



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112019005809-5 B1

(22) Data do Depósito: 21/08/2017

(45) Data de Concessão: 28/02/2023

(54) Título: RESINA PARA USO COMO CAMADA DE LIGAÇÃO EM UMA ESTRUTURA MULTICAMADA, PELETE, ESTRUTURA MULTICAMADA E ARTIGO

(51) Int.Cl.: B32B 7/12; B32B 27/08; B32B 27/30; B32B 27/34; C08L 23/04; (...).

(30) Prioridade Unionista: 30/09/2016 US 62/402,303.

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

(72) Inventor(es): YONG ZHENG; SUZANNE M. GUERRA; SYDNEY E. HANSEN; BRIAN W. WALTHER.

(86) Pedido PCT: PCT US2017047781 de 21/08/2017

(87) Publicação PCT: WO 2018/063578 de 05/04/2018

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/03/2019

(57) Resumo: A presente revelação fornece resinas que podem ser usadas como uma camada de ligação em uma estrutura multicamada e em estruturas multicamada que compreendem uma ou mais camadas de ligação formadas a partir de tais resinas. Em um aspecto, uma resina para uso como camada de ligação em uma estrutura multicamada compreende uma primeira composição, em que a primeira composição compreende pelo menos um polímero à base de etileno e em que a primeira composição compreende um valor de MWCDI superior a 0,9 e uma razão de índice de fusão (I_{10}/I_2) que satisfaz a seguinte equação: $I_{10}/I_2 = 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$, em que a primeira composição compreende 1 a 99 por cento em peso da resina; e um polietileno enxertado com anidrido maleico que compreende um polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico, um polietileno de baixa densidade linear enxertado com anidrido maleico, um elastômero de polietileno enxertado com anidrido maleico ou uma combinação dos mesmos, em que o polietileno enxertado com anidrido maleico compreende de 1 a 99 por cento em peso da resina.

“RESINA PARA USO COMO CAMADA DE LIGAÇÃO EM UMA ESTRUTURA MULTICAMADA, PELETE, ESTRUTURA MULTICAMADA E ARTIGO”

CAMPO

[0001] A presente invenção refere-se geralmente a resinas que podem ser usadas como uma camada de ligação em um filme multicamada e a filmes multicamada que compreendem uma ou mais camadas de ligação formadas a partir de tais resinas.

INTRODUÇÃO

[0002] Filmes multicamada compreendendo diferentes camadas têm várias aplicações. Certos tipos de polímeros fornecem funções diferentes. Por exemplo, uma camada de poliamida ou uma camada de álcool etileno-vinílico pode ser usada para fornecer propriedades de barreira, enquanto uma camada de polietileno pode ser usada para fornecer resistência. Como outro exemplo, camadas de tereftalato de polietileno (PET) são por vezes incluídas em filmes multicamada, mas também são geralmente incompatíveis com polietileno. Devido à incompatibilidade entre alguns tipos de camadas, uma camada de ligação pode ser incluída para facilitar a adesão entre camadas formadas a partir de diferentes tipos de polímeros. Ao selecionar uma resina para uso como uma camada de ligação, os conversores de filme geralmente buscam dois atributos primários: (1) a capacidade da resina da camada de ligação de unir polímeros diferentes; e (2) força de adesão suficiente.

[0003] Embora tenham sido desenvolvidas várias formulações de camadas de ligação, permanece a necessidade de abordagens alternativas para camadas de ligação.

SUMÁRIO

[0004] Em algumas modalidades, a presente invenção fornece resinas para uso como camadas de ligação em estruturas multicamada. Em algumas modalidades, tais resinas fornecem uma combinação benéfica de adesão e tenacidade melhorada. Com a tenacidade melhorada proporcionada pelas camadas de ligação incorporando algumas modalidades de tais resinas, as resinas proporcionam a oportunidade de reduzir a espessura total de estruturas

multicamada e/ou camadas de calibre inferior formadas a partir de polímeros de engenharia (por exemplo, poliamida, PET, etc.), se utilizado na estrutura multicamada. Uma redução na quantidade de tais polímeros de engenharia, em algumas modalidades, pode, por exemplo, gerar economias de custo.

[0005] Em um aspecto, uma resina para uso como uma camada de ligação em uma estrutura multicamada compreende uma primeira composição, em que a primeira composição compreende pelo menos um polímero à base de etileno e em que a primeira composição compreende um valor de MWCDI maior que 0,9, e uma razão de índice de fusão (I_{10}/I_2) que satisfaz a seguinte equação: $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$, em que a primeira composição compreende 1 a 99 por cento em peso da resina, e um polietileno enxertado com anidrido maleico compreendendo um polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico, um polietileno linear de baixa densidade enxertado com anidrido maleico, um elastômero de polietileno enxertado com anidrido maleico ou uma combinação dos mesmos, em que o polietileno enxertado com anidrido maleico compreende 1 a 99 por cento em peso da resina. Em algumas modalidades, a resina compreende 80 a 95 por cento em peso da primeira composição e 5 a 20 por cento em peso do polietileno enxertado com anidrido maleico.

[0006] Algumas modalidades se referem a um pélete formado a partir de qualquer uma das resinas inventivas aqui divulgadas.

[0007] Em outro aspecto, uma estrutura multicamada é fornecida, sendo que a estrutura multicamada compreende pelo menos três camadas, cada camada tendo superfícies de faces opostas e dispostas na ordem A/B/C, em que a camada A compreende polietileno, Camada B compreende qualquer uma das resinas inventivas reveladas aqui, em que uma superfície de face superior da Camada B está em contato aderente com uma superfície de face inferior da Camada A, e a Camada C compreende poliamida, álcool etileno-vinílico, ou suas combinações, em que uma superfície de face superior da Camada C está em contato aderente com uma superfície de face inferior da Camada B. Algumas modalidades referem-se a um artigo, tal como uma embalagem, formado a partir de qualquer uma das estruturas multicamada inventivas aqui descritas.

[0008] Estas e outras modalidades são descritas com mais detalhes na Descrição Detalhada.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0009] A Figura 1 representa a plotagem de “SCB_f versus Área de Razão de IR5” para dez padrões de SCB.

[0010] A Figura 2 representa os vários perfis de GPC para a determinação da Razão de Altura de IR5 para uma composição de amostra.

[0011] A Figura 3 representa a plotagem de “SCB_f versus Log Mw_i molecular de Equivalente de Polietileno (GPC)” para uma composição de amostra.

[0012] A Figura 4 representa uma plotagem do “Comonômero em Mol Por Cento versus Log Mw_i de Equivalente de Polietileno (GPC)” para uma composição de amostra.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0013] Descobriu-se que as resinas inventivas podem ser utilizadas para formar camadas de ligação que proporcionam maior tenacidade e adesão desejável a estruturas multicamada. A resina, em algumas modalidades, compreende uma primeira composição compreendendo pelo menos um polímero à base de etileno e tendo um valor de MWCDI maior que 0,9, e uma razão de índice de fusão (I10/I2) que atende a seguinte equação: $I10/I2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I2)$ e inclui ainda um polietileno enxertado com anidrido maleico compreendendo um polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico, um polietileno linear de baixa densidade enxertado com anidrido maleico, um elastômero de polietileno enxertado com anidrido maleico. A primeira composição tem uma distribuição otimizada do comonômero e uma natureza de baixa LCB (ramificação de cadeia longa), que, em combinação com o polietileno enxertado com anidrido maleico, proporciona uma maior resistência quando utilizada como parte de uma resina de camada de ligação. As resinas inventivas podem ser úteis na formação das estruturas multicamada da invenção da presente invenção.

[0014] Em uma modalidade, uma resina para uso como uma camada de ligação em uma estrutura multicamada compreende uma primeira composição, em que a primeira composição compreende pelo menos um polímero à base de etileno e

em que a primeira composição compreende um valor de MWCDI maior que 0,9, e uma razão de índice de fusão (I_{10}/I_2) que satisfaz a seguinte equação: $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$, em que a primeira composição compreende 1 a 99 por cento em peso da resina, e um polietileno enxertado com anidrido maleico compreendendo um polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico, um polietileno linear de baixa densidade enxertado com anidrido maleico, um elastômero de polietileno enxertado com anidrido maleico ou uma combinação dos mesmos, em que o polietileno enxertado com anidrido maleico compreende 1 a 99 por cento em peso da resina. A primeira composição, em algumas modalidades, tem um valor de MWCDI menor ou igual a 10,0. Em algumas modalidades, a primeira composição tem um valor de ZSVR de 1,2 a 3,0. A primeira composição, em algumas modalidades, tem uma razão de índice de fusão I_{10}/I_2 menor ou igual a 9,2. Em algumas modalidades, a primeira composição tem um nível de insaturação de vinil superior a 10 vinis por 1.000.000 de carbonos totais.

[0015] As resinas inventivas podem compreender uma combinação de duas ou mais modalidades aqui descritas.

[0016] Em algumas modalidades, a resina compreende 80 a 95 por cento em peso da primeira composição e 5 a 20 por cento em peso do polietileno enxertado com anidrido maleico.

[0017] Em algumas modalidades, a resina compreende ainda um elastômero de poliolefina. Em algumas dessas modalidades, a resina compreende 1 a 50 por cento em peso do plastômero de poliolefina.

[0018] A resina, em algumas modalidades, compreende ainda um plastômero de poliolefina enxertado com anidrido maleico.

[0019] As resinas para uso como uma camada de ligação da presente invenção podem ser fornecidas como péletes em algumas modalidades. Em algumas modalidades, as resinas podem ser formadas por mistura em fusão dos componentes em linha em uma extrusora imediatamente antes da formação de filmes ou outras estruturas multicamada.

[0020] Algumas modalidades da presente invenção se referem a estruturas

multicamada, tais como filmes multicamada. Em algumas modalidades, uma estrutura multicamada compreendendo pelo menos três camadas, cada camada tendo superfícies de faces opostas e dispostas na ordem A/B/C, em que a Camada A compreende polietileno, Camada B compreende uma resina inventiva de acordo com qualquer uma das modalidades divulgadas neste documento, em que uma superfície de face superior da Camada B está em contato aderente com uma superfície de face inferior da Camada A e a Camada C compreende poliamida, álcool etileno vinílico, ou suas combinações, em que uma superfície de face superior da Camada C está em contato aderente com uma superfície de face inferior da camada B. A camada B é uma camada de ligação em tais modalidades. Em algumas modalidades, a camada B compreende pelo menos 2,5% da espessura total da estrutura multicamada. A camada B, em algumas modalidades, exibe um valor de impacto de dardo normalizado pelo menos duas vezes o valor de dardo normalizado da estrutura multicamada quando medido de acordo com ASTM D1709 (Método A). Em algumas modalidades, a Camada B apresenta um valor de resistência à perfuração normalizado superior ao valor de resistência à perfuração normalizado da estrutura multicamada quando medida de acordo com a ASTM D5748.

[0021] As estruturas multicamada da presente invenção compreendem uma combinação de duas ou mais modalidades como aqui descrito.

[0022] Os filmes multicamada da presente invenção compreendem uma combinação de duas ou mais modalidades, como aqui descrito.

[0023] Algumas modalidades da presente invenção se referem a artigos, tais como embalagens. Em algumas modalidades, esses artigos são formados a partir de qualquer uma das estruturas multicamada inventivas aqui divulgadas.

RESINA PARA CAMADA DE LIGAÇÃO - PRIMEIRA COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO POLÍMERO À BASE DE ETILENO

[0024] Como discutido acima, a resina de camada de ligação compreende uma primeira composição, compreendendo pelo menos um polímero à base de etileno, em que a primeira composição compreende um valor de MWCDI superior a 0,9 e uma razão de índice de fusão (I_{10}/I_2) que satisfaz a seguinte equação: $I_{10}/I_2 \geq$

$7,0 - 1,2 \times \log (I_2)$.

[0025] O polímero à base de etileno pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades, conforme descrito no presente documento.

[0026] Em uma modalidade, a primeira composição tem um valor de MWCDI menor ou igual a 10,0, adicionalmente, menor ou igual a 8,0, adicionalmente, menor ou igual a 6,0.

[0027] Em uma modalidade, a primeira composição tem um valor de MWCDI menor ou igual a 5,0, ainda menor ou igual a 4,0, ainda menor ou igual a 3,0.

[0028] Em uma modalidade, a primeira composição tem um valor de MWCDI maior ou igual a 1,0, adicionalmente, maior ou igual a 1,1, adicionalmente maior ou igual a 1,2.

[0029] Em uma modalidade, a primeira composição tem um valor de MWCDI maior ou igual a 1,3, adicionalmente, maior ou igual a 1,4, adicionalmente maior ou igual a 1,5.

[0030] Em uma modalidade, a primeira composição tem uma razão de índice de fusão I_{10}/I_2 maior ou igual a 7,0, adicionalmente, maior ou igual a 7,1, adicionalmente maior ou igual a 7,2, adicionalmente maior ou igual a 7,3.

[0031] Em uma modalidade, a primeira composição tem uma razão de índice de fusão I_{10}/I_2 menor ou igual a 9,2, adicionalmente, menor ou igual a 9,0, adicionalmente menor ou igual a 8,8, adicionalmente menor ou igual a 8,5.

[0032] Em uma modalidade, a primeira composição tem um valor de ZSVR de 1,2 a 3,0, adicionalmente de 1,2 a 2,5, adicionalmente de 1,2 a 2,0.

[0033] Em uma modalidade, a primeira composição tem um nível de insaturação de vinil maior do que 10 vinis por 1.000.000 de carbonos totais. Por exemplo, mais de 20 vinis por 1.000.000 de carbonos totais, ou mais de 50 vinis por 1.000.000 de carbonos totais, ou mais de 70 vinis por 1.000.000 de carbonos totais, ou mais de 100 vinis por 1.000.000 de carbonos totais.

[0034] Em uma modalidade, a primeira composição tem uma densidade na faixa de 0,910 a 0,940 g/cm³, por exemplo, de 0,910 a 0,930, ou de 0,910 a 0,925 g/cm³. Por exemplo, a densidade pode ser de um limite inferior de 0,910, 0,912 ou 0,914 g/cm³, até um limite superior de 0,925, 0,927 ou 0,930 g/cm³ (1 cm³ = 1 cc).

[0035] Em uma modalidade, a primeira composição tem um índice de fusão (I_2 ou I_2 ; a 190 °C/2,16 kg) de 0,1 a 50 g/10 minutos, por exemplo, de 0,1 a 30 g/10 minutos, ou de 0,1 a 20 g/10 minutos ou de 0,1 a 10 g/10 minutos. Por exemplo, o índice de fusão (I_2 ou I_2 ; a 190 °C/2,16 kg) pode ser de um limite inferior de 0,1, 0,2 ou 0,5 g/10 minutos, até um limite superior de 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 10, 15, 20, 25, 30, 40 ou 50 g/10 minutos.

[0036] Em uma modalidade, a primeira composição tem uma distribuição de peso molecular, expressa como a razão entre o peso molecular ponderal médio e o peso molecular numérico médio (M_w/M_n ; tal como determinado por GPC conv.) na faixa de 2,2 a 5,0. Por exemplo, a distribuição de peso molecular (M_w/M_n) pode ser de um limite inferior de 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 3,0, 3,2 ou 3,4 até um limite superior de 3,9, 4,0, 4,1, 4,2, 4,5 ou 5,0.

[0037] Em uma modalidade, a primeira composição tem um peso molecular numérico médio (M_n ; tal como determinado por GPC conv.) na faixa de 10.000 a 50.000 g/mol. Por exemplo, o peso molecular numérico médio pode ser de um limite inferior de 10.000, 20.000 ou 25.000 g/mol, até um limite superior de 35.000, 40.000, 45.000 ou 50.000 g/mol.

[0038] Em uma modalidade, a primeira composição tem um peso molecular ponderal médio (M_w ; tal como determinado por GPC conv.) na faixa de 70.000 a 200.000 g/mol. Por exemplo, o peso molecular numérico médio pode ser de um limite inferior de 70.000, 75.000 ou 78.000 g/mol, até um limite superior de 120.000, 140.000, 160.000, 180.000 ou 200.000 g/mol.

[0039] Em uma modalidade, a primeira composição tem uma razão de viscosidade de fusão, $\text{Eta}^*_{0,1}/\text{Eta}^*_{100}$, na faixa de 2,2 a 7,0. Por exemplo, o peso molecular numérico médio pode ser de um limite inferior de 2,2, 2,3, 2,4 ou 2,5 até um limite superior de 6,0, 6,2, 6,5 ou 7,0.

[0040] Em uma modalidade, o polímero à base de etileno é um interpolímero de etileno/ α -olefina e ainda um copolímero de etileno/ α -olefina.

[0041] Em uma modalidade, o primeiro polímero à base de etileno é um interpolímero de etileno/ α -olefina e ainda um copolímero de etileno/ α -olefina.

[0042] Em uma modalidade, a α -olefina tem menos que, ou igual a, 20 átomos de

carbono. Por exemplo, os comonômeros de α -olefina podem ter, de preferência, 3 a 10 átomos de carbono e, com mais preferência, 3 a 8 átomos de carbono. Os comonômeros de α -olefina exemplificativos incluem, porém sem limitação, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e 4-metil-1-penteno. O um ou mais comonômeros de α -olefina podem, por exemplo, ser selecionados do grupo que consiste em propileno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno; ou, alternativamente, do grupo consistindo em 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, e adicionalmente, 1-hexeno e 1-octeno.

[0043] Em uma modalidade, o polímero à base de etileno, ou o primeiro polímero à base de etileno, tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n ; tal como determinado por GPC conv.) na faixa de 1,5 a 4,0, por exemplo, de 1,5 a 3,5, ou de 2,0 a 3,0. Por exemplo, a distribuição de peso molecular (M_w/M_n) pode ser de um limite inferior de 1,5, 1,7, 2,0, 2,1, ou 2,2 até um limite superior de 2,5, 2,6, 2,8, 3,0, 3,5, ou 4,0.

[0044] Em uma modalidade, a composição compreende adicionalmente um segundo polímero à base de etileno. Em uma outra modalidade, o segundo polímero à base de etileno é um interpolímero de etileno/ α -olefina e ainda um copolímero de etileno/ α -olefina, ou um LDPE.

[0045] Em uma modalidade, a α -olefina tem menos que, ou igual a, 20 átomos de carbono. Por exemplo, os comonômeros de α -olefina podem ter, de preferência, 3 a 10 átomos de carbono e, com mais preferência, 3 a 8 átomos de carbono. Os comonômeros de α -olefina exemplificativos incluem, porém sem limitação, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e 4-metil-1-penteno. Os um ou mais comonômeros de α -olefina podem, por exemplo, ser selecionados do grupo que consiste em propileno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno; ou, alternativamente, do grupo consistindo em 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, e adicionalmente, 1-hexeno e 1-octeno.

