, e têm menores razões de viscosidade.

[000125] As Tabelas 9 e 10 contêm o índice de fusão, propriedades de TD-GPC, densidade e tipo de CTA dos Exemplos e Exemplos Comparativos, respectivamente. Os Exemplos tendem a ter uma maior distribuição de peso molecular  $M_w/M_n$ , uma maior LSF normalizada, e um maior gpcBR que os Exemplos Comparativos. Estas características combinadas resultam num polímero a base de etileno com resistência de fundido aumentada, decréscimo de cisalhamento processabilidade melhorada, tal como indicado por uma maior razão de viscosidade ( $V_{0,1}/V_{100}$ , a 190°C), e tal como discutido abaixo, produção aumentada de película numa linha de película expandida. Igualmente, descobriu-se que a  $M_w/M_n$  mais ampla dos polímeros inventivos, em combinação com a LSF normalizada, e um maior gpcBR, pode ser usada em "misturas ricas em polímeros de baixa densidade lineares (LLDPE)" para formar películas que têm opacidade inesperadamente baixa.

Tabela 4:

		Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	CE.1
Ponto de injeção	Material	kg/h						
#1	TBPO	0,85	0,80	0,69	0,92	0,95	0,92	2,18
#1	DTBP	0,99	0,94	0,80	1,07	1,11	1,07	0,99
#1	PIV	3,81	3,61	3,10	4,12	4,27	4,14	4,75
#1	Solvente	22,57	21,40	18,39	24,41	25,30	24,52	31,67
#2	TBPO	0,56	0,49	0,52	0,33	0,33	0,36	1,53
#2	DTBP	1,11	0,98	1,04	1,50	1,51	1,62	2,30
#2	Solvente	26,13	22,92	24,45	14,79	14,90	16,00	34,49
#3	TBPO	0,73	0,61	0,39	0,35	0,40	0,39	NA
#3	DTBP	1,47	1,22	0,77	1,59	1,79	1,74	NA
#3	Solvente	34,45	28,73	18,13	15,69	17,68	17,21	NA

**Tabela 5:** Constante de transferência de cadeia (Cs) medida a

1360 atm e 130°C para CTA\*

CTA	Cs (1360 atm, 130°C)	Desvio-padrão
Isobutano	0,005	0,001
Propileno	0,015	0,003
1-buteno	0,056	0,002
Metil etil cetona	0,060	0,005
Aldeído propiônico	0,33	0,01

\*G.A. Mortimer, "Chain Transfer in Ethylene Polymerization", J. Polymer Science: Parte A-1, volume 4, páginas 881-900 (1966).

Tabela 6: Condições de processo de tubo usadas para preparar Ex. 1-6 e Ex. Comp. 20.

Variáveis de processo	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	CE.1
Pressão de reator (psig)	35.900	35.900	35.900	34.850	34.850	34.850	38.250
T inicial de Zona 1 (°C)	131	131	131	129	127	129	131
T máxima de Zona 1	310	310	310	305	305	305	300
T inicial de Zona 2 (°C)	257	257	258	252	253	249	196
T máxima de Zona 2	305	305	305	305	305	305	305
T inicial de Zona 3 (°C)	255	260	269	254	254	251	N/A
T máxima de Zona 3	305	305	305	305	305	305	N/A
T média de reator* (°C)	307	307	307	305	305	305	302
Fluxo de etileno novo (libra/h)	28.500	27.240	27.490	27.420	27.400	27.760	25.500
Produtividade operacional para tubo (libra/h)	101.000	101.000	101.000	101.300	101.300	101.300	100.800
Conversão de etileno (%)	28	26	27	27	27	28	26
Taxa de produção de polietileno (libra/h)	27.600	26.300	26.800	27.100	27.400	27.700	26.300
Fluxo de propileno (libra/h)	248	227	N/A	264	280	298	377
Fluxo de purga de etileno (libra/h)	500	500	1.031	793	845	298	377
Conc. de propileno de reciclagem (% em peso)	1	0	N/A	1	1	1	1
Fluxo de isobutano (libra/h)	N/A	N/A	82	N/A	N/A	N/A	N/A
Conc. de isobutano de reciclagem (% em peso)	N/A	N/A	1	N/A	N/A	N/A	N/A
BW** Pressão de tambor de Sistema 1 (psig)	140	140	140	220	220	220	120
BW** T de tambor de Sistema 1 (°C)	180	180	180	195	195	195	174
BW** Pressão de tambor de Sistema 2 (psig)	140	140	140	220	220	220	120
BW** T de tambor de Sistema 2 (°C)	180	180	180	195	195	195	174
BW** Pressão de tambor de Sistema 3 (psig)	270	270	270	250	250	250	240
BW** T de tambor de Sistema 3 (°C)	210	210	210	205	205	205	200

\*A média das temperaturas máximas. \*\*BW= "água em ebulação".

Tabela 7: Índice de fusão ( $I_2$ ), densidade, resistência de fundido (MS), e dados de DMS a  $190^\circ\text{C}$  dos Exemplos.

	$I_2$	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	MS (cN)	Visc. 0,1 rad/s	Visc. 1 rad/s	Visc. 10 rad/s	Visc. 100 rad/s	Razão de visc.*	Tg $\delta$ 0,1 rad/s
Ex.1	1,84	0,9194	9,0	8.971	4.681	1.676	470	19,09	3,14
Ex.2	1,65	0,9185	9,6	10.032	5.082	1.782	492	20,40	2,96
Ex.3	1,85	0,9216	8,5	9.031	4.666	1.666	467	19,35	3,10
Ex.4	1,75	0,9191	9,4	8.972	4.677	1.687	472	19,01	3,12
Ex.5	2,43	0,9188	7,2	6.737	3.841	1.477	434	15,53	3,95
Ex.6	2,56	0,9190	6,9	6.386	3.684	1.430	424	15,07	4,08

\*Razão de viscosidade= [Viscosidade 0,1 rad/s]/[Viscosidade 100 rad/s], a  $190^\circ\text{C}$ .

Nota: Visc.= Viscosidade.

Tabela 8: Índice de fusão ( $I_2$ ), densidade, resistência de fundido (MS), e dados de DMS a 190°C dos Exemplos Comparativos.