[0046] Em uma modalidade, o segundo polímero à base de etileno é um interpolímero de etileno/ α -olefina heterogeneamente ramificado, e ainda um copolímero de etileno/ α -olefina heterogeneamente ramificado. Os interpolímeros e copolímeros de etileno/ α -olefina heterogeneamente ramificados são tipicamente

produzidos utilizando o sistema catalisador do tipo Ziegler/Natta e têm mais comonômeros distribuídos nas moléculas de peso molecular mais baixo do polímero.

[0047] Em uma modalidade, o segundo polímero à base de etileno tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) na faixa de 3,0 a 5,0, por exemplo, 3,2 a 4,6. Por exemplo, a distribuição de peso molecular (M_w/M_n) pode ser de um limite inferior de 3,2, 3,3, 3,5, 3,7 ou 3,9 até um limite superior de 4,6, 4,7, 4,8, 4,9, ou 5,0.

[0048] Em algumas modalidades, a primeira composição compreendendo pelo menos um polímero à base de etileno e tendo um valor de MWCDI superior a 0,9 e uma razão de índice de fusão (I_{10}/I_2) que satisfaz a seguinte equação: $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$ compreende 1 a 99 por cento em peso de resina, com base no peso da resina. A resina, em algumas modalidades, compreende 80 a 95 por cento em peso da primeira composição com base no peso da resina. Em algumas modalidades, a primeira composição compreende 85 a 93 por cento em peso da resina, com base no peso da resina.

POLIMERIZAÇÃO

[0049] No que se refere à polimerização da primeira composição (utilizada na resina da camada de ligação) compreendendo pelo menos um polímero à base de etileno com a primeira composição tendo um valor de MWCDI superior a 0,9 e uma razão de índice de fusão (I_{10}/I_2) que satisfaz a seguinte equação: $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$, processos de polimerização incluem, mas não estão limitados a, processos de polimerização em solução, usando um ou mais reatores convencionais, por exemplo, reatores de loop, reatores isotérmicos, reatores adiabáticos, reatores de tanque agitado, reatores de autoclave em paralelo, série e/ou quaisquer combinações dos mesmos. As composições poliméricas à base de etileno podem, por exemplo, ser produzidas através de processos de polimerização em fase de solução, utilizando um ou mais reatores de loop, reatores adiabáticos e suas combinações.

[0050] Em geral, o processo de polimerização em fase de solução ocorre em um ou mais reatores bem misturados, tais como um ou mais reatores de loop e/ou um

ou mais reatores adiabáticos a uma temperatura na faixa de 115 a 250 °C; por exemplo, de 135 a 200 °C, e a pressões na faixa de 2,06 a 6,89 MPa (300 a 1.000 psig), por exemplo, de 3,10 a 5,17 MPa (450 a 750 psig).

[0051] Em uma modalidade, a composição polimérica à base de etileno (por exemplo, a primeira composição compreendendo pelo menos um polímero à base de etileno com a primeira composição tendo um valor de MWCDI superior a 0,9, e uma razão de índice de fusão (I_{10}/I_2) que satisfaz a seguinte equação: $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$) pode ser produzida em dois reatores de loop em configuração em série, a temperatura do primeiro reator está na faixa de 115 a 200 °C, por exemplo, de 135 a 165 °C, e a temperatura do segundo reator está na faixa de 150 a 210 °C, por exemplo, de 185 a 200 °C. Em outra modalidade, a composição polimérica à base de etileno pode ser produzida em um único reator, a temperatura do reator está na faixa de 115 a 200 °C, por exemplo, de 130 a 190 °C. O tempo de residência em um processo de polimerização em fase de solução está tipicamente na faixa de 2 a 40 minutos, por exemplo, de 5 a 20 minutos. Etileno, solvente, um ou mais sistemas catalisadores, opcionalmente, um ou mais cocatalisadores, e opcionalmente um ou mais comonômeros, alimentam continuamente um ou mais reatores. Solventes exemplificativos incluem, mas não estão limitados a isoparafinas. Por exemplo, tais solventes estão comercialmente disponíveis sob o nome ISOPAR E da ExxonMobil Chemical. A mistura resultante da composição polimérica à base de etileno e solvente é então removida do reator ou reatores, e a composição polimérica à base de etileno é isolada. O solvente é tipicamente recuperado através de uma unidade de recuperação de solvente, isto é, permutadores de calor e recipientes separadores, e o solvente é então reciclado de volta para o sistema de polimerização.

[0052] Em uma modalidade, a composição polimérica à base de etileno pode ser produzida, através de um processo de polimerização em solução, em um sistema de reator duplo, por exemplo, um sistema de reator de loop duplo, em que etileno e opcionalmente uma ou mais α -olefinas são polimerizados na presença de um ou mais sistemas catalisadores, em um reator, para produzir um primeiro polímero à base de etileno, e etileno, e opcionalmente uma ou mais α -olefinas, são

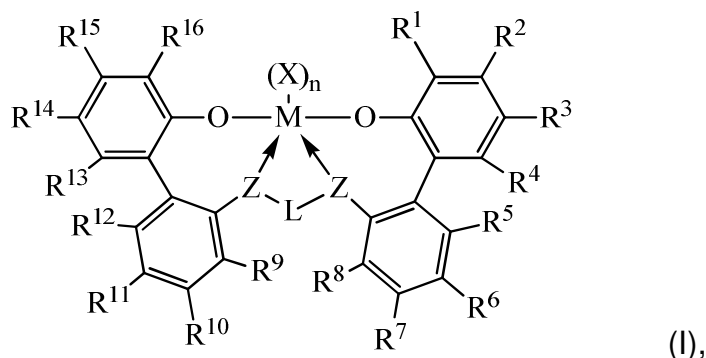
polimerizados na presença de um ou mais sistemas catalisadores, em um segundo reator, para produzir um segundo polímero à base de etileno. Além disso, um ou mais cocatalisadores podem estar presentes.

[0053] Em outra modalidade, o polímero à base de etileno pode ser produzido através de um processo de polimerização em solução em um sistema de reator único, por exemplo, um sistema de reator de loop único, em que etileno e opcionalmente uma ou mais α -olefinas são polimerizadas na presença de um ou mais sistemas catalisadores. Além disso, um ou mais cocatalisadores podem estar presentes.

[0054] O processo para formar uma composição compreendendo pelo menos dois polímeros à base de etileno pode compreender o seguinte:

[0055] polimerizar etileno, e opcionalmente pelo menos um comonômero, em solução, na presença de um sistema catalisador compreendendo um complexo de ligante de metal da Estrutura I, para formar um primeiro polímero à base de etileno; e

[0056] polimerizar etileno e, opcionalmente, pelo menos um comonômero, na presença de um sistema catalisador compreendendo um catalisador Ziegler/Natta, para formar um segundo polímero à base de etileno; e em que a Estrutura I é a seguinte:



em que:

M é titânio, zircônio ou háfnio, sendo que cada um está independentemente em um estado de oxidação formal de +2, +3 ou +4; e

n é um número inteiro de 0 a 3, e em que quando n é 0, X está ausente; e

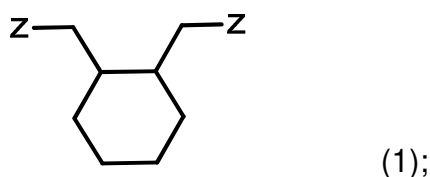
cada X, independentemente, é um ligante monodentado que é neutro,

monoaniônico ou dianiônico; ou dois Xs são unidos para formar um ligante bidentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; e

X e n são escolhidos de tal maneira que o complexo de ligante metálico de fórmula (I) seja neutro no geral; e

cada símbolo Z é independentemente, O, S, N(C₁-C₄₀)hidrocarbila ou P(C₁-C₄₀)hidrocarbila; e

em que o fragmento Z-L-Z é constituído pela fórmula (1):



R¹ a R¹⁶ são, cada um, independentemente, selecionados do grupo que consiste no seguinte: uma (C₁-C₄₀)hidrocarbila substituída ou não substituída, uma (C₁-C₄₀)hetero-hidrocarbila substituída ou não substituída, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, um átomo de halogênio, átomo de hidrogênio; e em que cada R^C, independentemente, é um grupo (C₁-C₃₀)hidrocarbila; R^P é uma (C₁-C₃₀)hidrocarbila; e R^N é uma (C₁-C₃₀)hidrocarbila; e

em que, opcionalmente, dois ou mais grupos R (de R¹ a R¹⁶) podem combinar-se conjuntamente em uma ou mais estruturas em anel, com tais estruturas de anel, cada uma independentemente, tendo de 3 a 50 átomos no anel, excluindo qualquer átomo de hidrogênio.

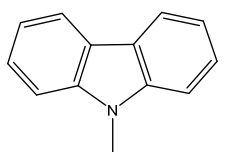
[0057] Em outra modalidade, o processo pode compreender polimerizar etileno e, opcionalmente, pelo menos uma α -olefina, em solução, na presença de um sistema catalisador compreendendo um complexo de ligante metálico da Estrutura I, para formar um primeiro polímero à base de etileno; e polimerizar etileno, e opcionalmente pelo menos uma α -olefina, na presença de um sistema catalisador compreendendo um catalisador Ziegler/Natta, para formar um segundo polímero à base de etileno. Em uma outra modalidade, cada α -olefina é independentemente uma C₁-C₈ α -olefina.

[0058] Em uma modalidade, opcionalmente, dois ou mais grupos R de R⁹ a R¹³, ou R⁴ a R⁸ podem combinar-se conjuntamente em uma ou mais estruturas em anel, com tais estruturas de anel, cada uma independentemente, tendo de 3 a 50 átomos no anel, excluindo qualquer átomo de hidrogênio.

[0059] Em uma modalidade, M é háfnio.

[0060] Em uma modalidade, R³ e R¹⁴ são, cada um, independentemente, uma alquila, e ainda um grupo C1-C3 alquila, e adicionalmente metila.

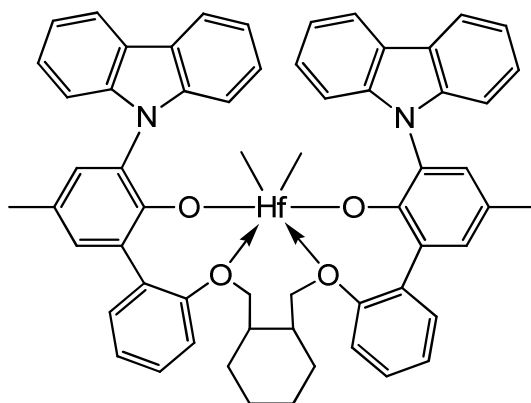
[0061] Em uma modalidade, R¹ e R¹⁶ são cada um como segue:



[0062] Em uma modalidade, cada um dentre arila, heteroarila, hidrocarbila, heterohidrocarbila, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, hidrocarbilenos, e grupos heterohidrocarbilenos, independentemente, é não substituído ou substituído por um ou mais substituintes R^S; e cada R^S independentemente é um átomo de halogênio, substituição de poliflúor, substituição de perflúor, (C₁-C₁₈)alquila não substituída, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, ou R₂NC(O)-, ou dois do R^S são unidos para formar um (C₁-C₁₈)alquilenos não substituído, em que cada R independentemente é uma (C₁-C₁₈)alquila não substituída.

[0063] Em uma modalidade, dois ou mais de R¹ a R¹⁶ não se combinam para formar uma ou mais estruturas em anel.

[0064] Em uma modalidade, o sistema catalisador adequado para produzir o primeiro interpolímero de etileno/α-olefina é um sistema catalisador que compreende dimetil de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metileno-1,2-ciclohexanediilháfnio (IV), representado pela Estrutura a seguir: IA:



(IA).

[0065] Os catalisadores Ziegler/Natta adequados para utilização na invenção são catalisadores típicos do tipo Ziegler suportados, que são particularmente úteis a altas temperaturas de polimerização do processo de solução. Exemplos de tais composições são aqueles derivados de compostos de organomagnésio, haletos de alquila ou haletos de alumínio ou cloreto de hidrogênio, e um composto de metal de transição. Exemplos de tais catalisadores são descritos nas Patentes nºs U.S. 4.612.300; 4.314.912; e 4.547.475; cujos ensinamentos estão aqui incorporados por referência.

[0066] Compostos de organomagnésio particularmente adequados incluem, por exemplo, diidrocarbilmagnésio solúvel em hidrocarboneto, como as dialquilas de magnésio e as diarilas de magnésio. Exemplos de dialquilas de magnésio adequadas incluem, em particular, n-butil-sec-butilmagnésio, diisopropilmagnésio, di-n-hexilmagnésio, isopropil-n-butil-magnésio, etil-n-hexil-magnésio, etil-n-butilmagnésio, di-n-octilmagnésio e outros, em que a alquila possui de 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos de diarilas de magnésio adequadas incluem difenilmagnésio, dibenzilmagnésio e ditolilmagnésio. Compostos de organomagnésio adequados incluem alcóxidos e arilóxidos de magnésio de alquila e arila e haletos de magnésio de arila e alquila, sendo os compostos de organomagnésio isentos de halogêneo mais desejáveis.

[0067] As fontes de haletos incluem haletos ativos não metálicos, haletos metálicos e cloreto de hidrogênio. Haletos não metálicos adequados são representados pela fórmula R'X em que R' é hidrogênio ou um radical orgânico monovalente ativo e X é um halogêneo. Haletos não metálicos particularmente

adequados incluem, por exemplo, haletos de hidrogênio e haletos orgânicos ativos, tal como haletos de t-alquila, haletos de alila, haletos de benzila e outros haletos de hidrocarbila ativos. Entende-se por haleto orgânico ativo um haleto de hidrocarbila que contém um halogênio lábil pelo menos tão ativo, isto é, tão facilmente perdido para outro composto, como o halogênio de cloreto de sec-butila, de preferência tão ativo quanto cloreto de t-butila. Além dos mono-haletos orgânicos, entende-se que di-haletos orgânicos, tri-haletos e outros poli-haletos que são ativos como aqui definido anteriormente também são adequadamente empregados. Exemplos de haletos não metálicos ativos preferenciais incluem cloreto de hidrogênio, brometo de hidrogênio, cloreto de t-butila, brometo de t-amila, cloreto de alila, cloreto de benzila, cloreto de crotila, cloreto de metilvinil carbinila, brometo de α -feniletila, cloreto de difenil metila e semelhantes. Os mais preferidos são cloreto de hidrogênio, cloreto de t-butila, cloreto de alila e cloreto de benzila.

[0068] Haletos metálicos adequados que podem ser aqui empregados incluem aqueles representados pela fórmula $MR_y-a X_a$, em que M é um metal dos Grupos IIB, IIIA ou IVA da Tabela Periódica de Elementos de Mendeleev, R é um radical orgânico monovalente, X é um halogênio, y tem um valor correspondente à valência de M e "a" tem um valor de 1 a y. Haletos metálicos preferenciais são haletos de alumínio da fórmula $AlR_{3-a} X_a$, em que cada R é independentemente hidrocarbila como alquila, X é um halogênio e a é um número de 1 a 3. Mais preferenciais são haletos de alquilalumínio, tal como sesquicloreto de etilalumínio, cloreto de dietilalumínio, dicloreto de etilalumínio e brometo de dietilalumínio, com dicloreto de etilalumínio sendo especialmente preferencial. Alternativamente, um haleto de metal, tal como tricloreto de alumínio ou uma combinação de tricloreto de alumínio com um haleto de alquil alumínio ou um composto de trialquil alumínio, pode ser empregado adequadamente.

[0069] Qualquer um dos compostos metálicos de transição Ziegler-Natta convencionais pode ser utilmente empregado, como o componente de metal de transição na preparação do componente de catalisador suportado. Tipicamente, o componente de metal de transição é um composto de um metal do Grupo IVB, VB

ou VIB. O componente de metal de transição é geralmente representado pelas fórmulas: $\text{TrX}'_{4-q}(\text{OR})_q$, $\text{TrX}'_{4-q}(\text{R}_2)_q$, VOX'_3 e $\text{VO}(\text{OR})_3$.

[0070] Tr é um metal do Grupo IVB, VB ou VIB, de preferência um metal do Grupo IVB ou VB, preferencialmente titânio, vanádio ou zircônio; q é 0 ou um número igual a ou menor que 4; X 'é um halogênio e R1 é um grupo alquila, grupo arila ou grupo cicloalquila possuindo de 1 a 20 átomos de carbono; e R2 é um grupo alquila, grupo arila, grupo aralquila, aralquilas substituídas e semelhantes.

[0071] A arila, aralquilas e aralquilas substituídas contêm 1 a 20 átomos de carbono, de preferência 1 a 10 átomos de carbono. Quando o composto de metal de transição contém um grupo hidrocarbila, R2, sendo um grupo alquila, cicloalquila, arila ou aralquila, o grupo hidrocarbila preferencialmente não contém um átomo de H na posição beta para a ligação de carbono metálico. Exemplos ilustrativos, mas não limitativos, de grupos aralquila são metila, neopentila, 2,2-dimetilbutila, 2,2-dimetil-hexila; grupos arila tais como benzila; grupos cicloalquila tais como 1-norbornila. Misturas destes compostos de metais de transição podem ser empregadas, se desejado.

[0072] Os exemplos ilustrativos dos compostos de metal de transição incluem TiCl_4 , TiBr_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{Br}_2$ e $\text{Ti}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ e $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_4$. Exemplos ilustrativos de compostos de vanádio incluem VCl_4 , VOCl_3 , $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ e $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Exemplos ilustrativos de compostos de zircônio incluem ZrCl_4 , $\text{ZrCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{ZrCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{ZrCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{ZrCl}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$, $\text{ZrCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, e $\text{ZrCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$.

[0073] Um suporte de óxido inorgânico pode ser usado na preparação do catalisador, e o suporte pode ser qualquer óxido particulado, ou óxido misturado que tenha sido térmica ou quimicamente desidratado, de tal modo que esteja substancialmente isento de umidade adsorvida. Consulte as patentes nºs U.S. 4.612.300; 4.314.912; e 4.547.475; cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência.

COMPONENTE COCATALISADOR

[0074] Os sistemas catalisadores descritos acima podem se tornar cataliticamente

ativos através do contato do mesmo ou combinação do mesmo com o cocatalisador de ativação, ou através do uso de uma técnica de ativação tal como aquelas que são conhecidas na técnica para uso com reações de polimerização de olefinas à base de metal. Cocatalisadores de ativação adequados para uso no presente documento incluem alquil-alumínios; alumoxanos poliméricos ou oligoméricos (também conhecidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros e compostos não formadores de íons, não poliméricos, não coordenados (incluindo o uso de tais compostos sob condições de oxidação). Uma técnica de ativação adequada é a eletrólise em massa. Combinações de um ou mais dos cocatalisadores e técnicas de ativação anteriores são também contempladas. O termo “alquil-alumínio” significa um di-hidreto de monoalquil-alumínio ou di-halogeneto de monoalquil-alumínio, um hidreto de dialquil-alumínio ou haleto de dialquil-alumínio ou um trialquil-alumínio. Os aluminoxanos e as suas preparações são conhecidas na técnica, por exemplo, na patente U.S. 6.103.657. Exemplos de alumoxanos poliméricos ou oligoméricos preferenciais são metilalumoxano, metilalumoxano modificado com tri-isobutilalumínio e isobutilalumoxano.

[0075] Os cocatalisadores de ativação ácida de Lewis são compostos metálicos do Grupo 13 que contêm de 1 a 3 substituintes de hidrocarbila conforme descrito no presente documento. Em algumas modalidades, os compostos metálicos do Grupo 13 exemplificativos são compostos de alumínio tri(hidrocarbila)-substituído ou tri(hidrocarbila)-boro. Em algumas outras modalidades, os compostos metálicos do Grupo 13 exemplificativos são compostos de alumínio tri(hidrocarbila)-substituído ou tri(hidrocarbila)-boro são compostos de tri((C₁-C₁₀)alquil)alumínio ou tri((C₆-C₁₈)aril)boro e derivados halogenados (incluindo per-halogenados) dos mesmos. Em algumas outras modalidades, compostos metálicos do Grupo 13 exemplificativos são tris(fenil substituído por flúor)boranos, em outras modalidades, tris(pentafluorofenil)borano. Em algumas modalidades, o cocatalisador de ativação é um borato de tris((C₁-C₂₀)hidrocarbila) (por exemplo, tritil tetrafluoroborato) ou um tri((C₁-C₂₀)hidrocarbila)amônio tetra((C₁-C₂₀)hidrocarbila)borano (por exemplo, bis(octadecil)metilamônio

tetrakis(pentafluorofenil)borano). Conforme usado no presente documento, o termo “amônio” significa um cátion de nitrogênio que é um $((C_1-C_{20})\text{hidrocarbil})_4N^+$, um $((C_1-C_{20})\text{hidrocarbil})_3N(H)^+$, um $((C_1-C_{20})\text{hidrocarbil})_2N(H)_2^+$, $(C_1-C_{20})\text{hidrocarbil}N(H)_3^+$ ou $N(H)_4^+$, em que cada $(C_1-C_{20})\text{hidrocarbila}$ pode ser igual ou diferente.

[0076] As combinações exemplificativas de cocatalisadores de ativação de ácido de Lewis neutro incluem misturas que compreendem uma combinação de um composto de tri $((C_1-C_4)\text{alquil})\text{alumínio}$ e um tri $((C_6-C_{18})\text{aril})\text{boro}$ halogenado, especialmente um tris(pentafluorofenil)borano. Outras modalidades são combinações de tais misturas de ácidos de Lewis neutros com um alumoxano polimérico ou oligomérico e combinações de um ácido de Lewis neutro único, especialmente tris(pentafluorofenil)borano com um alumoxano polimérico ou oligomérico. Razões de modalidades exemplificativas do número de moles de (complexo de ligante metálico): (tris(pentafluoro-fenilborano): (alumoxano) [por exemplo, (complexo de ligante metálico do Grupo 4):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano)] são de 1:1:1 a 1:10:30, outras modalidades exemplificativas são de 1:1:1,5 a 1:5:10.

[0077] Muitos cocatalisadores de ativação e técnicas de ativação foram previamente ensinados, no que diz respeito a diferentes complexos de ligantes metálicos, nas seguintes patentes U.S.: U.S. 5.064.802; U.S. 5.153.157; U.S. 5.296.433; U.S. 5.321.106; U.S. 5.350.723; U.S. 5.425.872; U.S. 5.625.087; U.S. 5.721.185; U.S. 5.783.512; U.S. 5.883.204; U.S. 5.919.983; U.S. 6.696.379; e U.S. 7.163.907. Exemplos de hidrocarbiloóxidos adequados são divulgados no documento U.S. 5.296.433. Exemplos de sais de ácido de Bronsted adequados para catalisadores de polimerização por adição são divulgados nos documentos U.S. 5.064.802; U.S. 5.919.983; U.S. 5.783.512. Exemplos de sais adequados de um agente oxidante catiônico e um ânion não coordenador compatível, como cocatalisadores de ativação para catalisadores de polimerização de adição, são divulgados em U.S. 5.321.106. Exemplos de sais de carbênio adequados como cocatalisadores de ativação para catalisadores de polimerização por adição são

divulgados em U.S. 5.350.723. Exemplos de sais de silício adequados como cocatalisadores de ativação para catalisadores de polimerização por adição são divulgados em U.S. 5.625.087. Exemplos de complexos adequados de álcoois, mercaptanos, silanóis e oximas com tris(pentafluorofenil)borano são divulgados em U.S. 5.296.433. Alguns desses catalisadores são também descritos em uma parte de U.S. 6.515.155 B1, começando na coluna 50, na linha 39, e passando pela coluna 56, na linha 55, estando apenas essa parte aqui incorporada por referência.

[0078] Em algumas modalidades, os sistemas catalisadores acima descritos podem ser ativados para formar uma composição catalisadora ativa por combinação com um ou mais cocatalisadores, tais como um cocatalisador formador de cátion, um ácido de Lewis forte ou uma combinação dos mesmos. Os cocatalisadores adequados para uso incluem aluminóxanos poliméricos ou oligoméricos, especialmente metil aluminóxano, bem como compostos de formação de íons, não coordenados, compatíveis e inertes. Exemplos de cocatalisadores adequados incluem, mas não se limitam a, aluminóxano de metila modificado (MMAO), bis(alquil de sebo hidrogenado)metila, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) amina, trietil alumínio (TEA) e quaisquer combinações dos mesmos.

[0079] Em algumas modalidades, um ou mais dos cocatalisadores de ativação anteriores são usados em combinação uns com os outros. Em uma modalidade, uma combinação de uma mistura de um tri((C₁-C₄)hidrocarbil)alumínio, tri((C₁-C₄)hidrocarbil)borano ou um borato de amônio com um composto de aluminóxano oligomérico ou polimérico, pode ser usada.

RESINA PARA CAMADA DE LIGAÇÃO - POLIETILENO ENXERTADO COM ANIDRIDO MALEICO

[0080] A resina compreende ainda um polietileno enxertado com anidrido maleico (MAH-g-PE). Em algumas modalidades, o polietileno enxertado no MAH-g-PE é um polietileno de alta densidade (HDPE), um polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) ou um elastômero de poliolefina.

[0081] A quantidade de constituinte de anidrido maleico enxertado na cadeia de

polietileno é maior do que 0,05 por cento em peso até 3 por cento em peso (com base no peso do polietileno), tal como determinado por análise de titulação, análise FTIR, ou qualquer outro método adequado. Com mais preferência, essa quantidade é de 0,6 a 2,7 por cento em peso com base no peso do polietileno. Em algumas modalidades, a quantidade de constituintes enxertados com anidrido maleico é 1,0 a 2,0 por cento em peso com base no peso do polietileno. A quantidade de constituintes enxertados com anidrido maleico é de 1,0 a 1,6 por cento em peso, em algumas modalidades, com base no peso do polietileno.

[0082] Em algumas modalidades, a MAH-g-PE tem um índice de fusão (I_2) de 0,2 g/10 minutos a 15 g/10 minutos. Todos os valores individuais e subfaixas entre 0,2 e 15 g/10 minutos são aqui incluídos e revelados. Por exemplo, o MAH-g-PE pode ter um índice de fusão a partir de um limite inferior de 0,2, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11 g/10 minutos até um limite superior de 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15 g/10 minutos. O MAH-g-PE tem um índice de fusão (I_2) de 2 a 15 g/10 minutos em algumas modalidades. O MAH-g-PE tem um índice de fusão (I_2) de 5 a 15 g/10 minutos em algumas modalidades. Em algumas modalidades, o MAH-g-PE tem um índice de fusão (I_2) de 7 a 15 g/10 minutos.

[0083] O processo de enxerto para MAH-g-PE pode ser iniciado por iniciadores de decomposição para formar radicais livres, incluindo compostos que contêm azo, peroxiácidos e peroxiésteres carboxílicos, hidroperóxidos de alquila e peróxidos de dialquila e de diacila, entre outros. Muitos desses compostos e suas propriedades foram descritos (Referência: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook", 4ª edição, Wiley, Nova Iorque, 1999, Seção II, páginas 1 a 76). É preferível que a espécie formada pela decomposição do iniciador seja um radical livre à base de oxigênio. É mais preferível que o iniciador seja selecionado a partir de peroxiésteres carboxílicos, peroxicetais, peróxidos de dialquila e peróxidos de diacila. Alguns dos iniciadores mais preferenciais, comumente utilizados para modificar a estrutura dos polímeros, estão listados na Patente nº U.S. 7.897.689, na tabela que abrange a coluna 48, linha 13 até a coluna 49, linha 29, que está aqui incorporada por referência. Alternativamente, o processo de enxerto para MAH-g-PE pode ser iniciado por radicais livres gerados

pelo processo oxidativo térmico.

[0084] Exemplos de MAH-g-PE que podem ser utilizados na resina de camada de ligação incluem os comercialmente disponíveis junto à The Dow Chemical Company sob o nome comercial AMPLIFY™, tais como AMPLIFY™ TY 1060H, AMPLIFY™ TY 1053H, AMPLIFY™ TY 1057H, e outros.

[0085] Em algumas modalidades, o MAH-g-PE compreende 1 a 99 por cento em peso de resina, com base no peso da resina. A resina, em algumas modalidades, compreende 5 a 20 por cento em peso do MAH-g-PE com base no peso da resina. Em algumas modalidades, o MAH-g-PE compreende 7 a 15 por cento em peso da resina, com base no peso da resina.

RESINA PARA CAMADA DE LIGAÇÃO - OUTROS POLÍMEROS

[0086] Em algumas modalidades, a resina para utilização em uma camada de ligação pode ainda compreender outros polímeros.

[0087] Por exemplo, em algumas modalidades, além da primeira composição descrita acima e do MAH-g-PE, a resina para utilização como uma camada de ligação pode ainda compreender um elastômero de poliolefina. Por exemplo, o elastômero de poliolefina pode ser proporcionado para reduzir a rigidez e/ou melhorar a adesão da camada de ligação formada a partir da resina. Em algumas modalidades, o elastômero de poliolefina pode ser um copolímero em bloco. Em algumas modalidades onde o elastômero de poliolefina é utilizado na resina, a resina pode compreender 1 a 50 por cento em peso do elastômero de poliolefina com base no peso total da resina. Em algumas modalidades onde o elastômero de poliolefina é utilizado na resina, a resina pode compreender 5 a 20 por cento em peso do elastômero de poliolefina com base no peso total da resina. Exemplos de elastômeros de poliolefina comercialmente disponíveis podem ser utilizados em algumas modalidades da presente invenção incluem elastômeros de poliolefina disponíveis junto à The Dow Chemical Company sob os nomes ENGAGE™, tais como ENGAGE™ 8402, ENGAGE™ 8200 e ENGAGE™ 8100, e AFFINITY™, como AFFINITY™ EG 8100G e AFFINITY™ 1880.

[0088] Pequenas quantidades de outros polímeros podem também ser usadas em algumas modalidades. Em algumas modalidades, esses polímeros podem ser

fornecidos em quantidades inferiores a 5 por cento em peso.

[0089] A resina para uso em uma camada de ligação pode ser preparada a partir dos componentes discutidos acima, utilizando técnicas conhecidas dos versados na técnica, com base nos ensinamentos aqui apresentados. Em algumas modalidades, os componentes da resina podem ser misturados por fusão e formados em péletes. Tais péletes podem então ser fornecidos a conversores de filme para uso em uma camada de ligação em um filme multicamada. Em algumas modalidades, os componentes podem ser misturados em linha em uma extrusora ou em um aparelho de formação de filme semelhante para formar uma camada de ligação em um filme multicamada.

CAMADA DE BARREIRA

[0090] Em modalidades da presente invenção relacionadas a estruturas multicamada, uma camada de ligação formada a partir de uma resina da presente invenção pode estar em contato aderente com uma camada de barreira. Em tais modalidades, a camada de ligação pode ser referida como Camada B e pode ser posicionada entre a camada de barreira (referida como Camada C) e outra camada (Camada A, discutida abaixo) em uma disposição A/B/C.

[0091] A camada de barreira (Camada C) pode compreender uma ou mais poliamidas (náilons), poliamidas amorfas (náilons) e/ou copolímeros de álcool etil vinílico (EVOH) e pode incluir materiais e compostos sequestrantes de metais pesados como cobalto com náilon MXD6. O EVOH inclui um copolímero de álcool vinílico com 27 a 44% em mol de etileno, e é preparado, por exemplo, por hidrólise de copolímeros de acetato de vinila. Exemplos de EVOH disponível comercialmente que podem ser utilizados em modalidades da presente invenção incluem EVALTM da Kuraray e NoltexTM e SoarnolTM da Nippon Goshei.

[0092] Em algumas modalidades, a camada de barreira pode compreender EVOH e um interpolímero de etileno/ α -olefina funcionalizado com anidrido e/ou ácido carboxílico, tais como as camadas de barreira descritas na Publicação PCT nº WO 2014/113623, que é aqui incorporada como referência. Esta inclusão de interpolímero de etileno/ α -olefina funcionalizado com anidrido e/ou ácido carboxílico pode aumentar a resistência à ruptura flexível do EVOH, e acredita-se

que forneça menos pontos de tensão na camada intermediária com a resina de ligação, diminuindo assim a formação de espaços vazios que poderiam impactar negativamente as propriedades de barreira contra gases da estrutura geral multicamada.

[0093] Em modalidades onde a camada de barreira compreende poliamida, a poliamida pode incluir poliamida 6, poliamida 9, poliamida 10, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 6,6, poliamida 6/66 e poliamida aromática, tal como poliamida 6I, poliamida 6T, MXD6, ou combinações dos mesmos.

[0094] Em algumas modalidades, as camadas de ligação formadas de uma resina da presente invenção podem estar em contato aderente com uma superfície de face superior e/ou uma superfície de face inferior de uma camada de barreira.

OUTRAS CAMADAS

[0095] Em algumas modalidades, uma camada de ligação formada a partir de uma resina da presente invenção pode estar em contato aderente com outra camada (por exemplo, Camada A em uma disposição A/B/C onde a Camada B é uma camada de ligação e Camada C é uma camada de barreira), além de uma camada de barreira. Por exemplo, em algumas modalidades, a camada de ligação pode adicionalmente estar em contato aderente com uma camada compreendendo polietileno (isto é, a camada de ligação está entre a camada de polietileno e a camada de barreira). Em tal modalidade, o polietileno pode ser qualquer polietileno e seus derivados (por exemplo, copolímero de etileno-propileno) conhecido dos versados na técnica como sendo adequado para utilização como uma camada em uma estrutura multicamada baseada nos ensinamentos da presente invenção. O polietileno pode ser usado nessa camada, assim como outras camadas na estrutura multicamada, em algumas modalidades, pode ser polietileno de densidade ultra baixa (ULDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de densidade média (MDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de alta densidade com alta resistência à fusão (HMS-HDPE), polietileno de densidade ultra elevada (UHDPE), polietileno melhorado, a primeira composição descrita acima em conexão com a resina da camada de ligação, copolímeros de

etileno/ α -olefina homogeneamente ramificados produzidos a partir de um catalisador de sítio único tal como um catalisador de metalloceno ou um catalisador de geometria restrita, polietileno melhorado e suas combinações.

[0096] Algumas modalidades de estruturas multicamada podem incluir camadas além daquelas descritas acima. Por exemplo, embora não necessariamente em contato aderente com uma camada de ligação de acordo com a presente invenção, uma estrutura multicamada pode ainda compreender outras camadas tipicamente incluídas em estruturas multicamada dependendo da aplicação incluindo, por exemplo, outras camadas de barreira, camadas selantes, outras camadas de ligação, outras camadas de polietileno, camadas de polipropileno, etc. Por exemplo, em algumas modalidades, uma estrutura multicamada da presente invenção pode incluir tanto uma camada de ligação inventiva (por exemplo, uma camada de ligação formada a partir de uma resina da presente invenção) como uma camada de ligação convencional. Quanto às camadas de ligação convencionais, a camada de ligação convencional pode ser qualquer camada de ligação conhecida dos versados na técnica como sendo adequada para utilização na aderência de diferentes camadas em uma estrutura multicamada baseada nos ensinamentos da presente descrição.

[0097] Adicionalmente, outras camadas tais como camadas impressas de alto módulo, alto brilho podem ser laminadas em estruturas multicamada (por exemplo, filmes) da presente invenção. Além disso, em algumas modalidades, a estrutura multicamada pode ser revestida por extrusão em um substrato contendo fibra, tal como papel.

ADITIVOS

[0098] Deve ser entendido que qualquer uma das camadas anteriores incluindo a resina para uso como uma camada de ligação, pode ainda compreender um ou mais aditivos conhecidos pelos indivíduos versados na técnica, tais como, por exemplo, antioxidantes, estabilizadores de luz ultravioleta, estabilizadores térmicos, agentes deslizantes, antiblocos, pigmentos ou corantes, auxiliares de processamento, catalisadores de reticulação, retardadores de chama, agentes de cargas e espumantes.

ESTRUTURAS MULTICAMADA

[0099] As camadas de ligação formadas a partir de resinas da presente invenção podem ser incorporadas em uma variedade de estruturas multicamada. Tais camadas de ligação são particularmente úteis em estruturas multicamada onde é desejada uma combinação de adesão entre diferentes camadas e tenacidade melhorada. Um certo número de exemplos de tais estruturas é divulgado em outra parte do presente pedido. Tais estruturas podem incluir um número de outras camadas, como será evidente para os versados na técnica, com base nos ensinamentos aqui descritos.

[0100] Uma estrutura multicamada pode compreender até 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11 camadas em várias modalidades.

[0101] Por exemplo, em uma modalidade, uma estrutura multicamada da presente invenção pode ter uma estrutura A/B/C/B/E como se segue: polietileno/camada de ligação inventiva/camada de barreira (EVOH ou poliamida)/camada de ligação inventiva/polietileno.