	$I_2$	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	MS (cN)	Visc. 0,1 rad/s	Visc. 1 rad/s	Visc. 10 rad/s	Visc. 100 rad/s	Razão de visc. <sup>a</sup>	Tg δ 0,1 rad/s
CE 1	2,54	0,9232	4,9	5.414	3.542	1.501	466	11,61	6,04
CE 2	1,87	0,9205	6,9	7.837	4.532	1.754	515	15,22	4,18
CE 3	1,90	0,9230	7,7	8.130	4.515	1.714	498	16,33	3,66
CE 4	1,58	0,9223	8,5	9.932	5.172	1.849	517	19,20	3,14
CE 5	0,67	0,9206	12,0	20.171	8.377	2.531	626	32,23	1,94
CE 6	0,64	0,9205	12,1	20.309	8.480	2.566	635	31,96	1,97
CE 7	0,68	0,9212	11,9	20.412	8.724	2.685	672	30,39	2,07
CE 8	0,58	0,9211	14,4	22.233	8.966	2.649	641	34,70	1,86
CE 9	0,52	0,9220	13,3	23.176	9.517	2.825	685	33,83	1,91
CE 10	0,72	0,9232	14,0	18.892	8.156	2.566	658	28,72	2,11
CE 11	0,84	0,9273	13,9	15.685	7.404	2.488	665	23,59	2,47
CE 12	0,94	0,9233	13,5	13.138	6.507	2.247	606	21,69	2,82
CE 13	0,61	0,9269	13,4	19.139	8.505	2.737	698	27,43	2,20
CE 14	0,89	0,9240	13,1	15.792	7.352	2.427	633	24,95	2,48
CE 15 <sup>b</sup>	0,75	0,9240	9,6	14.059	8.445	3.240	877	16,03	4,62
CE 16 <sup>c</sup>	0,78	0,9232	11,9	13.341	7.646	2.897	791	16,87	3,98
CE 17 <sup>d</sup>	0,90	0,9311	7,3	12.864	7.324	2.768	773	16,65	3,98
CE 18	2,09	0,9248	6,3	6.786	4.147	1.675	507	13,37	4,78
CE 19	2,12	0,9178	16,5	6.250	3.236	1.244	384	16,29	2,95
CE 20	1,88	0,9204	7,2	7.631	4.423	1.730	509	15,00	4,17
CE 21	1,61	0,9223	6,9	8.759	5.078	1.961	577	15,18	4,09
CE 22 <sup>e</sup>	2,03	0,9238	6,8	6.558	4.183	1.752	543	12,09	5,56
CE 23	2,18	0,9204	6,5	7.113	4.177	1.616	475	14,97	4,21

<sup>a</sup>Razão de viscosidade= [Viscosidade 0,1 rad/s]/[Viscosidade 100 rad/s], a 190°C. Nota: Visc.= Viscosidade; <sup>b</sup>MARFLEX 5755 (Chevron Phillips Chemical Company LP); <sup>c</sup>WESTLAKE EF403 (Westlake Chemical); <sup>d</sup>LUPOLEN 3220F (Lyonell Basell); <sup>e</sup>LDPE LD105.3 ExxonMobil (ExxonMobil Chemical Company).

Tabela 9: Índice de fusão, propriedades relacionadas com GPC-TD, densidade, e CTA de Exemplos Comparativos.

	I <sub>2</sub>	cc-GPC M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	LSF	LSCDF normalizada	cc-GPC M <sub>n</sub> (g/mol)	cc-GPC M <sub>w</sub> (g/mol)	cc-GPC M <sub>z</sub> (g/mol)	gpcBR	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	CTA
CE 1	2,54	6,61	1,47	11,42	10.070	72.730	258.700	1,61	0,9232	Buteno
CE1 (wo AO) <sup>a</sup>	2,54	5,69	1,47	9,83	12.840	73.050	256.600	1,53	0,9232	Buteno
CE 2	1,87	6,67	1,66	7,50	12.150	80.990	298.200	1,86	0,9205	Propileno
CE 3	1,90	7,23	1,63	8,89	11.560	83.590	344.000	2,04	0,9230	MEK e propileno
CE 4	1,58	6,44	1,37	9,39	13.680	88.130	310.500	1,85	0,9223	Buteno
CE 5	0,67	8,72	0,91	6,39	12.090	105.390	387.000	1,68	0,9206	Propileno
CE 6	0,64	8,43	0,78	6,91	12.360	104.160	367.200	1,58	0,9205	Propileno
CE 7	0,68	6,94	1,04	4,49	13.760	95.460	331.100	1,58	0,9212	Propileno
CE 8	0,58	8,52	1,14	4,34	11.990	102.160	365.200	1,87	0,9211	Propileno
CE 9	0,52	7,69	1,32	3,04	12.640	97.240	366.000	1,78	0,9220	Propileno
CE 10	0,72	7,55	1,62	3,36	13.660	103.200	438.700	1,87	0,9232	MEK e propileno
CE 11	0,84	7,53	1,74	3,63	13.000	97.890	359.200	1,43	0,9273	MEK e propileno
CE 12	0,94	6,33	3,00	1,97	14.830	93.840	259.300	1,11	0,9233	Aldeído propiônico
CE 13	0,61	6,67	1,96	2,07	15.170	101.180	359.100	1,40	0,9269	MEK e propileno
CE 14	0,89	5,49	1,17	4,17	16.130	88.500	302.100	1,75	0,9240	Buteno
CE 15 <sup>b</sup>	0,75	3,64	2,53	1,07	20.750	75.630	165.100	0,76	0,9240	Desconhecido
CE 16 <sup>c</sup>	0,78	4,19	1,69	1,93	20.160	84.440	210.300	1,07	0,9232	Desconhecido
CE 17 <sup>d</sup>	0,90	5,09	1,59	2,88	13.620	69.280	223.400	0,88	0,9300	Nenhum
CE 18	2,09	5,57	1,50	7,73	13.450	74.850	273.600	1,57	0,9248	MEK e propileno
CE 19	2,12	11,34	1,41	17,12	15.910	180.480	736.800	3,52	0,9178	Isobutano
CE 20	1,78	12,24	2,07	10,55	20.290	248.260	815.900	5,77	0,9165	Nenhum
CE 21	1,88	5,44	1,42	7,24	15.260	82.940	288.100	1,68	0,9204	Propileno
CE 22	1,61	5,46	1,79	4,90	13.760	75.170	313.300	1,74	0,9223	Propileno
CE 23	1,92	7,01	1,57	8,60	11.770	82.500	321.600	2,08	0,9213	MEK e propileno
CE 24	2,03	4,83	2,37	4,14	17.360	83.770	220.900	1,19	0,9238	Desconhecido
CE 25	2,18	6,21	1,54	8,77	12.790	79.440	277.700	1,82	0,9204	Propileno

<sup>a</sup>Pico de antioxidante (AO) removido consistindo de 2.000 ppm de IRGANOX I-1010 por característica de retirada de pico descrita na seção de GPC de espalhamento de luz (LS).

<sup>b</sup>MARFLEX 5755 (Chevron Phillips Company LP); <sup>c</sup>WESTLAKE EF403 (Westlake Chemical); <sup>d</sup>LUPOLEN 3220F (Lyondell Basell); <sup>e</sup>LDPE LD105.3 de ExxonMobil.

**Tabela 10:** Índice de fusão, propriedades relacionadas com GPC-TD, densidade, e CTA de Exemplos.

Ex	$I_2$	cc-GPC $M_w/M_n$	LSF	LSF nor- mal.	cc-GPC $M_n$ (g/ mol)	cc-GPC $M_w$ (g/ mol)	cc-GPC $M_z$ (g/ mol)	gpc BR	Dens. (g/cm <sup>3</sup> )	CTA
1	1,84	8,21	1,11	13,7	11.220	92.140	334.700	2,07	0,9194	Propileno
2	1,65	7,63	1,16	10,9	11.890	90.720	317.600	2,04	0,9185	Propileno
3	1,85	7,92	1,31	11,2	11.450	90.710	338.400	2,14	0,9216	Isobutano
4	1,75	7,74	1,42	10,9	11.860	91.830	348.300	2,27	0,9191	Propileno
5	2,43	8,24	1,46	13,0	10.490	86.440	347.300	2,24	0,9188	Propileno
6	2,56	7,75	1,45	13,9	11.210	86.870	349.900	2,17	0,9190	Propileno

[000126] A Tabela 11 mostra os resultados de ramificação para os Exemplos, Exemplos Comparativos e LLDPE 1. O grupo amila ou C5 é único para LDPE. O LLDPE 1, usado nos experimentos de película, contém octeno, resultando em níveis elevados de C6+.