[0102] Algumas das estruturas multicamada exemplificativas acima têm camadas de polietileno que são identificadas usando diferentes designações de camadas (por exemplo, no primeiro exemplo, as Camadas A e E são, cada uma, camadas de polietileno). Deve ser entendido que em algumas modalidades, tais camadas de polietileno podem ser formadas a partir das mesmas misturas de polietileno, ou de polietileno, enquanto em outras modalidades, tais camadas de polietileno podem ser formadas a partir de diferentes polietilenos ou misturas de polietileno. Em algumas modalidades, tais camadas de polietileno (por exemplo, no primeiro exemplo, Camadas A e E) podem ser as camadas mais exteriores ou camadas de película. Em outras modalidades, a estrutura multicamada pode compreender uma ou mais camadas adicionais adjacentes a tais camadas de polietileno. Deve ser entendido que para os exemplos acima, a primeira e última camadas identificadas para cada exemplo podem ser a camada mais externa em algumas modalidades, enquanto que em outras modalidades, uma ou mais camadas adicionais podem ser adjacentes a tais camadas.

[0103] Quando uma estrutura multicamada que compreende as combinações de

camadas aqui reveladas é um filme multicamada, o filme pode ter uma variedade de espessuras dependendo, por exemplo, do número de camadas, do uso pretendido do filme e de outros fatores. Em algumas modalidades, os filmes multicamada da presente invenção têm uma espessura de 15 microns a 5 milímetros. Os filmes multicamada da presente invenção, em algumas modalidades, têm uma espessura de 20 a 500 microns (preferivelmente 50 a 200 microns). Quando a estrutura multicamada é algo diferente de um filme (por exemplo, um recipiente rígido, um tubo, etc.), tais estruturas podem ter uma espessura dentro das faixas tipicamente usadas para tais tipos de estruturas.

[0104] Em algumas modalidades de estruturas multicamada, uma camada de ligação formada a partir de uma das resinas inventivas aqui descritas compreende pelo menos 2,5% da espessura total da estrutura multicamada. Em algumas modalidades, essa camada de ligação compreende até 20% da espessura total da estrutura multicamada. Uma camada de ligação formada a partir de uma das resinas inventivas aqui descritas compreende 2,5% a 5% da espessura total da estrutura multicamada em algumas modalidades.

[0105] Em algumas modalidades, a utilização das resinas da invenção como camadas de ligação em uma estrutura multicamada pode permitir uma redução potencial em outras camadas, tais como camadas de poliamida ou camadas de polietileno. Em algumas modalidades, o peso de uma camada de ligação formada a partir de uma das resinas da invenção é de até 400% do peso de uma camada compreendendo poliamida e/ou álcool etileno-vinílico. A camada de ligação pode estar em contato aderente com a camada de náilon e/ou álcool etileno-vinílico em algumas modalidades (a camada de ligação é Camada B e a camada de náilon e/ou EVOH é Camada C em uma disposição A/B/C/etc.).

[0106] As estruturas multicamada da presente invenção podem exibir uma ou mais propriedades desejáveis. Por exemplo, em algumas modalidades, as estruturas multicamada podem exibir propriedades de adesão desejáveis, valores de impacto de impacto, valores de resistência à perfuração, resistência ao rasgamento, propriedades de barreira e outros. Em particular, em algumas modalidades, as estruturas multicamada podem exibir tenacidade melhorada

como ilustrado pelos valores de impacto de impacto e valores de resistência à perfuração devido à inclusão de uma camada de ligação formada a partir das resinas de camada de ligação aqui divulgadas.

[0107] Em algumas modalidades, uma camada de ligação formada a partir de uma resina de camada de ligação da invenção exibe um valor de impacto de dardo normalizado pelo menos duas vezes o valor de dardo normalizado da estrutura multicamada quando medido de acordo com ASTM D1709 (Método A). Uma camada de ligação formada a partir de uma resina de camada de ligação inventiva, em algumas modalidades, exibe um valor de impacto de dardo normalizado pelo menos três vezes o valor de dardo normalizado da estrutura multicamada quando medido de acordo com ASTM D1709 (Método A). Em algumas modalidades, uma camada de ligação formada a partir de uma resina de camada de ligação da invenção exibe um valor de impacto de dardo normalizado até dez vezes o valor de dardo normalizado da estrutura multicamada quando medido de acordo com ASTM D1709 (Método A). Por exemplo, em uma estrutura de filme de 3 camadas (A/B/C), com Camada B sendo formada a partir da resina da camada de ligação, a Camada B pode exibir um valor de impacto de dardo normalizado pelo menos duas vezes o valor de impacto normalizado de toda a estrutura do filme. Para essa comparação, o valor de impacto de dardo normalizado da camada de ligação (Camada B) determinado pela medição do impacto de dardo normalizado de um filme monocamada formado a partir da mesma resina de camada de ligação utilizada na Camada B da estrutura multicamada. Os valores de impacto de dardo normalizado são normalizados para uma espessura de filme de 0,02 mm (1 mil).

[0108] Em algumas modalidades, uma camada de ligação formada a partir de uma resina de camada de ligação da invenção exibe um valor de resistência à perfuração normalizado superior ao valor de resistência à perfuração normalizado da estrutura multicamada quando medido de acordo com ASTM D5748. Uma camada de ligação formada a partir de uma resina de camada de ligação inventiva, em algumas modalidades, exibe um valor normalizado de resistência à perfuração pelo menos duas vezes o valor normalizado de resistência à

perfuração da estrutura multicamada quando medido de acordo com ASTM D5748. Em algumas modalidades, uma camada de ligação formada a partir de uma resina de camada de ligação da invenção exibe um valor de resistência à perfuração normalizado até dez vezes o valor normalizado de resistência à perfuração da estrutura multicamada quando medido de acordo com ASTM D5748. Por exemplo, em uma estrutura de filme de 3 camadas (A/B/C), com Camada B sendo formada a partir da resina de camada, a Camada B pode exibir um valor normalizado de força de punção pelo menos duas vezes o valor da força de perfuração normalizada de toda a estrutura do filme. Para esta comparação, o valor de resistência à perfuração normalizado da camada de ligação (Camada B) é determinado medindo a resistência à perfuração normalizada de uma película de monocamada formada a partir da mesma resina de camada de ligação utilizada na Camada B da estrutura multicamada.

[0109] Em algumas modalidades, uma camada de ligação formada a partir de uma resina de camada de ligação inventiva exibe um valor de impacto de dardo normalizado pelo menos duas vezes o valor de dardo normalizado da estrutura multicamada quando medida de acordo com ASTM D1709 (Método A) e um valor normalizado de força de punção o valor da força de punção normalizada da estrutura multicamada quando medida de acordo com ASTM D5748.

MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ESTRUTURAS MULTICAMADA

[0110] Quando a estrutura multicamada é um filme multicamada ou formada a partir de um filme multicamada, tais filmes multicamada podem ser coextrudados como filmes soprados ou filmes fundidos usando técnicas conhecidas por aqueles versados na técnica com base nos ensinamentos deste documento. Em particular, com base nas composições das diferentes camadas de filme aqui reveladas, as linhas de fabricação de filme soprado e as linhas de fabricação de filme fundido podem ser configuradas para coextrudar filmes multicamada da presente invenção em uma única etapa de extrusão usando técnicas conhecidas dos versados na técnica com base nos ensinamentos do presente documento.

ARTIGOS

[0111] Os filmes multicamada da presente invenção podem ser formados em uma

variedade de artigos usando técnicas conhecidas pelos versados na técnica. Tais artigos incluem, por exemplo, embalagens como embalagens para alimentos, materiais de embalagem industriais e de consumo, filmes agrícolas, revestimentos e outros.

[0112] Exemplos de embalagens que podem ser formadas a partir de filmes multicamada da presente invenção incluem, sem limitação, sachês, bolsas que se mantêm na vertical, sacos, sacos em caixas, recipientes para granel intermediários, tanques flexíveis e outros. A embalagem pode ser utilizada para conter, em várias modalidades, sólidos, lamas, líquidos ou gases. Exemplos de alimentos que podem ser contidos em embalagens de alimentos incluem, sem limitação, alimentos sólidos, líquidos, bebidas, ingredientes culinários (por exemplo, açúcar, farinha, etc.), etc.

DEFINIÇÕES

[0113] A menos que indicado de outro modo, implícito a partir do contexto, ou habitual na técnica, todas as partes e porcentagens têm como base peso, e todos os métodos de teste são atuais em relação à data de apresentação desta revelação.

[0114] O termo “composição”, como aqui usado, inclui materiais que compreendem a composição, bem como os produtos de reação e os produtos de decomposição formados a partir dos materiais da composição.

[0115] Os termos “compreendendo”, “incluindo”, “tendo”, e seus derivados não têm a intenção de excluir a presença de qualquer componente, etapa ou procedimento adicional, independentemente de o mesmo ser especificamente revelado ou não. A fim de evitar qualquer dúvida, todas as composições reivindicadas aqui através do uso do termo “compreendendo” podem incluir qualquer aditivo, adjuvante ou composto adicional, sejam poliméricos ou não, a menos que declarado em contrário. Em contraste, o termo “consistindo essencialmente em” exclui do escopo de qualquer recitação subsequente, qualquer outro componente, etapa ou procedimento, excetuando aqueles que não são essenciais à operabilidade. O termo “que consiste em” exclui qualquer componente, etapa ou procedimento que não esteja especificamente delineado

ou listado.

[0116] O termo “polímero”, como aqui usado, se refere a um composto polimérico preparado por polimerização de monômeros, sejam do mesmo tipo ou de um tipo diferente. O termo genérico polímero abrange, desse modo, o termo homopolímero (utilizado para se referir a polímeros preparados a partir de apenas um tipo de monômero, com o entendimento de que quantidades vestigiais de impurezas podem ser incorporadas à estrutura polimérica), e o termo interpolímero como definido a seguir. Quantidades vestigiais de impurezas podem ser incorporadas em e/ou dentro de um polímero.

[0117] O termo “interpolímero”, conforme usado no presente documento, refere-se a polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico interpolímero inclui, assim, copolímeros (empregados para se referir a polímeros preparados de dois tipos diferentes de monômeros) e polímeros preparados de mais de dois tipos diferentes de monômeros.

[0118] O termo “polímero à base de olefina”, conforme usado no presente documento, refere-se a um polímero que compreende, na forma polimerizada, uma quantidade majoritária de monômero olefínico, por exemplo, etileno ou propileno (com base no peso do polímero) e, opcionalmente, pode compreender pelo menos comonômero polimerizado.

[0119] O termo “polímero à base de etileno”, como usado aqui, se refere a um polímero que compreende uma quantidade majoritária de monômero de etileno polimerizado (com base no peso do polímero) e, opcionalmente, pode compreender pelo menos um comonômero polimerizado.

[0120] O termo “interpolímero de etileno/ α -olefina”, conforme usado no presente documento, se refere a um interpolímero que compreende, na forma polimerizada, uma quantidade majoritária de monômero de etileno (com base no peso do interpolímero) e uma α -olefina.

[0121] O termo “copolímero de etileno/ α -olefina”, conforme usado no presente documento, se refere a um copolímero que compreende, em forma polimerizada, uma quantidade majoritária de monômero de etileno (com base no peso do

copolímero) e uma α -olefina como os dois únicos tipos de monômero.

[0122] O termo “LDPE” também pode ser denominado como “polímero de etileno de alta pressão” ou “polietileno altamente ramificado” e é definido como significando que o polímero é parcialmente ou totalmente homopolimerizado ou copolimerizado em autoclave ou reatores tubulares a pressões acima de 100 MPa (14.500 psi) com o uso de iniciadores de radicais livres, tal como peróxidos (ver, por exemplo, U.S. 4.599.392 que é por meio deste incorporada por referência). As resinas LDPE tipicamente possuem uma densidade na faixa de 0,916 a 0,940 g/cm³.

[0123] O termo “LLDPE” inclui resinas feitas usando os tradicionais sistemas catalisadores Ziegler-Natta, bem como catalisadores de sítio único, como bis-metalocenos (às vezes chamados de “m-LLDPE”), catalisadores pós-metaloceno e catalisadores de geometria restrita e inclui copolímeros ou homopolímeros de polietileno lineares, substancialmente lineares ou heterogêneos. Os LLDPE contêm menos ramificações de cadeia longa do que os LDPE e incluem os polímeros de etileno substancialmente lineares que são ainda definidos na Patente U.S. 5.272.236, na Patente U.S. 5.278.272, na Patente U.S. 5.582.923 e na Patente U.S. 5.733.155; as composições poliméricas de etileno lineares homogeneamente ramificadas, tais como as da Patente nº U.S. 3.645.992; os polímeros de etileno heterogeneamente ramificados, tais como os preparados de acordo com o processo divulgado na Patente nº U.S. 4.076.698; e/ou misturas dos mesmos (tais como os divulgados nos documentos US 3.914.342 ou US 5.854.045). Os LLDPEs podem ser feitos através de polimerização em fase gasosa, em fase de solução ou em polimerização em pasta fluida ou qualquer combinação destes, utilizando qualquer tipo de reator ou configuração de reator conhecido na técnica, sendo que os reatores de fase gasosa e de pasta fluida são os mais preferidos.

[0124] O termo “MDPE” refere-se a polietilenos com densidades de 0,926 a 0,940 g/cm³. “MDPE” é tipicamente feito usando catalisadores de cromo ou Ziegler-Natta ou usando catalisadores de metaloceno, geometria restrita, ou de sítio único, e tipicamente têm uma distribuição de peso molecular (“MWD”) maior que

2,5.

[0125] O termo “HDPE” se refere a polietilenos com densidades superiores a cerca de $0,940 \text{ g/cm}^3$, que são geralmente preparados com catalisadores de Ziegler-Natta, catalisadores de cromo ou mesmo catalisadores de metaloceno.

[0126] “Mistura”, “mistura de polímeros” e termos semelhantes significam uma composição de dois ou mais polímeros. Tal mistura pode ou não ser miscível. Essa mistura pode ou não ser separada por fases. Essa mistura pode ou não conter uma ou mais configurações de domínio, conforme determinado a partir de espectroscopia eletrônica de transmissão, espalhamento de luz, espalhamento de raios-X e qualquer outro método conhecido na técnica. Misturas não são laminados, mas uma ou mais camadas de um laminado podem conter uma mistura.

[0127] O termo “em contato aderente” e termos semelhantes indicam que uma superfície de face de uma camada e uma superfície de face de outra camada estão em contato de toque e ligação entre si de tal forma que uma camada não possa ser removida da outra camada sem danificar as superfícies faciais de que estão em contato de ambas as camadas.

MÉTODOS DE TESTE

ÍNDICE DE FUSÃO

[0128] Índices de fusão I_2 (ou I_2) e I_{10} (ou I_{10}) são medidos em conformidade com ASTM D-1238 (método B) a 190°C e a 2,16 kg e 10 kg de carga, respectivamente. Seus valores são relatados em g/10 min.

DENSIDADE

[0129] As amostras para medições de densidade foram preparadas de acordo com ASTM D4703. As medições são feitas de acordo com ASTM D792, Método B, em uma hora da prensagem da amostra.

REOLOGIA DE CISALHAMENTO DINÂMICO

[0130] Cada amostra foi moldada por compressão em placa circular de “3 mm de espessura x 25 mm de diâmetro”, a 177°C , por cinco minutos, sob pressão de 10 MPa, ao ar. A amostra foi, então, retirada da prensa e colocada em uma bancada para esfriar.

[0131] Foram realizadas medições constantes de temperatura e varredura de frequência em um reômetro controlado por tensão ARES (TA Instruments), equipado com placas paralelas de 25 mm, sob uma purga de nitrogênio. Para cada medição, o reômetro foi termicamente equilibrado, por pelo menos 30 minutos, antes de zerar a lacuna. O disco da amostra foi colocado na placa e deixado fundir por cinco minutos a 190 °C. As placas foram então fechadas a 2 mm, a amostra aparada e, em seguida, o teste foi iniciado. O método teve um atraso adicional de cinco minutos embutido, para permitir o equilíbrio de temperatura. Os experimentos foram realizados a 190 °C, em uma faixa de frequência de 0,1 a 100 rad/s, com cinco pontos por intervalo de década. A amplitude de deformação foi constante a 10%. A resposta ao estresse foi analisada em termos de amplitude e fase, a partir da qual os módulos de armazenamento (G'), módulo de perda (G''), módulo de complexo (G^*), viscosidade dinâmica (η^* ou Eta^*), e $\tan \delta$ (ou $\tan \delta$) foram calculados.

CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL CONVENCIONAL (GCP CONV.)

[0132] Um sistema cromatográfico de alta temperatura GPC-IR disponível junto à PolymerChAR (Valencia, Espanha), foi equipado com detectores de precisão (Amherst, MA), detector de dispersão de luz de 2 ângulos, modelo 2040, um detector infravermelho IR5 e um viscosímetro capilar 4, ambos disponíveis junto à PolymerChAR. A coleta de dados foi realizada com o uso do software Instrument Control da PolymerChar e interface de coleta de dados. O sistema foi equipado com um dispositivo de degaseamento de solvente em linha e sistema de bombeamento da Agilent Technologies (Santa Clara, CA).

[0133] A temperatura de injeção foi controlada a 150 graus Celsius. As colunas utilizadas foram três colunas "Mixed-B" de 10 microns disponível junto à Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). O solvente usado foi o 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras foram preparadas a uma concentração de "0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente". O solvente cromatográfico e o solvente de preparação de amostra continham "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)". Ambas as fontes de solvente foram aspergidas com nitrogênio. As amostras de polímero à base de etileno foram agitadas suavemente a 160

graus Celsius durante três horas. O volume de injeção foi “200 microlitros” e a taxa de fluxo foi “1 mililitro/minuto”. O conjunto de colunas GPC foi calibrado executando-se 21 padrões de poliestireno de “distribuição de peso molecular estreito”. O peso molecular (MW) dos padrões está na faixa de 580 g/mol a 8.400.000 g/mol, e os padrões foram contidos em seis misturas de “coquetel”. Cada mistura padrão teve pelo menos uma década de separação entre pesos moleculares individuais. As misturas padrão foram compradas a partir da Polymer Laboratories. Os padrões de poliestireno foram preparados a “0,025 g em 50 ml do solvente” para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 g/mol e a “0,050 g em 50 ml do solvente” para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol.

[0134] Os padrões de poliestireno foram dissolvidos a 80 °C, com agitação suave, durante 30 minutos. As misturas-padrão estreitas foram executadas primeiramente e em ordem decrescente do “componente de maior peso molecular” para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico de poliestireno padrão foram convertidos em peso molecular de polietileno com o uso da Equação (1) (conforme descrito em Williams e Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Eq. 1}),$$

[0135] em que M é o peso molecular, A é igual a 0,4316 e B é igual a 1,0.