**Tabela 11:** Resultados de ramificação dados em ramificações por 1000C por NMR de <sup>13</sup>C de Exemplos, Exemplos Comparativos, e LLDPE 1 (discutido na seção Formulações).

Amostra	C1	C2	1,3-dietil	C2 em carbono quaternário	C4	C5 (amilia)	C6+
Exemplo 1	2,46	ND	4,26	1,43	6,73	2,02	3,4
Exemplo 2	2,39	ND	4,47	1,49	6,8	1,96	3,17
Exemplo 3	0,7	ND	3,92	1,52	6,79	2,15	3,55
Exemplo 4	2,3	ND	4,29	1,49	6,97	1,85	3,27
Exemplo 5	2,59	ND	4,22	1,43	6,78	1,89	3,19
Exemplo 6	2,52	ND	4,37	1,49	6,91	1,96	3,25
CE 1	ND	1,04	3,26	1,12	6,01	1,92	2,93
CE 2	3,54	ND	3,32	1,06	5,83	1,85	3,11
CE 23	4,19	ND	3,7	1,02	5,82	1,8	2,93
LLDPE 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	11,42

ND= não detectado.

#### Formulações

[000127] Preparam-se películas expandidas e se mediram propriedades físicas com oito LDPEs diferentes e um LLDPE. O LLDPE usado, LLDPE 1, tinha um índice de fusão (MI ou  $I_2$ ) igual a 1,0 g/10 min, densidade de 0,920 g/cm<sup>3</sup> e produzido por catálise Ziegler-Natta. As películas foram preparadas com

0% em peso, 20% em peso, 30% em peso, 70% em peso, e 100% em peso do respectivo LDPE, com base no peso do LDPE e LLDPE 1. Usaram-se os polímeros a base de etileno (LDPEs) seguintes em amostras de películas: Exemplos 1, 4-6, e Exemplos Comparativos 3, 20, e 21.

[000128] Cada formulação foi composta num misturador gravimétrico MAGUIRE. Em cada formulação, adicionou-se um auxiliar de processamento de polímero (PPA). Adicionou-se o PPA em "1,125% em peso de mistura-padrão", com base no peso total da formulação. A mistura-padrão de PPA (CKAC-19, obtidível de Ingenia Polymers) continha 8% em peso de DYNAMAR FX-5920A em transportador de polietileno.

[000129] Usou-se também LLDPE 1 como o LDPE nas películas preparadas em rendimento máximo. Todas as amostras foram preparadas com 80% em peso de DOWLEX 2045G e 20% em peso de LDPE. Os LDPEs usados na determinação de rendimento máximo de película foram os seguintes: Exemplos 1, 4-6, e Exemplos Comparativos 3, 6, e 22.

#### Produção de películas

[000130] Preparam-se películas expandidas de uma camada numa matriz de 8 polegadas com "Davis Standard Barrier II screw" de polietileno. Usou-se resfriamento externo por um anel de ar e resfriamento interno de bolha. A Tabela 12 mostra os parâmetros gerais de película expandida, usados para produzir cada película expandida. As temperaturas são as temperaturas mais próximas do funil de carga de pelotas (Tambor 1), e em ordem crescente, quando o polímero foi extrudado através da matriz (temperatura de fusão).

Tabela 12: Condições de fabricação de película expandida para películas

Parâmetro	Valor
Razão de explosão (BUR)	2,5
Produção (libra/h)	Taxa-padrão de 350
Espessura de película	2,0
Abertura de matriz (milipolegada)	70,40 (100% de somente LDPE)
Temperatura do ar (°F)	45
Perfil de temperatura (°F)	
Tambor 1	350
Tambor 2	425
Tambor 3	380
Tambor 4	325
Tambor 5	325
Temperatura de tela	430
Adaptador	430
Rotor	430
Matriz inferior	440
Matriz superior	440
Altura de linha de congelamento (FLH) (polegadas)	Taxa-padrão de 33-35

Produção de películas para determinação de taxa máxima de produção de película expandida

[000131] Preparam-se amostras de película numa taxa controlada e numa taxa máxima. A taxa controlada foi de 350 libra/h, que é igual à taxa de produção de 13,9 libra/h/polegada de circunferência de matriz. O diâmetro de matriz usado para experimentos de produção máxima foi uma matriz de 8 polegadas, de modo que para a taxa controlada, como um exemplo, a conversão entre "libra/h" e "libra/hora/polegada" de circunferência de matriz, é mostrada na Equação 16. Semelhantemente, tal equação pode ser usada para outras taxas, tal como a taxa máxima, substituindo a taxa máxima na Equação 16 para determinar a "libra/hora/polegada" de circunferência de matriz.

$$\text{Libra/hora/polegada de circunferência de matriz} = (350 \text{ libra/h}) / (8 * \pi) = 10 \quad (\text{Equação 16})$$

[000132] Determinou-se a taxa máxima para uma dada amostra

aumentando a taxa de produção até o ponto onde a estabilidade de bolha fosse o fator limitante. Manteve-se o perfil de extrusora para ambas as amostras (taxa-padrão e taxa máxima), entretanto, a temperatura de fusão foi maior para as amostras de taxa máxima, devido ao aumento de taxa de cisalhamento com velocidade de motor maior (rpm, revoluções por minuto). A estabilidade máxima de bolha foi determinada considerando a bolha no ponto onde ela não permaneceria assentada no anel de ar, e depois se coletou uma amostra. Ajustou-se o resfriamento da bolha ajustando o anel de ar e mantendo a bolha. Isto foi considerado como a taxa máxima de produção mantendo ainda a estabilidade de bolha.

#### Propriedades de película

[000133] As Tabelas 13-15 mostram os resultados de película para as películas produzidas na taxa-padrão de 350 libra/h em 20%, 30%, e 70% de LDPE. Das Tabelas 13-15, tanto a opacidade interna como a opacidade total são baixas, o brilho é elevado, e a tensão de contração em MD e em CD são elevadas para os Exemplos quando comprados com os Exemplos Comparativos. A Tabela 13 mostra que para uma "mistura de 20% de LDPE", a opacidade total e a opacidade interna são baixas, a perfuração é elevada, e a tensão de contração em MD é elevada para a média das Formulações Inventivas (cada uma contendo um polímero inventivo), quando se compara com as Formulações Comparativas (cada uma contendo um polímero comparativo). A Tabela 14 mostra que para uma "mistura de 30% de LDPE" o dardo A e tensão de contração em MD são ambos elevados para a média das Formulações Inventivas quando se compara com as Formulações Comparativas. A Tabela 15 mostra que para uma "mistura de 70% de LDPE", a opacidade interna,

perfuração, e tensão de contração em MD são todas elevadas para a média das Formulações Inventivas quando se compara com as Formulações Comparativas. No geral, os Exemplos Inventivos mostram desempenho melhorado de opacidade menor, tenacidade maior (perfuração, dardo) e maior tensão de contração quando se compara com os Exemplos Comparativos.

[000134] As Tabelas 16 e 17 descrevem os dados de taxa máxima, e as propriedades de película destas amostras. A Tabela 16 mostra que os Exemplos têm elevadas taxas máximas de produção, e que estas taxas de produção são semelhantes à de um LDPE de índice de fusão muito menor (Exemplo Comparativo 6 - Formulação 23). A Tabela 16 mostra que para uma "mistura de 20% de LDPE", o desempenho de produção máxima do Exemplo Inventivo 4 (Formulação 25), em "índice de fusão de 1,75" é surpreendentemente semelhante ao de um LDPE de índice de fusão muito menor (índice de fusão 0,64 - Exemplo Comparativo 6). A Amostra Inventiva 4 também tem melhor opacidade, brilho, e ruptura em MD. A Tabela 17 mostra para uma "mistura de 20% de LDPE" em produção máxima, que a opacidade é baixa e o brilho é elevado para Formulações Inventivas (cada uma contendo um polímero inventivo) quando se compara com as Formulações Comparativas (cada uma contendo um polímero comparativo). No geral, as Formulações Inventivas tem desempenho melhorado de opacidade menor, tenacidade maior (perfuração, dardo), maior tensão de contração, e maior produção máxima no limite de estabilidade de bolha, em índice de fusão semelhante, quando de compara com Formulações Comparativas.

Tabela 13: Propriedades de película de Formulações #1-7 de 80% de LLDPE 1/20% de LDPE – preparadas em 2 milipolegadas em taxa-padrão de 350 libra/h (matriz de 8") .

Formulação	1	2	3	4	5	6	7
Componente 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1
% em peso de Componente 1	80	80	80	80	80	80	80
Componente 2	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6	Exemplo 1	CE 20	CE 3	CE 21
% em peso de Componente 2	20	20	20	20	20	20	20
Opacidade (%)	7,5	7,2	7,2	7,1	8,2	7,4	9,0
Opacidade interna (5)	3,5	3,7	3,7	3,3	4,7	4,0	5,1
Brilho de 45° (%)	71,1	73,3	73,2	72,0	71,8	72,8	70,3
Claridade (%)	98,9	99,1	99,0	99,0	99,0	99,2	99,2
Ruptura em MD (g)	358	475	409	403	420	469	490
Ruptura em CD (g)	1.750	1.600	1.714	1.446	1.427	1.611	1.597
Dardo A (g)	256	238	244	253	253	250	301
Perfuração (pé-libra/polegada <sup>3</sup> )	218	211	192	233	198	163	177
Módulo de elasticidade de 2% em MD (psi)	28.815	28.894	29.499	28.785	29.070	29.805	29.834
Módulo de elasticidade de 2% em CD (psi)	32.275	33.024	32.086	31.837	32.047	34.013	32.649
Tensão de contração em MD (psi)	12,38	10,84	9,60	9,09	8,75	9,48	8,26
Tensão de contração em CD (psi)	0,39	0,38	0,45	0,53	0,61	0,53	0,67
I <sub>2</sub>	0,91	0,96	0,96	0,94	0,92	0,94	0,93
I <sub>10</sub>	7,71	8,16	8,19	8,06	7,88	7,90	7,67
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	8,52	8,50	8,52	8,59	8,58	8,43	8,26
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,9213	0,9211	0,9211	0,9212	0,9219	0,9219	0,9215
Espessura (milipolegadas)	1,94	1,93	1,99	1,95	2,00	1,98	2,00

Tabela 14: Propriedades de película de Formulações #8-14 de 70% de LLDPE 1/30% de LDPE – preparadas em 2 milipolegadas em taxa-padrão de 350 libra/h (matriz de 8") .

Formulação	8	9	10	11	12	13	14
Componente 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1
% em peso de Componente 1	70	70	70	70	70	70	70
Componente 2	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6	Exemplo 1	CE 20	CE 3	CE 21
% em peso de Componente 2	30	30	30	30	30	30	30
Opacidade (%)	6,5	6,6	6,3	6,9	7,0	6,3	7,2
Opacidade interna (5)	2,9	3,5	3,3	3,8	3,8	3,1	4,1
Brilho de 45° (%)	74,4	75,7	77,0	74,7	75,1	76,0	75,6
Claridade (%)	98,4	98,8	98,7	98,9	98,6	98,8	99,0
Ruptura em MD (g)	294	288	264	347	294	359	319
Ruptura em CD (g)	1.519	1.386	1.460	1.490	1.513	1.521	1.416
Dardo A (g)	229	196	217	235	205	199	184
Perfuração (pé-libra/polegada <sup>3</sup> )	184	171	174	169	173	143	181
Módulo de elasticidade de 2% em MD (psi)	28.556	28.189	28.344	28.698	29.252	29.628	30.099
Módulo de elasticidade de 2% em CD (psi)	31.367	31.490	30.414	31.420	31.901	33.154	32.563
Tensão de contração em MD (psi)	10,98	9,63	15,40	9,52	11,66	9,40	9,87
Tensão de contração em CD (psi)	0,54	0,47	0,54	0,54	0,64	0,33	0,46
I <sub>2</sub>	0,89	0,98	0,91	0,94	0,95	0,95	0,93
I <sub>10</sub>	8,03	8,66	8,65	8,23	8,55	8,47	8,26
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	9,02	8,85	9,53	8,79	8,97	8,94	8,92
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,9208	0,9205	0,9207	0,9205	0,9217	0,9221	0,9210
Espessura (milipolegadas)	1,96	1,93	2,02	1,99	2,00	1,94	2,00

**Tabela 15:** Propriedades de película de Formulações #8-14 de 30% de LLDPE 1/70% de LDPE e 100% de LLDPE 1 - preparadas em 2 milipolegadas em taxa-padrão de 350 libra/h (matriz de 8") .