[0136] O peso molecular numérico médio ($M_n(\text{gpc conv})$), o peso molecular ponderal médio ($M_w(\text{gpc conv})$) e o peso molecular z médio ($M_z(\text{gpc conv})$) foram calculados de acordo com as Equações 2 a 4 abaixo.

$$M_n(\text{gpc conv}) = \frac{\sum_{i=RV_{\text{início de integração}}}^{i=RV_{\text{final de integração}}} (IR_{\text{canal de medição}_i})}{\sum_{i=RV_{\text{início de integração}}}^{i=RV_{\text{final de integração}}} \left(IR_{\text{canal de medição}_i} / M_{PE_i} \right)} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$M_w(\text{gpc conv.}) = \frac{\sum_{i=RV_{\text{início de integração}}}^{i=RV_{\text{final de integração}}} (M_{PE_i} IR_{\text{canal de medição}_i})}{\sum_{i=RV_{\text{início de integração}}}^{i=RV_{\text{final de integração}}} (IR_{\text{canal de medição}_i})} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$M_z(\text{gpc conv.}) = \frac{\sum_{i=RV_{\text{início de integração}}}^{i=RV_{\text{final de integração}}} (M_{PE_i}^2 IR_{\text{canal de medição}_i})}{\sum_{i=RV_{\text{início de integração}}}^{i=RV_{\text{final de integração}}} (M_{PE_i} IR_{\text{canal de medição}_i})} \quad (\text{Eq. 4})$$

[0137] Nas Equações 2 a 4, o RV é o volume de retenção de coluna (linearmente espaçado), coletado em “1 ponto por segundo”, o IR é o sinal detector de IR subtraído da linha de base, em volts, do canal de medição IR5 do instrumento GPC, e M_{PE} é o MW equivalente a polietileno determinado a partir da Equação 1. O cálculo dos dados foi realizado usando o “software GPC One (versão 2.013H)” da PolymerChar.

MÉTODO DE MEDIÇÃO DE VISCOSIDADE EM CISALHAMENTO ZERO EM FLUÊNCIA

[0138] Viscosidades de cisalhamento zero foram obtidas através de testes de fluência, que foram realizados em um reômetro controlado por tensão AR G2 (TA Instruments; New Castle, Del), usando placas paralelas de “25 mm de diâmetro”, a 190 °C. O forno de reômetro foi ajustado para testar a temperatura por pelo menos 30 minutos, antes de zerar os equipamentos. À temperatura de teste, um disco de amostra moldado por compressão é inserido entre as placas e permitido ficar em equilíbrio por 5 minutos. A placa superior é então baixada até 50 μm (ajuste do instrumento) acima da abertura de teste desejada (1,5 mm). Qualquer material supérfluo é cortado e a placa superior é abaixada até a abertura desejada. As medições foram feitas sob purga de nitrogênio, a uma vazão de 5 l/min. O tempo de fluência padrão foi definido por duas horas. Cada amostra foi moldada por compressão em uma placa circular de “2 mm de espessura x 25 mm de diâmetro”, a 177 °C, por cinco minutos, sob pressão de 10 MPa, ao ar. A amostra foi, então, retirada da prensa e colocada em uma bancada para esfriar.

[0139] Uma tensão de cisalhamento baixa constante de 20 Pa foi aplicada a todas as amostras para garantir que a taxa de cisalhamento no estado estacionário fosse baixa o suficiente para estar na região newtoniana. As taxas de cisalhamento no estado estacionário resultantes estavam na faixa de 10^{-3} a 10^{-4} s^{-1} para as amostras deste estudo. O estado estacionário é determinado tomando uma regressão linear para todos os dados no último intervalo de tempo de 10% do gráfico de “log (J(t)) versus log(t)”, em que J(t) é a conformidade de fluência e t é tempo de fluência. Se a inclinação da regressão linear for maior que 0,97, o estado estacionário é considerado atingido, então o teste de fluência é

interrompido. Em todos os casos nesse estudo, a inclinação atende ao critério dentro de 1 hora. A taxa de cisalhamento no estado estacionário é determinada a partir da inclinação da regressão linear de todos os pontos de dados no último intervalo de tempo de 10% do gráfico de “ ϵ versus t ”, em que ϵ é deformação. A viscosidade de cisalhamento zero é determinada a partir da razão entre a tensão aplicada e a taxa de cisalhamento no estado estacionário.

[0140] Para determinar se a amostra é degradada durante o teste de fluência, um teste de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude é realizado antes e depois do teste de fluência no mesmo espécime de amostra de 0,1 a 100 rad/s. Os valores de viscosidade complexos dos dois testes são comparados. Se a diferença dos valores de viscosidade a 0,1 rad/s for maior que 5%, a amostra será considerada degradada durante o teste de fluência e o resultado será descartado.

[0141] A **Razão de Viscosidade em Cisalhamento Zero** (ZSVR) é definida como a razão entre a viscosidade em cisalhamento zero (ZSV) do material de polietileno ramificado e a ZSV de um material de polietileno linear (ver procedimento ANTEC abaixo) no peso molecular ponderal médio equivalente ($M_w(\text{gpc conv.})$) de acordo com a seguinte Equação 5:

$$\text{ZSVR} = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2,29^{-15} M_w^{3,65}(\text{gpcconv.})} \quad (\text{Eq. 5}).$$

[0142] O valor de ZSV é obtido a partir do teste de fluência a 190 C através do método descrito acima. O valor M_w (gpc conv.) foi determinado pelo método GPC convencional (Equação 3), como discutido acima. A correlação entre ZSV de polietileno linear e seu $M_w(\text{gpc conv.})$ foi estabelecida com base em uma série de materiais de referência polietileno linear. Uma descrição para a relação ZSV- M_w pode ser encontrada no procedimento ANTEC: Karjala et al., *Detection of Low Levels of Long-chain Branching in Polyolefins*, Conferência Técnica Anual - Sociedade de Engenheiros de Plásticos (2008), 66^a, 887 a 891.

MÉTODO RMN DE ^1H

[0143] Uma solução estoque (3,26 g) foi adicionada a “0,133 g da amostra de polímero” em um tubo de RMN de 10 mm. A solução estoque era uma mistura de tetracloroetano- d_2 (TCE) e percloroetileno (50:50, v:v) com 0,001 M de Cr^{3+} . A

solução no tubo foi purgada com N₂, durante 5 minutos, para reduzir a quantidade de oxigênio. O tubo de amostra tapado foi deixado à temperatura ambiente, de um dia para o outro, para inchar a amostra de polímero. A amostra foi dissolvida a 110 °C com mistura periódica de vórtice. As amostras estavam livres dos aditivos que podem contribuir para a insaturação, por exemplo, agentes de deslizamento, como a erucamida. Cada análise de RMN de ¹H foi executada com uma crio sonda a 10 mm, a 120 °C, no espectrômetro Bruker Avance a 400 MHz.

[0144] Dois experimentos foram realizados para obter a insaturação: experimentos de controle e de dupla pré-saturação. Para o experimento de controle, os dados foram processados com uma função de janela exponencial com LB = 1 Hz, e a linha de base foi corrigida de 7 para -2 ppm. O sinal do ¹H residual de TCE foi ajustado para 100, e o I_{total} integral de -0,5 a 3 ppm foi usado como o sinal do polímero inteiro no experimento de controle. O “número de grupo CH₂, NCH₂”, no polímero foi calculado como se segue na Equação 1A:

$$NCH_2 = I_{total}/2 \quad (\text{Eq. 1A}).$$

[0145] Para o experimento de dupla pré-saturação, os dados foram processados com uma função de janela exponencial com LB = 1 Hz, e a linha de base foi corrigida de cerca de 6,6 para 4,5 ppm. O sinal de ¹H residual de TCE foi ajustado em 100, e os integrais correspondentes para insaturações (I_{vinileno}, I_{trissubstituído}, I_{vinil} e I_{vinilideno}) foram integrados. É bem conhecido o uso de métodos espectroscópicos de RMN para determinar a insaturação de polietileno, por exemplo, ver Busico, V., et al., *Macromolecules*, 2005, 38, 6988. O número de unidades de insaturação para vinileno, trissubstituído, vinila e vinilideno foi calculado da seguinte forma:

$$N_{vinileno} = I_{vinileno}/2 \quad (\text{Eq. 2A}),$$

$$N_{trissubstituído} = I_{trissubstituído} \quad (\text{Eq. 3A}),$$

$$N_{vinil} = I_{vinil}/2 \quad (\text{Eq. 4A}),$$

$$N_{vinilideno} = I_{vinilideno}/2 \quad (\text{Eq. 5A}).$$

[0146] As unidades de insaturação por 1.000 carbonos, todos os carbonos poliméricos, incluindo os carbonos de estrutura principal e os carbonos das ramificações, foram calculados da seguinte forma:

$$N_{vinileno}/1.000C = (N_{vinileno}/NCH_2)*1.000 \quad (\text{Eq. 6A}),$$

$$N_{\text{trissubstituído}}/1.000C = (N_{\text{trissubstituído}}/NCH_2) \cdot 1.000 \quad (\text{Eq. 7A}),$$

$$N_{\text{vinil}}/1.000C = (N_{\text{vinil}}/NCH_2) \cdot 1.000 \quad (\text{Eq. 8A}),$$

$$N_{\text{vinilideno}}/1.000C = (N_{\text{vinilideno}}/NCH_2) \cdot 1.000 \quad (\text{Eq. 9A}),$$

[0147] A referência de desvio químico foi ajustada em 6,0 ppm para o sinal de ^1H do próton residual de TCE-d₂. O controle foi executado com pulso de ZG, NS=4, DS12, SWH=10.000 Hz, AQ=1,64 s, D=14 s. O experimento de dupla pré-saturação foi executado com uma sequência de pulso modificada, com O1P = 1,354 ppm, O2P = 0,960 ppm, PL9 = 57 db, PL21 = 70 db, NS = 100, DS = 4, SWH = 10.000 Hz, AQ = 1,64 s, D1 = 1 s (onde D1 é o tempo de pré-saturação), D13 = 13 s. Apenas os níveis de vinil foram reportados na Tabela 2 abaixo.

MÉTODO RMN DE ^{13}C

[0148] As amostras foram preparadas adicionando-se aproximadamente 3 g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano-d₂/ortodichlorobenzene contendo 0,025 M de $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$, a uma “amostra de polímero de 0,25g”, em um tubo de RMN de 10 mm. O oxigênio foi removido da amostra purgando-se o espaço de topo do tubo com nitrogênio. As amostras foram, então, dissolvidas e homogeneizadas aquecendo o tubo e seu conteúdo até 150 °C, usando um bloco de aquecimento e pistola de calor. Cada amostra dissolvida é visualmente inspecionada para assegurar homogeneidade.

[0149] Todos os dados foram coletados com o uso de um espectrômetro Bruker a 400 MHz. Os dados foram adquiridos com o uso de um atraso de repetição de pulso de seis segundos, ângulos de inversão de 90 graus e desacoplamento em porta inversa, com uma temperatura de amostra de 120 °C. Todas as medições foram feitas em amostras não giratórias no modo travado. As amostras foram equilibradas termicamente durante 7 minutos antes da aquisição dos dados. Os desvios químicos de RMN de ^{13}C foram indicados internamente para a tríade EEE a 30,0 ppm.

[0150] Teor de Comonômero de RMN de C^{13} : É bem conhecido o uso de métodos espectroscópicos de RMN para determinar a composição do polímero. ASTM D 5017-96; JC Randall et al., em “NMR and Macromolecules” ACS Symposium series 247; JC Randall, Ed., Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1984, cap. 9; e JC

Randall em “Polymer Sequence Determination”, Academic Press, Nova Iorque (1977) fornecem métodos gerais de análise de polímeros por espectroscopia de RMN.

ÍNDICE DE DISTRIBUIÇÃO DE COMONÔMEROS PONDERADOS MOLECULARES (MWCDI)

[0151] Um sistema cromatográfico de alta temperatura GPC-IR da PolymerChar (Valência, Espanha) foi equipado com um detector de dispersão de luz de laser de 2 ângulos Precision Detectors' (Amherst, MA) modelo 2040 e um detector infravermelho IR5 (GPC-IR) e um viscosímetro de 4 capilares, ambos da PolymerChar. O “ângulo de 15 graus” do detector de espalhamento de luz foi usado para fins de cálculo. A coleta de dados foi realizada com o uso do software Instrument Control da PolymerChar e interface de coleta de dados. O sistema foi equipado com um dispositivo de degaseamento de solvente em linha e sistema de bombeamento da Agilent Technologies (Santa Clara, CA).

[0152] A temperatura de injeção foi controlada a 150 graus Celsius. As colunas usadas foram quatro colunas de dispersão de luz “Mixed-A” de 20 microns da Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). O solvente foi o 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras foram preparadas a uma concentração de “0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente”. O solvente cromatográfico e o solvente de preparação de amostra continham “200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)”. Ambas as fontes de solvente foram aspergidas com nitrogênio. As amostras de polímero à base de etileno foram agitadas suavemente a 160 graus Celsius durante três horas. O volume de injeção foi de “200 microlitros” e a taxa de fluxo foi de “1 mililitro/minuto”.

[0153] A calibração do conjunto de coluna GPC foi realizada com 21 padrões de poliestireno de “distribuição de peso molecular estreita” com pesos moleculares que variam na faixa de 580 a 8.400.000 g/mol. Estes padrões foram organizados em seis misturas de “coquetel” com pelo menos uma década de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões foram adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Os padrões de poliestireno foram preparados a “0,025 grama em 50 mililitros de solvente” para pesos moleculares

iguais ou superiores a 1.000.000 g/mol e a “0,050 gramas em 50 mililitros de solvente” para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol. Os padrões de poliestireno foram dissolvidos a 80 graus Celsius com agitação suave por 30 min. As misturas-padrão estreitas foram executadas primeiramente e em ordem decrescente do “componente de maior peso molecular” para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno foram convertidos em pesos moleculares de polietileno com o uso da Equação 1B (conforme descrito em Williams e Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Eq. 1B}),$$

[0154] em que M é o peso molecular, A tem um valor de aproximadamente 0,40 e B é igual a 1,0. O valor A foi ajustado entre 0,385 e 0,425 (dependendo da eficiência específica do conjunto de colunas), de modo que o peso molecular médio do polietileno linear NBS 1475A (NIST) correspondeu a 52.000 g/mol, conforme calculado pela Equação 3B abaixo:

$$M_n(\text{gpc LALS}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{final de integração} (IR_{\text{canal de medição}_i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{final de integração} \left(IR_{\text{canal de medição}_i} / M_{PE_i} \right)} \quad (\text{Eq. 2B})$$

$$M_w(\text{gpc LALS}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{final de integração} (M_{PE_i} IR_{\text{canal de medição}_i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{final de integração} (IR_{\text{canal de medição}_i})} \quad (\text{Eq. 3B})$$

[0155] Nas Equações 2B e 3B, RV é o volume de retenção de coluna (linearmente espaçado), coletado em “1 ponto por segundo”, o IR é o sinal detector de IR subtraído da linha de base, em volts, do canal de medição do instrumento GPC, e M_{PE} é o MW equivalente a polietileno determinada a partir da Equação 1B. O cálculo dos dados foi realizado usando o “software GPC One (versão 2.013H)” da PolymerChar.

[0156] Uma calibração para as razões de detector IR5 foi realizada com o uso de, pelo menos, dez padrões de polímero à base de etileno (homopolímero de polietileno e copolímeros de etileno/octeno; distribuição de peso molecular estreita e distribuição de comonomero homogênea) de frequência de ramificação de

cadeia curta (SCB) conhecida (medido pelo Método de RMN de ^{13}C , conforme discutido acima) que varia de homopolímero (0 SCB/1.000 C totais) a aproximadamente 50 SCB/1.000 C totais, em que C total = carbonos na cadeia principal + carbonos nas ramificações. Cada padrão tinha um peso molecular médio ponderado de 36.000 g/mol a 126.000 g/mol, conforme determinado pelo método de processamento GPC-LALS descrito acima. Cada padrão tinha uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 2,0 a 2,5, conforme determinado pelo método de processamento GPC-LALS descrito acima. As propriedades de polímero para os padrões SCB são mostradas na Tabela A.

TABELA A: PADRÕES “SCB”

% em peso de Comonômero	Razão da Área IR5	SCB/1.000 C Totais	Mw	Mw/Mn
23,1	0,2411	28,9	37.300	2,22
14,0	0,2152	17,5	36.000	2,19
0,0	0,1809	0,0	38.400	2,20
35,9	0,2708	44,9	42.200	2,18
5,4	0,1959	6,8	37.400	2,16
8,6	0,2043	10,8	36.800	2,20
39,2	0,2770	49,0	125.600	2,22
1,1	0,1810	1,4	107.000	2,09
14,3	0,2161	17,9	103.600	2,20
9,4	0,2031	11,8	103.200	2,26

[0157] A “Razão de Área IR5 (ou “ $\text{IR5}_{\text{Área do Canal de Metila}}/\text{IR5}_{\text{Área do Canal de Medição}}$ ”))” entre a “resposta de área subtraída de linha de base do sensor de canal de metila IR5” e “a resposta de área subtraída de linha de base de sensor de canal de medição de IR5” (filtros padrão e a roda do filtro fornecidos pela PolymerChar: Número de Peça IR5_FWM01 incluído como parte do instrumento GPC-IR) foi calculada para cada um dos padrões “SCB”. Um ajuste linear da frequência SCB *versus* a “Razão de Área IR5” foi construído na forma da seguinte Equação 4B:

$$\text{CB/1.000 total C} = A_0 + [A_1 \times (\text{IR5}_{\text{Área de Canal de Metila}}/\text{IR5}_{\text{Área de Canal de Medição}})]$$

(Eq. 4B),

[0158] em que A_0 é a interceptação “SCB/1.000 total C” em uma “Razão de Área IR5” de zero e A_1 é a inclinação do “SCB/1.000 total C” versus “Razão de Área IR5” e representa o aumento no “SCB/1.000 total C” em função de “Razão de Área IR5”.

[0159] Uma série de “alturas cromatográficas subtraídas de linha de base linear” para o cromatograma gerado pelo “sensor de canal de metila IR5” foi estabelecida como uma função do volume de eluição de coluna para gerar um cromatograma corrigido em linha de base (canal de metila). Uma série de “alturas cromatográficas subtraídas em linha de base linear” para o cromatograma gerado pelo “canal de medição IR5” foi estabelecida como uma função do volume de eluição de coluna para gerar um cromatograma corrigido por linha de base (canal de medição).

[0160] A “Razão de Altura de IR5” entre o “cromatograma corrigido por linha de base (canal de metila)” e “o cromatograma corrigido por linha de base (canal de medição)” foi calculada em cada índice de volume de eluição de coluna (cada índice igualmente separado que representa 1 ponto de dado por segundo a 1 ml/min de eluição) através dos limites de integração de amostra. A “Razão de Altura de IR5” foi multiplicada pelo coeficiente A_1 e o coeficiente A_0 foi adicionado a este resultado para produzir a frequência SCB prevista da amostra. O resultado foi convertido em comonômero por cento em mol, conforme a seguir na Equação 5B:

Comonômero em Porcentagem de Mol = $\{SCB_f / [SCB_f + ((1.000 - SCB_f * \text{Comprimento de comonômero}) / 2)]\} * 100$ (Eq. 5B),

[0161] em que “ SCB_f ” é o “SCB por 1.000 C totais” e o “Comprimento de comonômero” = 8 para octeno, 6 para hexeno e assim por diante.

[0162] Cada índice de volume de eluição foi convertido para um valor de peso molecular (Mw_i) com o uso do método de Williams e Ward (descrito acima; Eq. 1B). O “Comonômero Por Cento em Mol (*eixo geométrico y*)” foi plotado como uma função de $\text{Log}(Mw_i)$ e a inclinação foi calculada entre Mw_i de 15.000 e Mw_i de 150.000 g/mol (as correções de grupo final nas extremidades da cadeia foram omitidas para esse cálculo). Uma regressão linear de EXCEL foi usada para

calcular a inclinação entre, e incluindo, M_{wi} de 15.000 a 150.000 g/mol. Essa inclinação é definida como o índice de distribuição de comonômero ponderado molecular (MWCDI = Índice de Distribuição de Comonômero Ponderado Molecular).

DETERMINAÇÃO REPRESENTATIVA DA MWCDI

[0163] Para ilustrar a determinação de MWCDI, é fornecida uma determinação representativa de MWCDI para uma composição de amostra. Uma plotagem do “SCB por 1.000 C totais (= SCB_f)” medido versus a “Razão de Área IR5” observada dos padrões SCB foi gerada (consulte a Figura 1), e a interceptação (A_0) e a inclinação (A_1) foram determinadas. Aqui, $A_0 = -90,246$ SCB/1.000 C totais; e $A_1 = 499,32$ SCB/1.000 C totais.

[0164] A “Razão de Altura IR5” foi determinada para a composição da amostra (ver integração mostrada na Figura 2). Esta razão de altura (Razão de Altura IR5 da composição da amostra) foi multiplicada pelo coeficiente A_1 , e o coeficiente A_0 foi adicionado a este resultado, para produzir a frequência SCB prevista deste exemplo, em cada índice de volume de eluição, como descrito acima ($A_0 = -90,246$ SCB/1.000 C totais e $A_1 = 499,32$ SCB/1.000 C totais). O SCB_f foi plotado como uma função do peso molecular equivalente do polietileno, conforme determinado usando a Equação 1B, como discutido acima. Consulte a Figura 3 (Log M_{wi} usado como o eixo geométrico x).

[0165] O SCB_f foi convertido em “Comonômero em Por Cento em Mol” através da Equação 5B. O “Comonômero em Por Cento em Mol” foi plotado como uma função do peso molecular equivalente do polietileno, conforme determinado usando a Equação 1B, como discutido acima. Consulte a Figura 4 (Log M_{wi} usado como o eixo geométrico x). Um ajuste linear foi de M_{wi} de 15.000 g/mol a M_{wi} de 150.000 g/mol, produzindo uma inclinação de “2,27 por cento em mol de comonômero x g/mol”. Assim, o MWCDI = 2,27. Uma regressão linear de EXCEL foi usada para calcular a inclinação entre, e incluindo, M_{wi} de 15.000 a 150.000 g/mol.

CONDIÇÕES DE TESTE DE FILME

[0166] As seguintes propriedades físicas foram medidas nos filmes produzidos

(consulte a seção experimental).

BRILHO ASTM D2457

[0167] As amostras medidas para brilho foram preparadas e medidas de acordo com ASTM D2457.

OPACIDADE TOTAL ASTM D1003

[0168] Amostras medidas para opacidade interna e opacidade total (total) foram amostradas e preparadas de acordo com ASTM D1003. A opacidade interna foi obtida através da correspondência do índice de refração utilizando óleo mineral em ambos os lados dos filmes. Um Hazegard Plus (BYK-Gardner EUA; Columbia, MD) foi usado para teste. A opacidade superficial foi determinada como a diferença entre a opacidade total e a opacidade interna. A opacidade total foi relatada como a média de cinco medições.

RASGO ELMENDORF TIPO B DE MD (DIREÇÃO DA MÁQUINA) E CD (DIREÇÃO TRANSVERSAL) DE ASTM D1922

[0169] O teste de rasgo Elmendorf determina a força média para propagar o rasgo através de um comprimento específico de filme plástico ou de uma película não rígida, após o rasgo ter sido iniciado, usando um verificador de rasgo do tipo Elmendorf.

[0170] Após o filme produzida a partir da amostra ser testado, ele foi condicionado por pelo menos 40 horas a 23 °C (+/- 2 °C) e 50% de R.H (+/- 5) de acordo com as normas ASTM. As condições de teste padrão foram 23 °C (+/- 2 °C) e 50% R.H (+/- 5) conforme as normas ASTM.

[0171] A força em gramas necessária para propagar o rasgamento através de um espécime de filme ou película é medida usando um dispositivo de pêndulo precisamente calibrado. No teste, agindo por gravidade, o pêndulo oscila através de um arco, rasgando o espécime a partir de uma fenda pré-cortada. O espécime é mantido em um lado pelo pêndulo e no outro lado por um elemento estacionário. A perda de energia pelo pêndulo é indicada por um ponteiro ou por uma escala eletrônica. A indicação de escala é uma função da força necessária para rasgar o espécime.

[0172] A geometria do espécime usada no teste de rasgo de Elmendorf foi a

“geometria do raio constante”, conforme especificado na ASTM D1922. O teste é normalmente realizado em espécimes que foram cortados das direções MD e CD do filme. Antes do teste, a espessura do espécime do filme foi medida no centro da amostra. Um total de 15 espécimes por direção de filme foram testados, e a força média do rasgo e a espessura média relatadas. A resistência média ao rasgamento foi normalizada para a espessura média.

MÓDULO SECANTE DE 1% E 2% DE MD E CD DE ASTM D882

[0173] O módulo secante de MD (direção da máquina) e CD (direção transversal) do filme foi determinado de acordo com ASTM D882. O valor do módulo secante relatado foi a média de cinco medições.

FORÇA DE PUNÇÃO

[0174] O teste de punção determina a resistência de um filme à penetração de uma sonda a uma taxa baixa padrão, a uma velocidade de teste única. O método de teste de punção é baseado no ASTM D5748. Após a produção do filme, o filme foi condicionado por pelo menos 40 horas a 23 °C (+/- 2 °C) e 50% de R.H (+/- 5) de acordo com as normas ASTM. As condições de teste padrão são 23 °C (+/- 2 °C) e 50% R.H (+/- 5) conforme as normas ASTM. A punção foi medida em uma máquina de teste de tração. Espécimes quadrados foram cortados de uma folha em um tamanho de “15,24 cm por 15,24 cm (6 polegadas por 6 polegadas)”. O espécime foi preso em um suporte de espécime circular de “10,16 cm (4 polegadas) de diâmetro”, e uma sonda de punção foi empurrada para o centro do filme fixado em uma velocidade da cabeça transversal de 0,004 m/s (10 polegadas/minuto). O método de teste interno segue ASTM D5748, com uma modificação. Desviou-se do método ASTM D5748, em que a sonda usada era uma esfera de aço polido de “1,27 cm (0,5 polegada) de diâmetro” em uma haste de suporte de “0,63 cm (0,25 polegada)” (em vez da sonda de formato de pera especificada em D5748 de 1,9 cm (0,75 polegada) de diâmetro).

[0175] Houve um comprimento máximo de “9,5 cm (7,7 polegadas)” para evitar danos ao dispositivo de teste. Não houve comprimento de medida; antes do teste, a sonda estava o mais perto possível, mas não tocando o espécime.

[0176] Uma medição de espessura única foi feita no centro do espécime. Para

cada amostra, a força máxima, a força na ruptura, a distância de penetração e a energia na ruptura foram determinadas. Um total de cinco espécimes foi testado para determinar um valor médio de punção. A sonda de perfuração foi limpa usando um “Kim-wipe” após cada espécime.

[0177] Os valores normalizados da força de punção são determinados dividindo o valor da força de punção pela espessura da amostra.

IMPACTO DE DARDO DE ASTM D1709

[0178] O teste Queda de Dardo determina a energia que faz um filme plástico falhar sob condições especificadas de impacto por um dardo em queda livre. O resultado do teste é o Impacto de Dardo que reflete a energia, expressa em termos do peso do míssil caindo de uma altura específica, que resultaria na falha de 50% dos espécimes testados.

[0179] Após o filme ser produzido, ele foi condicionado por pelo menos 40 horas a 23 °C (+/- 2 °C) e 50% de R.H (+/- 5) de acordo com as normas ASTM. As condições de teste padrão são 23 °C (+/- 2 °C) e 50% de R.H (+/- 5) conforme as normas ASTM.

[0180] O resultado de teste foi relatado ou pelo Método A que usa uma cabeça de dardo de 3,81 cm (1,5”) de diâmetro e uma altura de queda de 66,04 cm (26”) ou pelo Método B que usa uma cabeça de dardo de 5,08 cm (2”) de diâmetro e uma altura de queda de 152,4 cm (60”). A espessura da amostra é medida no centro da amostra e a amostra é, então, fixada por um retentor de espécime anular com um diâmetro interno de 12,7 cm (5 polegadas). O dardo foi carregado acima do centro da amostra e liberado ou por um mecanismo pneumático ou eletromagnético.

[0181] O teste foi realizado de acordo com o método da “escada”. Se a amostra falhasse, uma nova amostra era testada com o peso do dardo reduzido para um valor conhecido e fixo. Se a amostra não falhasse, uma nova amostra era testada com o peso do dardo aumentado por um valor conhecido. Após 20 amostras terem sido testadas, o número de falhas foi determinado. Se esse número fosse de 10, então, o teste estaria completo. Se o número fosse menor que 10, o teste continuaria até que 10 falhas tivessem sido registradas. Se o número fosse maior

que 10, o teste seria continuado até o total de não falhas ser de 10. O valor do impacto do dardo foi determinado a partir desses dados, conforme ASTM D1709, e expresso em gramas, como Impacto da Queda do Dardo do Tipo A ou Tipo B (ou valor de impacto do dardo (Método A) ou valor de impacto do dardo (Método B)). Em alguns casos, o valor de impacto do dardo da amostra pode estar entre A e B. Nesses casos, não é possível obter um valor de dardo quantitativo.

[0182] Os termos “impacto de queda de dardo” e “impacto de dardo” são usados como sinônimos no presente documento para se referir a este método de teste.

[0183] Os valores de impacto de dardo normalizados são determinados dividindo o valor de impacto de dardo pela espessura da amostra.

FORÇA DE ADESÃO DE ASTM F-904

[0184] A força de adesão é determinada de acordo com a norma ASTM F-904.

[0185] Algumas modalidades da invenção serão agora descritas em detalhes nos Exemplos a seguir.

EXEMPLOS

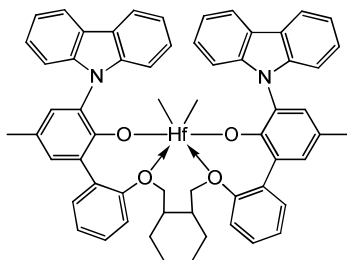
[0186] Os exemplos a seguir ilustram a presente invenção, mas não se destinam a limitar o escopo da mesma.

PRIMEIRA COMPOSIÇÃO 1 E PRIMEIRA COMPOSIÇÃO 2

[0187] As resinas da camada de ligação da invenção (Resinas Inventivas 1 a 5) descritas nos Exemplos abaixo utilizam a Primeira Composição 1 ou a Primeira Composição 2, cada uma das quais compreende pelo menos um polímero à base de etileno com um valor de MWCDI maior que 0,9 e uma razão de índice de fusão (I_{10}/I_2) que atende à seguinte equação: $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$. A primeira composição 1 e primeira composição 2 contêm, cada uma, dois copolímeros de etileno-octeno. Cada composição foi preparada, por meio de polimerização em solução, em um sistema de reatores de loop de série dupla de acordo com a patente nº U.S. 5.977.251 (ver Figura 2 desta patente), na presença de um primeiro sistema catalisador, como descrito abaixo, no primeiro reator, e um segundo sistema catalisador, como descrito abaixo, no segundo reator.

[0188] O primeiro sistema catalisador compreendia um dimetil bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metileno-1,2-ciclo-hexanodiil-

háfio (IV), representado pela seguinte fórmula (CAT 1):



(CAT 1).

[0189] As razões molares do metal de CAT 1, adicionadas ao reator de polimerização, *in-situ*, ao de Cocat1 (bis(alquil de sebo hidrogenado)metila, tetracis(pentafluorofenil)borato(1-)amina), ou Cocat2 (aluminoxano metil modificado (MMAO)), são mostrados na Tabela 1.

[0190] O segundo sistema catalisador compreendia um catalisador do tipo Ziegler-Natta (CAT 2). A pré-mistura catalisadora tipo Ziegler-Natta heterogênea foi preparada substancialmente de acordo com a patente nº U.S. 4.612.300, por adição sequencial a um volume de Isopar E, uma pasta de cloreto de magnésio anidro em ISOPAR E, uma solução de EtAlCl_2 em heptano, e uma solução de $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ em heptano, para produzir uma composição contendo uma concentração de magnésio de 0,20 M, e uma razão de Mg/Al/Ti de 40/12,5/3. Uma alíquota dessa composição foi adicionalmente diluída com ISOPAR-E para produzir uma concentração final de 500 ppm de Ti na pasta aquosa. Enquanto alimenta e antes da entrada no reator de polimerização, a pré-mistura de catalisador entra em contato com uma solução diluída de Et_3Al , na razão molar entre Al e Ti especificada na Tabela 1, para proporcionar o catalisador ativo.

[0191] As condições de polimerização para as primeiras composições 1 e 2 são apresentadas na Tabela 1. Como visto na Tabela 1, Cocat. 1 (bis(alquil de sebo hidrogenado)metila, tetracis(pentafluorofenil)borato(1-) amina); e Cocat. 2 (aluminoxano metil modificado (MMAO)) foram, cada um, usados como cocatalisadores para CAT 1. As propriedades adicionais das Primeiras Composições 1 e 2 são medidas, e são relatadas na Tabela 2. Cada composição polimérica foi estabilizada com quantidades menores (ppm) de estabilizadores.

TABELA 1: CONDIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO (RX1 = REATOR 1; RX2 = REATOR 2)

Nº da Amostra	Unidades	Primeira composição 1	Primeira composição 2
Configuração do Reator	Tipo	Série Dupla	Série Dupla
Tipo de Comonômero	Tipo	1-octeno	1-octeno
Razão de Solvente de Alimentação do Primeiro Reator/Fluxo de Massa de Etileno	g/g	5,5	4,0
Razão de Comonômero de Alimentação do Primeiro Reator/Fluxo de Massa de Etileno	g/g	0,39	0,47
Razão de Hidrogênio de Alimentação do Primeiro Reator/Fluxo de Massa de Etileno	g/g	3,8E-04	3,0E-04
Temperatura do Primeiro Reator	°C	140	165
Pressão do Primeiro Reator	MPa (barg)	5 (50)	5 (50)
Conversão de Etileno do Primeiro Reator	%	86,7	83,2
Tipo de Catalisador do Primeiro Reator	Tipo	CAT 1	CAT 1
Tipo de Cocatalisador1 do Primeiro Reator	Tipo	Cocat. 1	Cocat. 1
Tipo de Cocatalisador2 do Primeiro Reator	Tipo	Cocat.2	Cocat. 2
Razão Molar de Cocatalisador1 do Primeiro Reator e Catalisador (razão B para Hf)	Razão	1,3	1,2
Razão Molar de Razão molar de Cocatalisador2 do Primeiro Reator e Sequestrante (razão Al para Hf)	Razão	20,2	30,1
Tempo de Permanência no Primeiro Reator	min	9,0	10,2
Razão de Solvente de Alimentação do Segundo Reator/Fluxo de Massa de Etileno	g/g	2,1	2,1
Razão de Comonômero de Alimentação do Segundo Reator/Fluxo de Massa de Etileno	g/g	0,067	0,112
Razão de Hidrogênio de Alimentação do Segundo Reator/Fluxo de Massa de Etileno	g/g	1,9E-05	9,6E-06
Temperatura do Segundo Reator	°C	195	195
Pressão do Segundo Reator	MPa (barg)	5 (50)	5,1 (51)
Conversão de Etileno do Segundo Reator	%	87,1	83,3
Tipo de Catalisador do Segundo Reator	Tipo	CAT 2	CAT 2
Tipo de Cocatalisador do Segundo Reator	Tipo	Et ₃ Al	Et ₃ Al
Razão Molar de Cocatalisador do Segundo Reator e Catalisador (razão de Al para Ti)	Razão	4,0	4,0
Tempo de Permanência no Segundo Reator	min	6,5	7,4

*solvente = ISOPAR E

TABELA 2: PROPRIEDADES DA PRIMEIRA COMPOSIÇÃO 1 E PRIMEIRA COMPOSIÇÃO 2

	Unidade	Primeira composição 1	Primeira composição 2
Densidade	g/cm ³	0,9174	0,9117
I_2	g/10 min	0,83	0,86
I_{10}/I_2		7,7	8,14
$7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$		7,1	7,08
Mn (gpc conv.)	g/mol	32.973	30.406
Mw (gpc conv.)		117.553	115.271
Mz (gpc conv.)		270.191	273.416
Mw/Mn (gpc conv.)		3,57	3,79
Mz/Mw (gpc conv.)		2,30	2,37
Eta*(0,1 rad/s)	Pa•s	9.496	11.139
Eta* (1,0 rad/s)	Pa•s	7.693	8.215
Eta* (10 rad/s)	Pa•s	4.706	4.704
Eta* (100 rad/s)	Pa•s	1.778	1.715
Eta*0,1/ Eta*100		5,34	6,5
Eta zero	Pa•s	11.210	13.568
MWCDI		2,64	2,86
Vinilas	Por 1.000 carbonos totais	134	Não medido
ZSVR		1,53	2,0

RESINAS DE CAMADAS DE LIGAÇÃO

[0192] As matérias-primas mostradas na Tabela 3 são usadas para preparar as resinas da camada de ligação usadas nos Exemplos:

TABELA 3

Produto	Tipo (Abreviação)	Densidade (g/cm ³)	Concentração de Anidrido Maleico (%)
Primeira composição 1	Descrito acima (Primeira composição 1)	0,9174	0
Primeira composição 2	Descrito acima (Primeira composição 2)	0,9117	0
ATTANE™ NG 4701G	Polietileno de Ultra Baixa Densidade (ULDPE)	0,912	0
ELITE™ AT 6401	Polietileno reforçado (EPE1)	0,912	0
Elite™ 5400G	Polietileno reforçado (EPE2)	0,916	0
AMPLIFY™ TY 1053H	HDPE enxertado com anidrido maleico (MAH-g- HDPE)	0,958	1,35
AMPLIFY™ TY 1057H	LLDPE enxertado com anidrido maleico (MAH-g- LLDPE1)	0,912	1,15
LLDPE 2 enxertado com anidrido maleico	LLDPE enxertado com anidrido maleico (MAH-g- LLDPE2)	0,912	2,30

[0193] Com a exceção da primeira composição 1, primeira composição 2 e LLDPE 2 enxertado com anidrido maleico, cada uma das resinas acima referidas está comercialmente disponível na The Dow Chemical Company.