Formulação	15	16	17	18	19	20	21	22
Componente 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1
% em peso de Componente 1	30	30	30	30	30	30	30	100
Componente 2	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6	Exemplo 1	CE 20	CE 3	CE 21	NA
% em peso de Componente 2	70	70	70	70	70	70	70	0
Opacidade (%)	7,9	7,0	7,4	7,8	7,0	7,6	8,2	13,5
Opacidade interna (5)	2,2	2,6	2,8	2,4	2,9	3,2	3,7	4,7
Brilho de 45° (%)	65,1	70,5	70,2	66,2	71,8	67,2	69,7	51,1
Claridade (%)	92,4	94,7	94,0	93,3	95,9	94,5	96,3	98,5
Ruptura em MD (g)	307	306	306	261	278	275	282	887
Ruptura em CD (g)	567	912	626	642	792	679	895	1.152
Dardo A (g)	124	118	100	112	112	106	115	412
Perfuração (pé-libra/polegada <sup>3</sup> )	84	86	79	95	82	81	81	231
Módulo de elasticidade de 2% em MD (psi)	27.023	27.216	26.739	27.539	28.120	30.292	30.168	28.426
Módulo de elasticidade de 2% em CD (psi)	30.989	30.471	29.463	31.241	31.734	34.271	33.875	31.469
Tensão de contração em MD (psi)	24,61	20,78	17,21	19,89	17,38	18,24	16,63	3,64
Tensão de contração em CD (psi)	0,36	0,21	0,49	0,49	0,60	0,37	0,40	0,46
I <sub>2</sub>	1,05	1,19	1,33	1,06	1,12	1,16	1,06	1,03
I <sub>10</sub>	12,25	14,03	15,17	12,80	14,07	13,43	12,02	8,13
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	11,71	11,77	11,44	12,12	12,62	11,59	11,35	7,93
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,9204	0,9205	0,9204	0,9206	0,9219	0,9232	0,9227	0,9205
Espessura (milipolegadas)	2,02	1,99	2,00	2,00	1,92	2,02	1,99	1,86

Tabela 16: Produção em taxa máxima em limite de estabilidade de bolha de Formulações 23-30.

Formulação	Componente 1	% em peso de Componente 1	Componente 2	% em peso de Componente 2	I <sub>2</sub> de Componente 1	Produção em taxa máxima (libra/h)	Produção em taxa máxima (libra/h/polegada)
23	LLDPE 1	80	CE 6	20	0,64	473	18,8
24	LLDPE 1	80	CE 3	20	1,90	469	18,7
25	LLDPE 1	80	Exemplo 4	20	1,75	462	18,4
26	LLDPE 1	80	Exemplo 1	20	1,84	445	17,7
27	LLDPE 1	80	Exemplo 6	20	2,56	442	17,6
28	LLDPE 1	80	Exemplo 5	20	2,43	425	16,9
29	LLDPE 1	80	CE 22	20	2,03	420	16,7
30	LLDPE 1	100	NA	0	NA	351	13,9

Tabela 17: Propriedades de película de amostras preparadas em produção em taxa máxima em limite de estabilidade de bolha de Formulações 23-30.

Formulação	23	24	25	26	27	28	29	30
Componente 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1	LLDPE 1
% em peso de Componente 1	80	80	80	80	80	80	80	100
Componente 2	CE 6	CE 3	Exemplo 4	Exemplo 1	Exemplo 6	Exemplo 5	CE 22	NA
% em peso de Componente 2	20	20	20	20	20	20	20	NA
Opacidade (%)	9,22	8,35	8,52	8,65	8,10	8,93	9,77	20,14
Opacidade interna (5)	4,06	4,20	4,24	3,99	4,33	5,02	4,81	5,82
Brilho de 45° (%)	6,304	70,36	68,10	68,80	71,88	70,48	66,18	38,82
Ruptura em MD (g)	403	446	445	447	391	418	476	882
Ruptura em CD (g)	1.729	1.697	1.597	1.661	1.392	1.422	1.443	1.279
Dardo A (g)	211	211	214	196	178	217	262	382
Perfuração (pé-libra/polegada <sup>3</sup> )	199	214	186	199	194	187	146	261
Módulo de elasticidade de 2% em MD (psi)	30.951	32.300	29.689	30.500	30.961	30.167	32.058	30.598
Módulo de elasticidade de 2% em CD (psi)	36.476	35.787	33.330	33.004	34.091	33.928	37.107	36.306
Espessura (milipolegadas)	1,92	1,99	2,08	2,09	1,96	1,92	1,99	2,98

REIVINDICAÇÕES

1. Polímero a base de etileno, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes propriedades: (A) MWD<sub>conv</sub> de 7 a 10; (B) "LSF normalizado" maior ou igual a 9,5, como determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC); e sendo que o polímero a base de etileno tem uma razão de reologia (V0.1/V100), a 190°C, de 10 a 25, como determinado por espectroscopia dinâmico-mecânica (DMS); e (C) um índice de fusão maior ou igual a 1,0 g/10 min, de acordo com ASTM D 1238-10, Condição 190°C/2,16 kg.
2. Polímero a base de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser formado num processo de polimerização em alta pressão (P maior que 100 MPa).
3. Polímero a base de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser um polietileno de baixa densidade (LDPE).
4. Polímero a base de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter  $\geq 0,1$  ramificação amila por 1000 átomos de carbono, como determinado por gpcBR em GPC de triplo detector (GPC-3D).
5. Polímero a base de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter uma densidade de 0,90 a 0,95 g/cm<sup>3</sup>, de acordo com ASTM D 4703-10.
6. Polímero a base de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter uma resistência de fundido de 5 a 15 cN, quando executada em um RHEOTENS 71.97 de Göettfert, fixado a um reômetro capilar RHEOTESTER 2000, equipado com um ângulo de entrada plana (180°) de comprimento de 30 mm, diâmetro de 2 mm, e uma razão de aspecto de 15.
7. Composição, caracterizada pelo fato de compreender o

polímero a base de etileno, conforme definido na reivindicação 1.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de compreender ainda um interpolímero de etileno/α-olefina ramificado heterogeneamente.

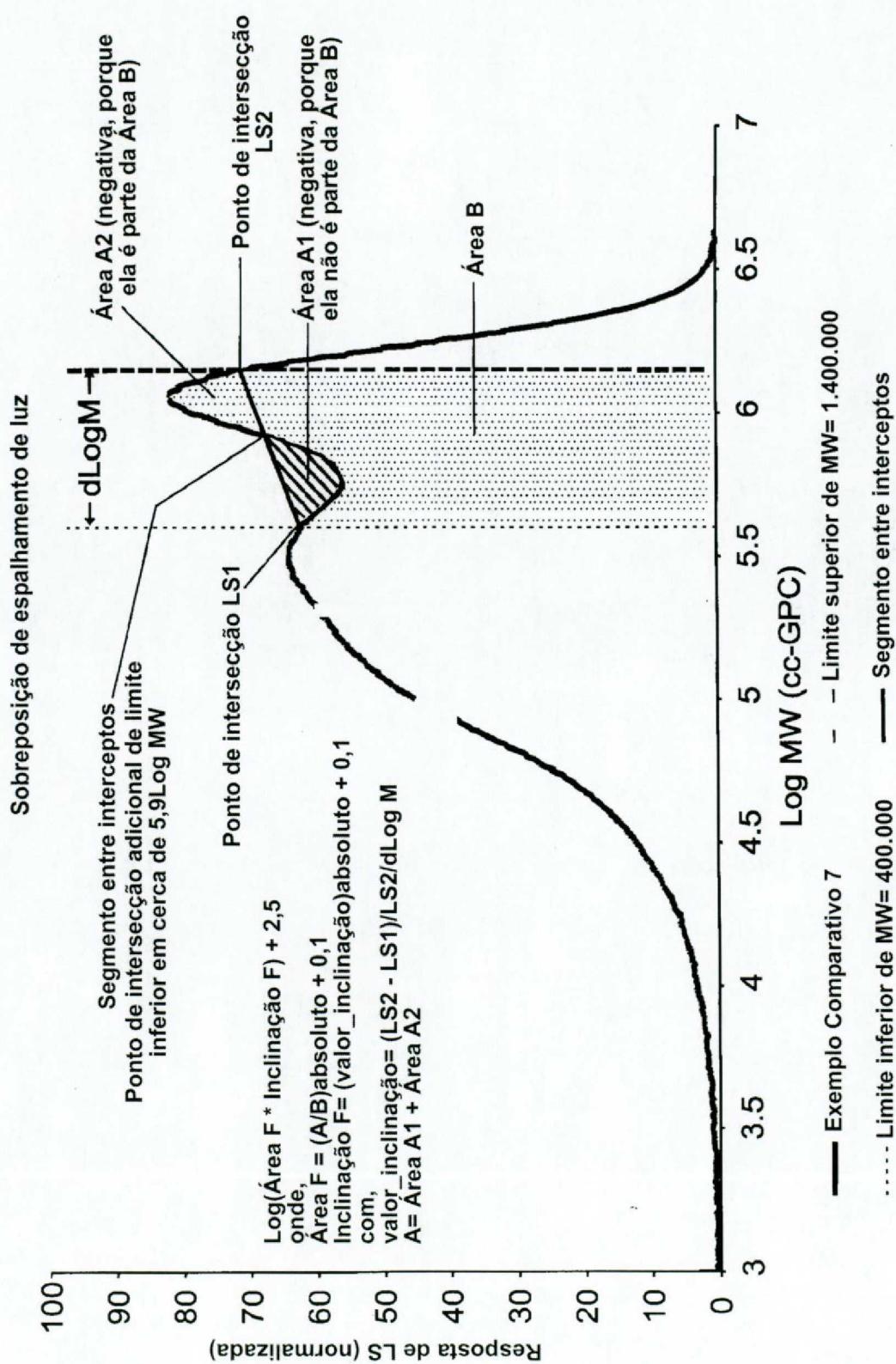
9. Composição, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de o polímero a base de etileno estar presente numa quantidade maior ou igual a 10 por cento em peso, com base no peso da composição.

10. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um componente formado pela composição conforme definida na reivindicação 7.

11. Artigo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de ser uma película.

12. Artigo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de a película ter uma opacidade menor que 8% e uma tensão de contração na MD maior que 9 psi, como determinados por ASTM D 882-10 (direção de máquina).

13. Artigo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de a película ter uma perfuração maior que 180 pé-libra/polegada<sup>3</sup>, como determinado em um INSTRON Modelo 4201 com o software SINTEC TESTWORKS versão 3.10.

**FIG.1**

## Sobreposição de espalhamento de luz

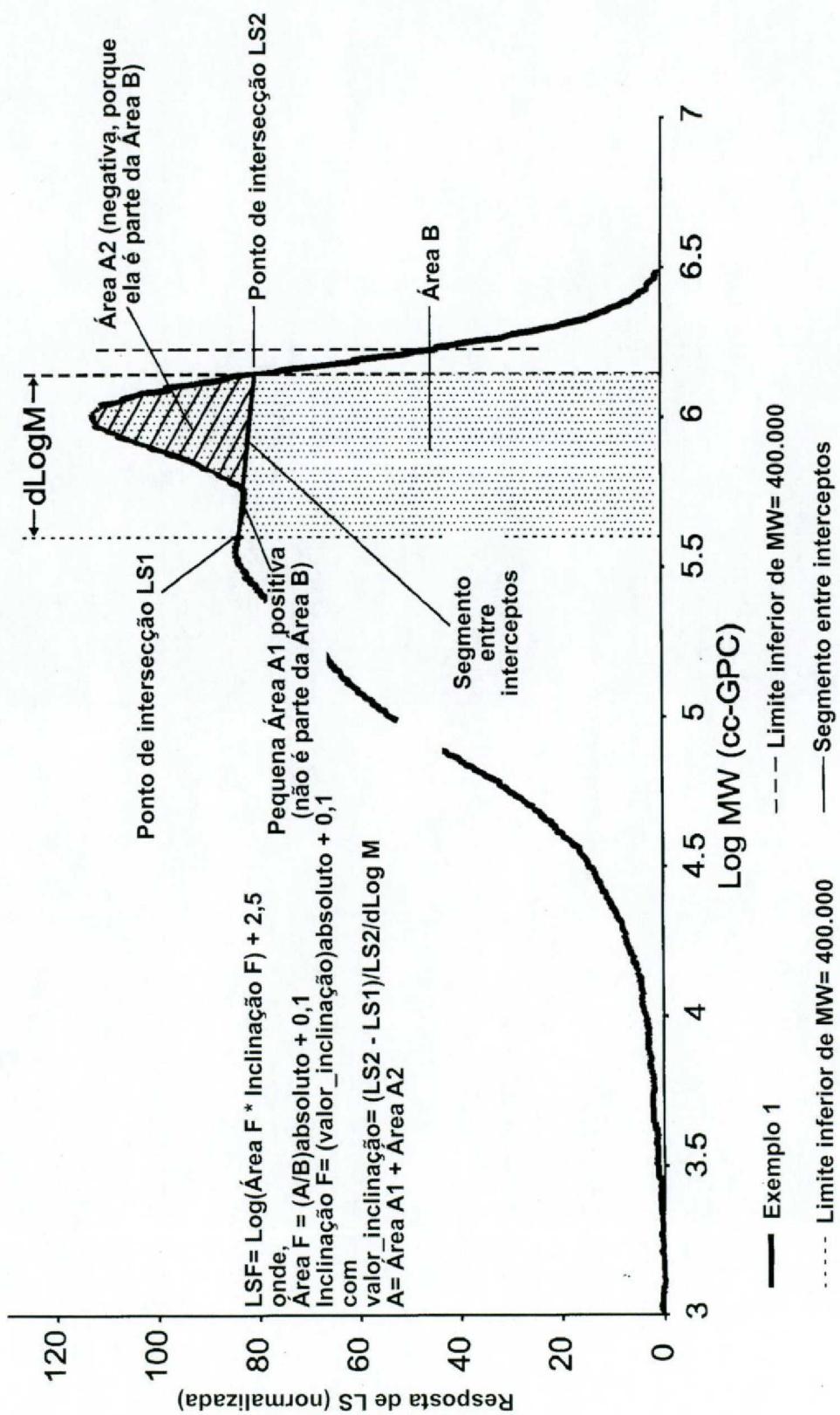
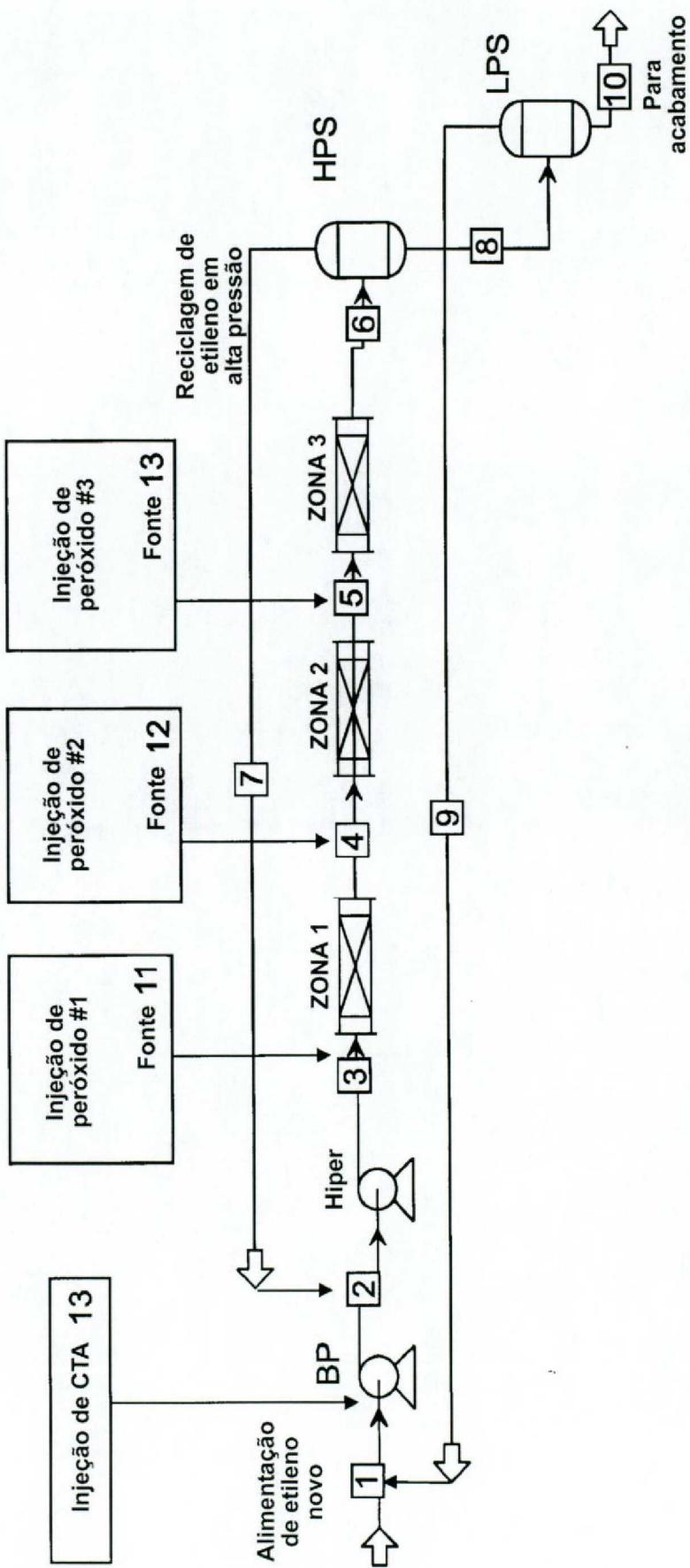