[0194] As resinas da camada de ligação inventivas (Resinas Inventivas) e resinas de camada de ligação comparativas (Resinas Comparativas) na Tabela 4 são preparadas a partir das matérias-primas acima:

TABELA 4

Resina de Camada de Ligação	Composição (todas as percentagens são por cento em peso)
Resina Inventiva 1	MAH-g-LLDPE1 (13%) Primeira Composição 2 (87%)
Resina Inventiva 2	MAH-g-HDPE (11%) Primeira composição 1 (89%)
Resina Inventiva 3	MAH-g-LLDPE1 (13%) Primeira Composição 1 (87%)
Resina Inventiva 4	MAH-g-LLDPE2 (6,5%) Primeira Composição 2 (93,5%)
Resina Inventiva 5	MAH-g-LLDPE2 (6,5%) Primeira Composição 1 (93,5%)
Resina Comparativa A	MAH-g-LLDPE1 (13%) ULDPE (87%)
Resina Comparativa B	MAH-g-LLDPE1 (13%) EPE1 (87%)
Resina Comparativa C	MAH-g-LLDPE1 (13%) EPE2 (87%)
Resina Comparativa D	MAH-g-HDPE (11%) EPE2 (89%)

FILMES MULTICAMADA

[0195] Nos exemplos abaixo, filmes multicamada são fabricados usando uma linha de filme soprado Alpine de 7 camadas. Cada um dos filmes é um filme de 5 camadas com uma estrutura A/A/B/C/B/A/A (as camadas externas “A” de cada lado formam uma única camada) com espessuras conforme especificado abaixo para os Exemplos particulares. A linha de filme soprado Alpine é configurada como mostrado na Tabela 5 para preparar os filmes multicamada:

TABELA 5

Razão de Expansão	2,5
Taxa de saída (MPa (libras/polegada) de circ. de matriz)	0,084 (12,2)
% de fornecimento de sopro do anel de ar	34
Temperatura da bobina do anel de ar (°C (°F))	8,3 (47)
Tamanho da Matriz (cm (polegada))	24,9 (9,84)
Temperatura da Matriz (°C (°F))	232,2 (450)
Lacuna da Matriz (cm (polegadas))	0,02 (0,00787)
Razão de Diminuição	7,9
Altura da linha de cobertura (cm (polegadas))	91,4 (36)
Temperatura da bobina IBC (°C (°F))	9,27 (48,7)
Exaustão de IBC	57
Fornecimento de IBC	45
Velocidade de Linha (m/min (pés/min))	0,25 (50,4)
T de Fusão (°C (°F)) para resinas	232,2 (450)

EXEMPLO 1

[0196] Neste Exemplo, um filme que incorpora a resina Inventiva 1 como camadas de ligação é comparado com filmes que incorporam Resinas Comparativas A e B como camadas de ligação. Cada um dos filmes tem uma espessura total de 0,10 mm (4 mil). O Filme Inventivo 1 tem a seguinte estrutura (A/B/C/B/A, com espessura de camada entre parênteses): DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil))/Resina Inventiva 1 (0,010 mm (0,4 mil))/ Poliamida (0,005 mm (0,2 mil))/Resina Inventiva 1 (0,010 mm (0,4 mil))/ DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil)). O Filme Comparativo A tem a seguinte estrutura (A/B/C/B/A, com espessuras de camada entre parênteses): DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil))/Resina Comparativa A (0,010 mm (0,4 mil))/ Poliamida (0,005 mm (0,2 mil))/Resina Comparativa A (0,010 mm (0,4 mil))/ DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil)). O Filme Comparativo B tem a seguinte estrutura (A/B/C/B/A, com espessuras de camada entre parênteses): DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil))/Resina Comparativa B (0,010 mm (0,4 mil))/Poliamida (0,005 mm (0,2 mil))/Resina Comparativa B (0,010 mm (0,4 mil))/ DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil)).

DOWLEX™ 2045G é um LLDPE com uma densidade de 0,922 g/cm³ e um índice de fusão (I₂) de 1,0 g/10 minutos, comercialmente disponível junto à The Dow Chemical Company. A poliamida utilizada é a Ultramid C33L01, que está comercialmente disponível na BASF. Os filmes multicamada são produzidos na linha de filme soprado Alpine de 7 camadas como descrito acima.

[0197] As seguintes propriedades são medidas para cada um dos filmes usando as técnicas citadas na seção Métodos de Teste acima: impacto de dardo (Método A), rasgo normalizado na direção da máquina (MD) e direção transversal (CD), brilho (45°), opacidade total, força de punção e módulo secante na direção da máquina (MD) e direção transversal (CD) a 2% de deformação. Os resultados são mostrados na Tabela 6:

TABELA 6

		Filme Inventivo 1	Filme Comparativo A	Filme Comparativo B
Impacto de dardo (Método-A)	g	985	715	841
Rasgo Normalizado (MD)	g/cm (g/mil)	86.220,5 (219)	87.795,3 (223)	93.700,8 (238)
Rasgo Normalizado (CD)	g/cm (g/mil)	145.669 (370)	170.079 (432)	186.614 (474)
Brilho - 45 graus	%	56	60	63
Opacidade - total	%	20	18	17
Força de punção	km*N/m ³ (ft*lb _f /in ³)	9.014 (109)	8.683 (105)	9.179 (111)
Módulo Secante - MD a 2% de tensão	MPa (psi)	193,8 (28116)	181,6 (26346)	183,6 (26635)
Módulo secante - CD a 2% de tensão	MPa (psi)	220,4 (31971)	216,4 (31393)	213,3 (30945)

[0198] Estes dados demonstram que a dureza de um filme multicamada (Inventivo 1), como determinado por valores de impacto de dardo, podem ser melhorados utilizando uma resina de camada de ligação inventiva (Resina Inventiva 1). Outras propriedades, como força de perfuração e rasgo na direção da máquina, não são comprometidas pela melhoria no impacto do dardo. Além disso, a melhoria no impacto do dardo (~ 38%) no Filme Inventivo 1 em relação aos Filmes

Comparativos A e B não é realizada reduzindo a densidade, que é uma abordagem comum para aumentar a tenacidade. Por não reduzir a densidade, a rigidez (por exemplo, módulo secante) do filme multicamada não é comprometida. Assim, a Resina Inventiva 1 proporciona o benefício inesperado de melhorar a tenacidade de um filme multicamada, sem comprometer outras propriedades físicas.

EXEMPLO 2

[0199] Neste exemplo, um filme que incorpora a Resina Inventiva 1 como camadas de ligação é comparado a um filme que incorpora a Resina Comparativa C como camadas de ligação. Cada um dos filmes tem uma espessura total de 0,010 mm (4 mil). Enquanto os filmes têm a mesma espessura global, os filmes têm diferentes espessuras de camada para a camada de poliamida. O Filme Inventivo 1 é o mesmo preparado acima no Exemplo 1. O Filme Comparativo C tem a seguinte estrutura (A/B/C/B/A, com espessuras de camada entre parênteses): DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,4 mil))/Resina Comparativa C (0,010 mm (0,4 mil))/Poliamida (0,005 mm (0,4 mil))/Resina Comparativa C (0,010 mm (0,4 mil))/ DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,4 mil)). Os filmes multicamada são produzidos na linha de filme soprado Alpine de 7 camadas como descrito acima.

[0200] As seguintes propriedades são medidas para cada um dos filmes usando as técnicas citadas na seção Métodos de Teste acima: impacto de dardo (Método A), rasgo normalizado na direção da máquina (MD) e direção transversal (CD), brilho (45°), opacidade total, força de punção e módulo secante na direção da máquina (MD) e direção transversal (CD) a 2% de deformação. Os resultados são mostrados na Tabela 7:

TABELA 7

		Filme Inventivo 1	Filme Comparativo C
Impacto de dardo (Método-A)	g	985	970
Rasgo Normalizado (MD)	g/cm (g/mil)	86.220,5 (219)	100.787 (256)
Rasgo Normalizado (CD)	g/cm (g/mil)	145.669 (370)	153.150 (389)
Brilho - 45 graus	%	56	62
Opacidade - total	%	20	18
Força de punção	km*N/m ³ (ft*lb _f /in ³)	9.014 (109)	8.683 (105)
Módulo Secante - MD a 2% de tensão	MPa (psi)	193,8 (28116)	194,09 (28151)
Módulo secante - CD a 2% de tensão	MPa (psi)	220,4 (31971)	221,2 (32096)

[0201] Estes dados demonstram que a utilização de uma camada de ligação formada a partir da Resina Inventiva 1 podem ser usados para reduzir a quantidade de poliamida no filme de 10% da espessura total para 5% da espessura total sem comprometer o impacto do dardo. Além disso, a utilização da Resina Inventiva 1 como as camadas de ligação no Filme Inventivo 1 tem um efeito limitado em outras propriedades do filme, notavelmente na ruptura na direção da máquina.

EXEMPLO 3

[0202] Neste exemplo, um filme que incorpora a Resina Inventiva 2 como camadas de ligação é comparado a um filme que incorpora camadas de ligação da Resina Comparativa. Estas resinas de camada de ligação incorporam HDPE enxertado com anidrido maleico como um dos componentes. Cada um dos filmes tem uma espessura total de 0,10 mm (4 mil). O Filme Inventivo 2 tem a seguinte estrutura (A/B/C/B/A, com espessura de camada entre parênteses): DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil))/Resina Inventiva 2 (0,010 mm (0,4 mil))/ Poliamida (0,005 mm (0,2 mil))/ Resina Inventiva 2 (0,010 mm (0,4 mil))/ DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil)). O Filme Comparativo D tem a seguinte estrutura (A/B/C/B/A,

com espessuras de camada entre parênteses): DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil))/Resina Comparativa D (0,010 mm (0,4 mil))/Poliamida (0,005 mm (0,2 mil))/Resina Comparativa D (0,010 mm (0,4 mil))/ DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil)). Os filmes multicamada são produzidos na linha de filme soprado Alpine de 7 camadas como descrito acima.

[0203] As seguintes propriedades são medidas para cada um dos filmes usando as técnicas citadas na seção Métodos de Teste acima: impacto de dardo (Método A), rasgo normalizado na direção da máquina (MD) e direção transversal (CD), brilho (45°), opacidade total, força de punção e módulo secante na direção da máquina (MD) e direção transversal (CD) a 2% de deformação. Os resultados são mostrados na Tabela 8:

TABELA 8

		Filme Inventivo 2	Filme Comparativo D
Impacto de dardo (Método-A)	g	823	619
Rasgo Normalizado (MD)	g/cm (g/mil)	135.827 (345)	141.339 (359)
Rasgo Normalizado (CD)	g/cm (g/mil)	330.315 (839)	205.512 (522)
Brilho - 45 graus	%	65	61
Opacidade - total	%	16	18
Força de punção	km*N/m ³ (ft*lb _f /in ³)	9.510 (115)	9.097 (110)
Módulo Secante - MD a 2% de tensão	MPa (psi)	207,6 (30120)	204,8 (29709)
Módulo secante - CD a 2% de tensão	MPa (psi)	236,9 (34363)	233,7 (33902)

[0204] Estes dados demonstram que o uso de uma camada de ligação formada a partir de resina Inventivo 2, que incorpora a Primeira Composição 1 com uma densidade de 0,9174 g/cm³, ainda podem melhorar significativamente a resistência de um filme multicamada com base no impacto de dardo.

EXEMPLO 4

[0205] Nesse Exemplo, os filmes que incorporam Resinas Inventivas 1, 3, 4 e 5

são avaliados como camadas de ligação em filmes multicamada. Cada uma das Resinas Inventivas incorpora um LLDPE enxertado com anidrido maleico, exceto que as Resinas Inventivas 4 e 5 usam um LLDPE enxertado com anidrido maleico com o dobro da concentração de anidrido maleico. De modo a incluir quantidades globais iguais de anidrido maleico nas Resinas Inventivas, a quantidade de LLDPE enxertado com anidrido maleico nas Resinas Inventivas 4 e 5 é cerca de metade da utilizada nas Resinas Inventivas 1 e 3. As Resinas Inventivas 1 e 4 incorporam a Primeira Composição 2, enquanto as Resinas Inventivas 3 e 5 incorporam a Primeira Composição 2. Cada um dos filmes tem uma espessura total de 0,010 mm (4 mil). O Filme Inventivo 1 é o mesmo preparado acima no Exemplo 1. O Filme Inventivo 3 tem a seguinte estrutura (A/B/C/B/A, com espessura de camada entre parênteses): DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil))/Resina Inventiva 3 (0,010 mm (0,4 mil))/ Poliamida (0,005 mm (0,2 mil))/ Resina Inventiva 3 (0,010 mm (0,4 mil))/ DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil)). O Filme Inventivo 4 tem a seguinte estrutura (A/B/C/B/A, com espessura de camada entre parênteses): DOWLEX™ 2045G (4 mm (1,5 mil))/Resina Inventiva 4 (0,010 mm (0,4 mil))/ Poliamida (0,005 mm (0,2 mil))/ Resina Inventiva 4 (0,010 mm (0,4 mil))/DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil)). O Filme Inventivo 5 tem a seguinte estrutura (A/B/C/B/A, com espessura de camada entre parênteses): DOWLEX™ 2045G (5 mm (1,5 mil))/Resina Inventiva 4 (0,010 mm (5 mil))/Poliamida (0,005 mm (0,2 mil))/Resina Inventiva 5 (0,010 mm (0,4 mil))/ DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil)). Os filmes multicamada são produzidos na linha de filme soprado Alpine de 7 camadas como descrito acima.

[0206] As seguintes propriedades são medidas para cada um dos filmes usando as técnicas citadas na seção Métodos de Teste acima: impacto de dardo (Método A), rasgo normalizado na direção da máquina (MD) e direção transversal (CD), brilho (45°), opacidade total, força de punção e módulo secante na direção da máquina (MD) e direção transversal (CD) a 2% de deformação. Os resultados são mostrados na Tabela 9:

TABELA 9

		Filme Inventivo 1	Filme Inventivo 3	Filme Inventivo 4	Filme Inventivo 5
Impacto de dardo (Método-A)	g	985	838	985	907
Rasgo Normalizado (MD)	g/cm (g/mil)	86.220,5 (219)	81.496,1 (207)	90.157,5 (229)	87.007,9 (221)
Rasgo Normalizado (CD)	g/cm (g/mil)	145.669 (370)	224.016 (569)	153.150 (389)	214.567 (545)
Brilho - 45 graus	%	56	59	61	59
Opacidade - total	%	20	20	21	20
Força de punção	km*N/m ³ (ft*lb _f /in ³)	9.014 (109)	9.179 (111)	7.856 (95)	8.187 (99)
Módulo Secante - MD a 2% de tensão	MPa (psi)	193,8 (28116)	201,5 (29237)	191,6 (27795)	194,6 (28237)
Módulo secante - CD a 2% de tensão	MPa (psi)	220,4 (31971)	231,4 (33564)	216,6 (31418)	221,2 (32086)

[0207] Estes dados demonstram que a quantidade de polietileno enxertado com anidrido maleico utilizado nas Resinas Inventivas influencia as propriedades físicas do filme multicamada. Por exemplo, ao comparar o Filme Inventivo 3 com o Filme Inventivo 5, o Filme Inventivo 5 inclui uma maior quantidade da Primeira Composição 1 que se acredita proporcionar o aumento no impacto do dardo, mas menos polietileno enxertado com anidrido maleico que se acredita proporcionar a diminuição da força de punção.

EXEMPLO 5

[0208] Nesse Exemplo, a força de adesão à poliamida de Resinas Inventivas 1 a 5 e Resinas Comparativas A-D é avaliada. Os Filmes Inventivos 1 a 5 e Filmes Comparativos A-D como descrito acima são avaliados. Os resultados são fornecidos na Tabela 10.

TABELA 10

	Filme Inv. 1	Filme Inv. 2	Filme Inv. 3	Filme Inv. 4	Filme Inv. 5	Filme Compa rativo A	Filme Comp arativo B	Filme Compa rativo C	Filme Compa rativo D
Adesão (N/15 mm)	≥15	16	16	16	16	16	15	18	15

[0209] Os dados demonstram que cada uma das Resinas Inventivas fornece adesão adequada (> 12 N/mm) à camada de poliamida.

EXEMPLO 6

[0210] Acredita-se que a inclusão da Primeira Composição 1 e/ou Primeira Composição 2 contribua para a tenacidade melhorada (por exemplo, impacto de dardo, força de punção e/ou rasgo) das resinas da camada de ligação inventivas. Para avaliar a dureza proporcionada por estas composições, formam-se dois filmes monocamada: monocamada 1 formada por 100% da primeira composição 1 e monocamada 2 formada por 100% da primeira composição 2. Os monofilmes têm uma espessura nominal de 0,02 mm (1 mil). O impacto do dardo (Método A), a força da punção e o rasgo normalizado na direção da máquina (MD) e direção transversal (CD) dos monofilmes são medidos e comparados às mesmas propriedades de filmes multicamada incorporando as Primeiras Composições em Resinas Inventivas usadas nas camadas de ligação. Os valores de impacto do dardo são normalizados (g/cm (g/mil)). Para a Primeira Composição 1, o filme multicamada é Filme Inventivo 3 (de cima), e para a Primeira Composição 2, o filme multicamada é Filme Inventivo 1 (de cima). Os resultados são mostrados nas Tabelas 11 e 12.