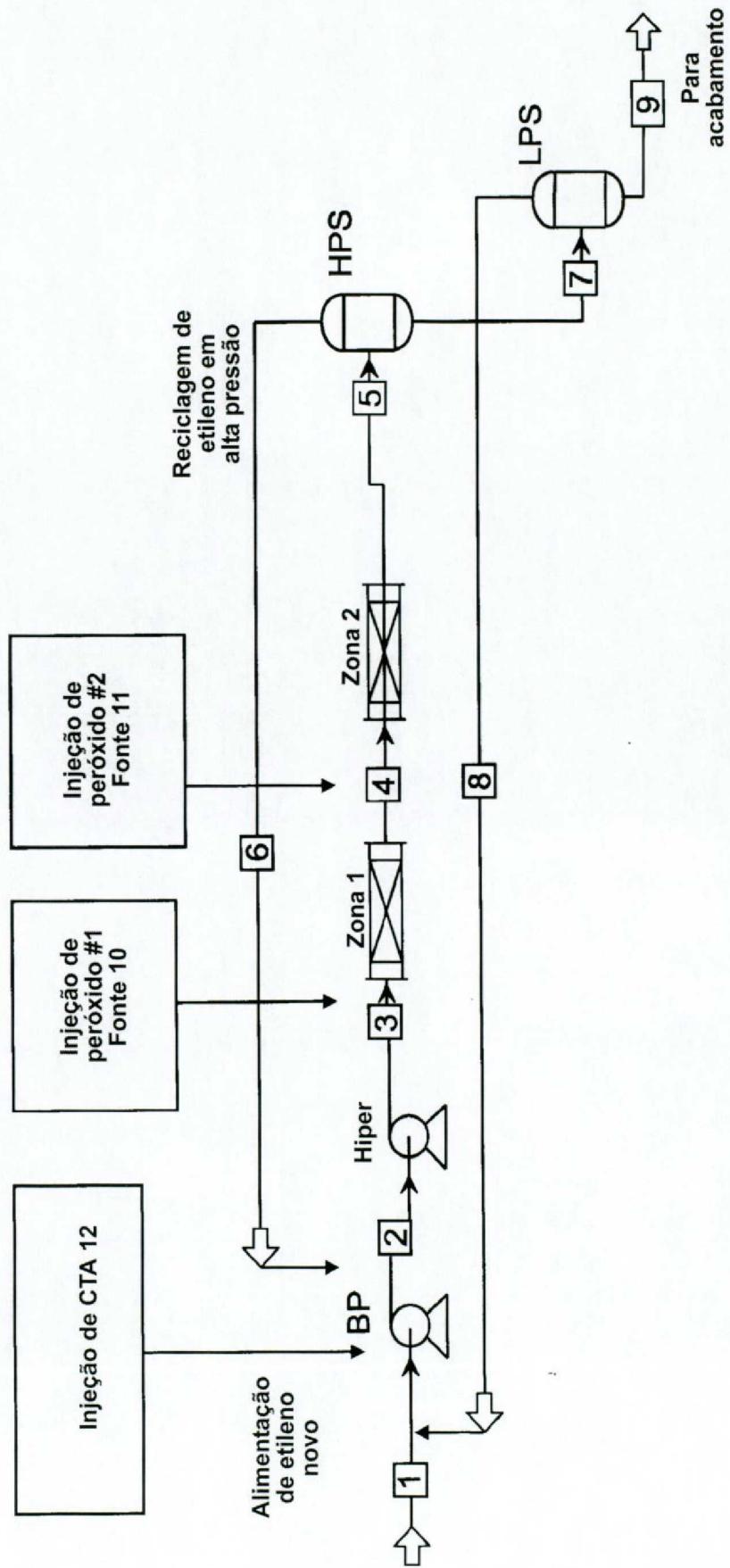
FIG.2

**3/6**



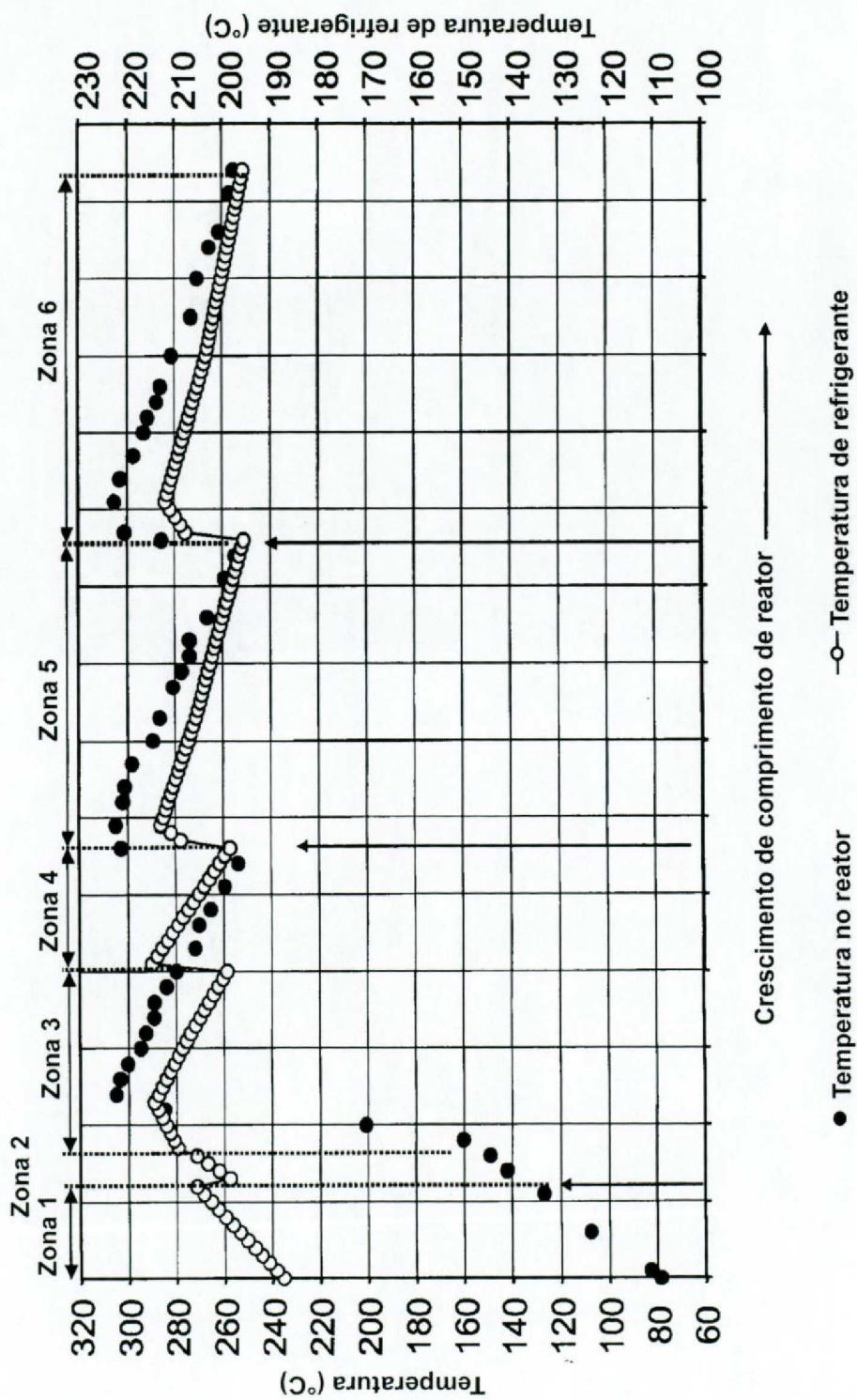
**FIG.3**

**4/6**