TABELA 11

		Monofilme 1	Filme Inventivo 3
Impacto de dardo normalizado (Método-A)	g/cm (g/mil)	547.244,1 (1390)	82.677,2 (210)
Rasgo Normalizado (MD)	g/cm (g/mil)	94.094,5 (239)	81.496,1 (207)
Rasgo Normalizado (CD)	g/cm (g/mil)	219.291 (557)	224.016 (569)
Força de punção	km*N/m ³ (ft*lb _f /in ³)	14.480 (163)	9.179 (111)

TABELA 12

		Monofilme 2	Filme Inventivo 1
Impacto de dardo normalizado (Método-A)	g/cm (g/mil)	610.236,2 (1550)	96.850,4 (246)
Rasgo Normalizado (MD)	g/cm (g/mil)	102.756 (261)	86.220,5 (219)
Rasgo Normalizado (CD)	g/cm (g/mil)	196.063 (498)	145.669 (370)
Força de punção	km*N/m ³ (ft*lb _f /in ³)	31.674 (383)	9.014 (109)

[0211] Como mostrado nas Tabelas 11 e 12, a inclusão das Primeiras Composições 1 e 2 nas Resinas Inventivas parece ser a principal contribuinte para melhorias no impacto global de dardo e na resistência à perfuração de filmes multicamada incluindo tais Resinas Inventivas como camadas de ligação.

EXEMPLO 7

[0212] Neste exemplo, os filmes que incorporam a Resina Inventiva 1 como camadas de ligação são comparados com filmes que incorporam Resina Comparativa C como camadas de ligação. Cada um dos filmes tem 100% de álcool etileno vinílico (EVOH) em sua camada central. Cada um dos filmes tem uma espessura total de 0,10 mm (4 mil). Enquanto os filmes têm a mesma espessura geral, a espessura da camada EVOH é diferente. O Filme Inventivo 6 e o Filme Comparativo E têm uma camada com espessura de 0,005 mm (0,2 mil)

de EVOH. O Filme Inventivo 7 e o Filme Comparativo F têm uma camada com espessura de 0,010 mm (0,4 mil) de EVOH. O Filme Inventivo 6 tem a seguinte estrutura (A/B/C/B/A, com espessura de camada entre parênteses): DOWLEX™ 2045G (1 mm (1,5 mil))/Resina Inventiva 1 (0,010 mm (0,4 mil))/EVOH (0,005 mm (0,2 mil))/ Resina Inventiva 1 (0,010 mm (0,4 mil))/ DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil)). O Filme Comparativo E tem a seguinte estrutura (A/B/C/B/A, com espessuras de camada entre parênteses): DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil))/Resina Comparativa C (0,010 mm (0,4 mil))/EVOH (0,005 mm (0,2 mil))/Resina Comparativa C (0,010 mm (0,4 mil))/ DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,5 mil)). O Filme Inventivo 7 tem a seguinte estrutura (A/B/C/B/A, com espessura de camada entre parênteses): DOWLEX™ 2045G (1 mm (1,4 mil))/Resina Inventiva 1 (0,010 mm (0,4 mil))/EVOH (0,010 mm (0,4 mil))/ Resina Inventiva 1 (0,010 mm (0,4 mil))/ DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,4 mil)). O Filme Comparativo F tem a seguinte estrutura (A/B/C/B/A, com espessuras de camada entre parênteses): DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,4 mil))/Resina Comparativa C (0,010 mm (0,4 mil))/EVOH (0,010 mm (0,4 mil))/Resina Comparativa C (0,010 mm (0,4 mil))/ DOWLEX™ 2045G (0,03 mm (1,4 mil)). Os filmes multicamada são produzidos na linha de filme soprado Alpine de 7 camadas como descrito acima.

[0213] As seguintes propriedades são medidas para cada um dos filmes usando as técnicas citadas na seção Métodos de Teste acima: impacto de dardo (Método A), rasgo normalizado na direção da máquina (MD) e direção transversal (CD), brilho (45°), opacidade total, força de punção e módulo secante na direção da máquina (MD) e direção transversal (CD) a 2% de deformação. Os resultados são mostrados na Tabela 13:

TABELA 13

		Filme Inventivo 6	Filme Comparativo E	Filme Inventivo 7	Filme Comparativo F
Impacto de dardo (Método-A)	g	625	577	580	523
Rasgo Normalizado (MD)	g/cm (g/mil)	424.803,1 (1079)	570.866,1 (1450)	169.685 (431)	169.291 (430)
Rasgo Normalizado (CD)	g/cm (g/mil)	114.173 (290)	263.780 (670)	33.070,9 (84)	51.574,8 (131)
Brilho - 45 graus	%	66	66	66	65
Opacidade - total	%	18	19	19	19
Força de punção	km*N/m ³ (ft*lb _f /in ³)	10.585 (128)	10.0006 (121)	8.931 (108)	8.518 (103)
Módulo Secante - MD a 2% de tensão	MPa (psi)	278,6 (40414)	257,8 (37399)	337,8 (49000)	355,7 (51602)
Módulo secante - CD a 2% de tensão	MPa (psi)	303,2 (43986)	280,3 (40660)	347,3 (50377)	356,6 (51731)

[0214] Estes dados demonstram que a utilização de uma camada de ligação formada a partir da Resina Inventiva 1 pode ser utilizada para melhorar o dardo e a perfuração em filmes contendo uma camada de EVOH. Os dados também demonstram que uma alteração na espessura da camada EVOH não parece afetar a escala absoluta de melhoria proporcionada pela camada de ligação inventiva.

REIVINDICAÇÕES

1. Resina para uso como camada de ligação em uma estrutura multicamada, em que a resina é caracterizada pelo fato de compreender:

- uma primeira composição, em que a primeira composição compreende pelo menos um polímero à base de etileno, e em que a primeira composição compreende um valor de Índice de Distribuição de Comonômero Ponderado Molecular (MWCDI) superior a 0,9, sendo que o MWCDI é medido de acordo com o método GPC-IR; e

- uma razão de índice de fusão (I_{10}/I_2) que satisfaz a seguinte equação:

$$I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log (I_2),$$

- os índices de fusão I_2 e I_{10} sendo medidos de acordo com ASTM D-1238 (método B) a 190° e em 2,16 kg e 10 kg de carga, respectivamente; e

- um polietileno enxertado com anidrido maleico compreendendo um polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico, um polietileno de baixa densidade linear enxertado com anidrido maleico, um elastômero de polietileno enxertado com anidrido maleico, ou uma combinação dos mesmos;

sendo que a quantidade de constituinte de anidrido maleico enxertado sobre a cadeia de polietileno é maior que 0,05 por cento em peso a 3 por cento em peso, com base no peso do polietileno, como determinado pela análise de titulação, análise FTIR ou qualquer outro método apropriado; e

- sendo que a resina compreende 80 a 95 por cento em peso da primeira composição e 5 a 20 por cento em peso do polietileno enxertado com anidrido maleico.

2. Resina, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender adicionalmente um elastômero de poliolefina.

3. Resina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de a primeira composição ter um valor de MWCDI menor que ou igual a 10,0.

4. Resina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de a primeira composição ter uma ou mais dentre as seguintes características: um valor de ZSVR de 1,2 a 3,0; uma razão de índice de fusão

I10/I2 menor ou igual a 9,2; e/ou um nível de insaturação de vinila maior que 10 vinilas por 1.000.000 de carbonos totais.

5. Pelete, caracterizado pelo fato de ser formado a partir da resina, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

6. Estrutura multicamada, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos três camadas cada camada tendo superfícies faciais opostas e dispostas na ordem A/B/C, em que:

- Camada A compreende polietileno;
- Camada B compreende a resina, definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, em que uma superfície facial superior da Camada B está em contato aderente com uma superfície facial inferior da Camada A; e
- Camada C compreende poliamida, álcool etileno-vinílico ou combinações dos mesmos, sendo que uma superfície facial superior da Camada C está em contato aderente com uma superfície facial inferior da Camada B.

7. Estrutura multicamada, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de a Camada B compreender pelo menos 2,5% da espessura total da estrutura multicamada.

8. Estrutura multicamada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 7, caracterizada pelo fato de a Camada B exibir um valor de impacto de dardo normalizado, pelo menos duas vezes o valor de dardo normalizado da estrutura multicamada quando medido de acordo com ASTM D1709 (Método A), e sendo que a camada B exibe um valor de resistência à perfuração normalizado maior que o valor de resistência à perfuração normalizado da estrutura multicamada quando medido de acordo com ASTM D5748.

9. Artigo, caracterizado pelo fato de ser formado a partir da estrutura multicamada, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 6 a 8.

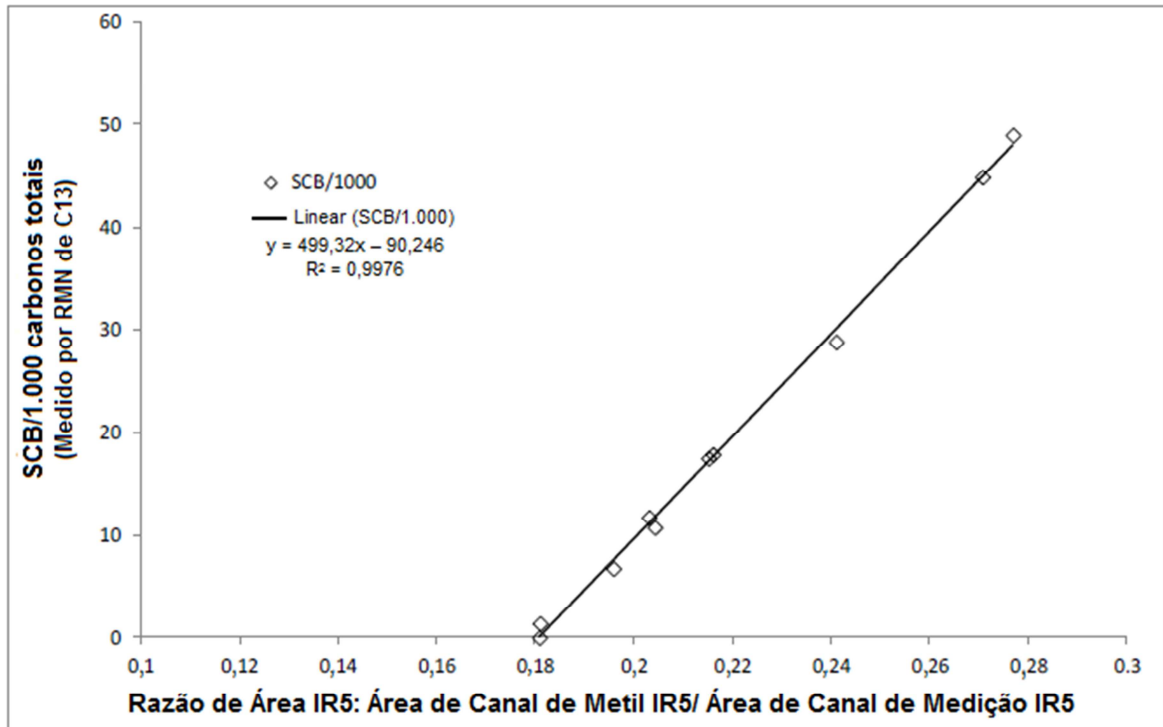


FIGURA 1

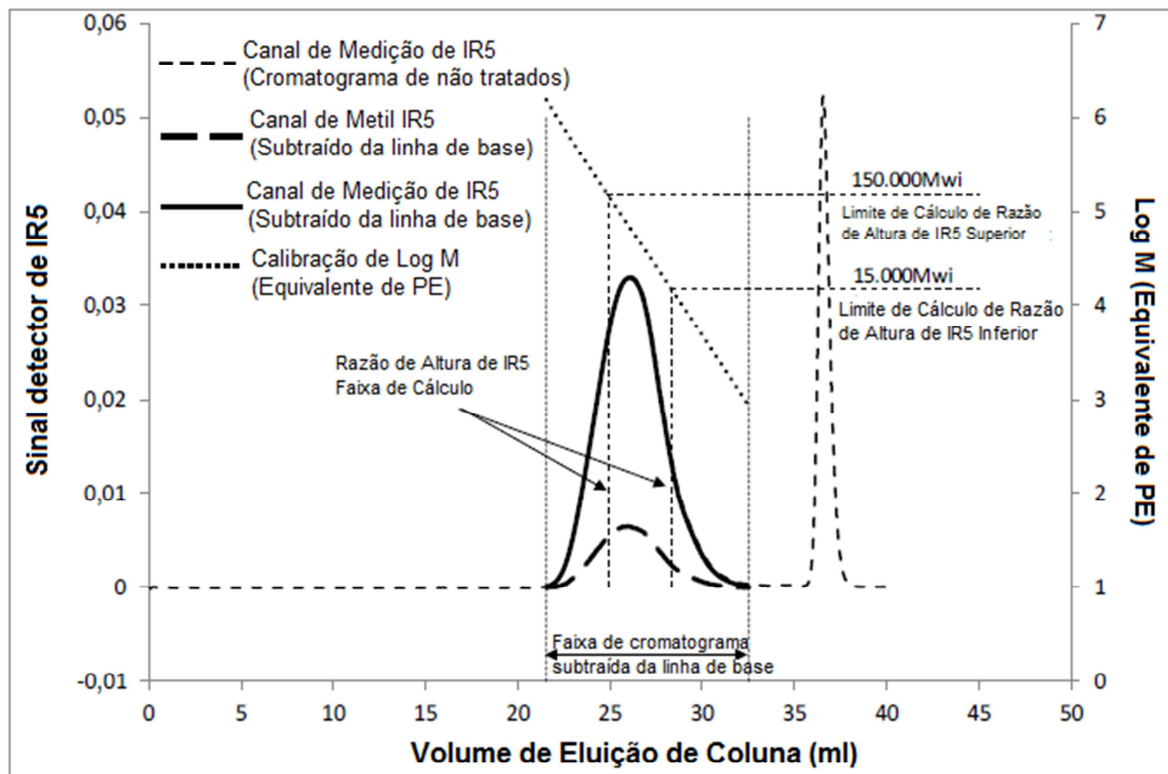


FIGURA 2

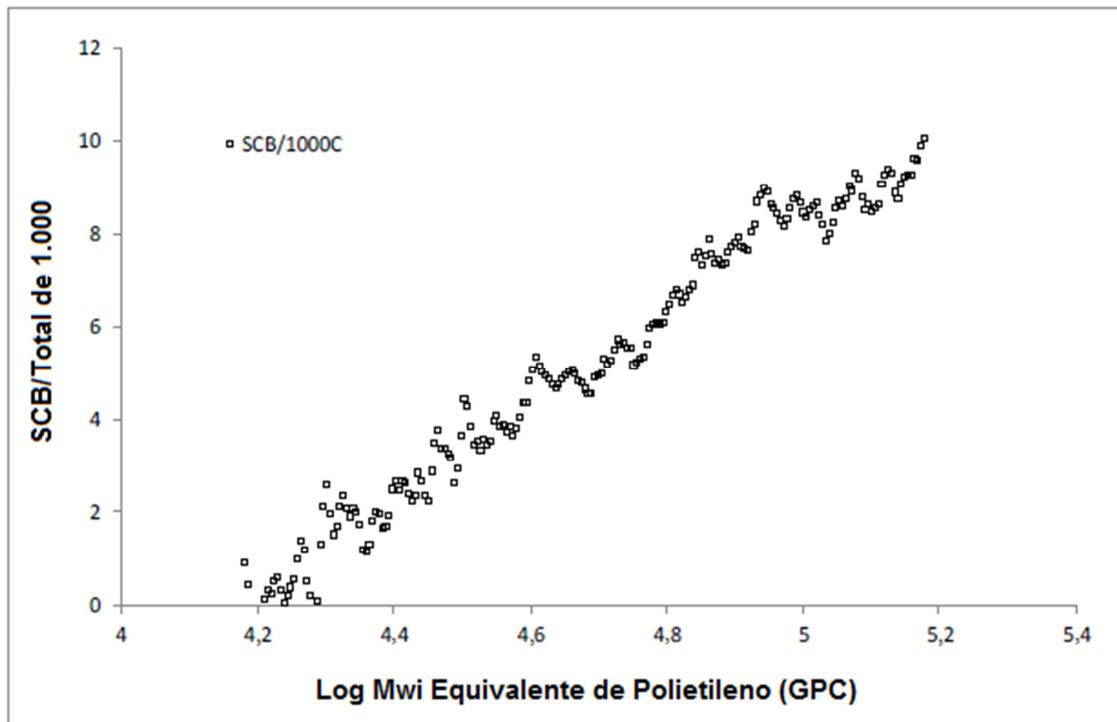


FIGURA 3

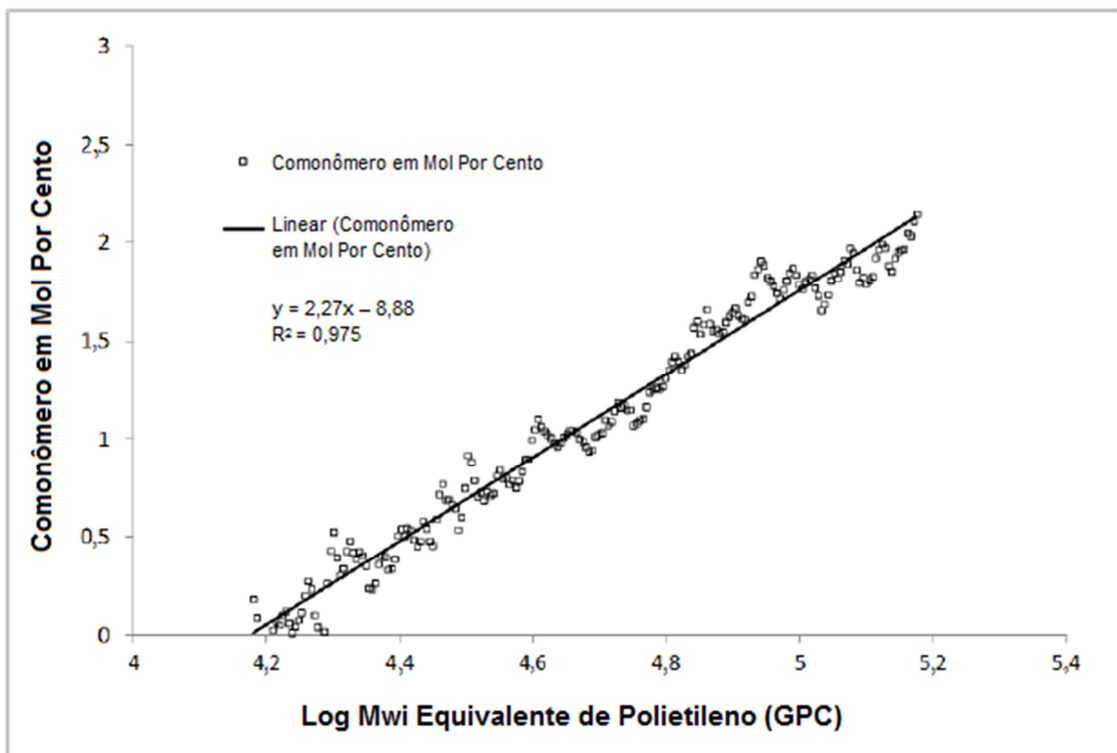


FIGURA 4