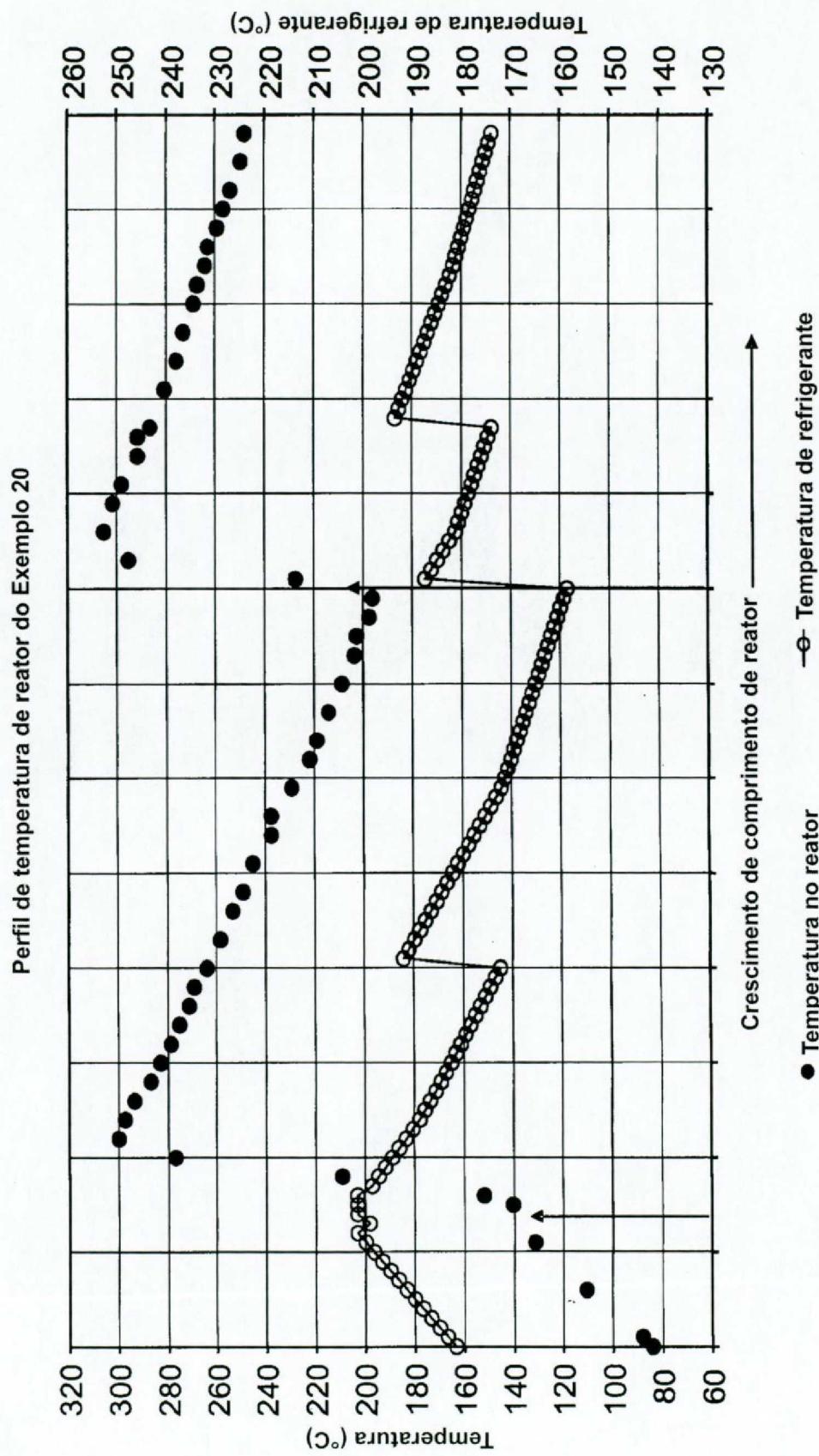


**FIG.4**

Perfil de temperatura de reator do Exemplo 2

**FIG.5**

**6/6**



**FIG.6**