

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

(21) **PI0621167-4 A2**

(22) Data de Depósito: 12/12/2006
(43) Data da Publicação: 29/11/2011
(RPI 2134)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 210/02

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE UM OU MAIS INTERPOLÍMEROS DE ETILENO, ARTIGO E PROCESSO PARA FUNCIONALIZAR UM OU MAIS POLÍMEROS NUMA COMPOSIÇÃO

(30) Prioridade Unionista: 29/12/2005 US 60/754,908

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

(72) Inventor(es): Teresa P. Karjala

(74) Procurador(es): Paulo Sérgio Scatamburlo

(86) Pedido Internacional: PCT US2006047296 de 12/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/078697 de 12/07/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE UM OU MAIS INTERPOLÍMEROS DE ETILENO, ARTIGO E PROCESSO PARA FUNCIONALIZAR UM OU MAIS POLÍMEROS NUMA COMPOSIÇÃO. A invenção provê uma composição compreendendo um ou mais interpolímeros de etileno e sendo que os interpolímeros ou a composição têm uma viscosidade de massa fundida de 1 a 30.000 cP a 177°C e pelo menos um interpolímero de etileno tem um Rv de 0,3 a 0,99. A invenção provê ainda uma composição compreendendo ainda pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW) e pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW), sendo que a composição tem uma viscosidade de massa fundida de 1 a 30.000 cP a 177°C e a soma dos Rv do interpolímero de etileno de baixo peso molecular e do interpolímero de etileno de alto peso molecular é de 0,3 a 2. A invenção provê ainda processos para preparar tais composições, processos para funcionalizar os interpolímeros de tais composições, e artigos compreendendo pelo menos um componente preparado a partir de uma composição inventiva.

"COMPOSIÇÃO DE UM OU MAIS INTERPOLÍMEROS DE ETILENO, ARTIGO E PROCESSO PARA FUNCIONALIZAR UM OU MAIS POLÍMEROS NUMA COMPOSIÇÃO".

A invenção refere-se às composições compreendendo um ou
5 mais interpolímeros de etileno. A invenção provê também
composições compreendendo pelo menos um interpolímero de
etileno de baixo peso molecular (LMW), e pelo menos um
interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW).
Tais composições têm uma viscosidade de massa fundida de
10 1 a 30.000 cP a 177°C. Além disso, estas composições
contêm níveis relativamente elevados de grupos vinila. A
invenção provê ainda processos para preparar tais
composições, processos para funcionalizar os
interpolímeros de tais composições, e artigos preparados
15 a partir das mesmas.

Histórico da invenção

Polímeros de hidrocarbonetos de baixo peso molecular são
amplamente usados numa variedade de aplicações, tais
como, tintas de impressão, auxiliares de processamento,
20 agentes desmoldantes, velas, polimentos, e
particularmente, em revestimentos e adesivos. Em
particular, polímeros muito cristalinos têm atraído
interesse crescente para misturar com outros componentes
para produzir tintas de impressão resistentes à abrasão.
25 Também se usam estes polímeros para alisamento de tinta e
para a preparação de ceras emulsificáveis para materiais
de limpeza. Uma importante aplicação é em sistemas hot
melt, particularmente revestimentos hot melt e adesivos
hot melt. Em geral, usam-se ceras parafínicas ou ceras
30 micro-cristalinas em tais aplicações hot melt, mas ceras
parafínicas e ceras micro-cristalinas moles ambas têm
pontos de fusão relativamente baixos. Ceras micro-
cristalinas duras têm pontos de fusão maiores, mas são
relativamente caras e têm altas viscosidades. Em alguns
35 sistemas elas também dão origem a problemas de
incompatibilidade.

A publicação internacional N° WO 03/087178 divulga um

artigo de manufatura, que compreende um copolímero de etileno e um monômero aromático de vinila tendo um peso molecular menor que 15.000. Preferivelmente, o copolímero se caracteriza por uma cadeia principal tendo um primeiro e um segundo grupos extremos terminais. O primeiro grupo extremo terminal é um grupo metila, e o segundo grupo extremo terminal é um grupo vinila, e a razão do grupo metila terminal para o grupo vinila terminal é 0,8:1 a 1:0,8.

10 A patente U.S. nº 5.433.757 divulga um combustível solúvel em óleo e um aditivo de óleo de lubrificação, compreendendo pelo menos um polímero de etileno/ α -olefina terminalmente insaturado com peso molecular médio numérico de 300 a 20.000, substituído com parcelas
15 produtoras de ácido mono ou dicarboxílico. A insaturação terminal compreende insaturação de etilideno terminal.

A publicação internacional Nº WO 2004/031292 divulga uma composição termoplástica compreendendo o seguinte: (I) de 1 a 99 por cento em peso da composição total, de pelo menos um copolímero termoplástico, por exemplo, um
20 copolímero em blocos de estireno, e (II) de 1 a 99 por cento em peso da composição total, de pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina ramificado homogeneamente, por exemplo, um interpolímero de
25 etileno/1-octeno tendo uma densidade menor ou igual a 0,899 g/cm³, e uma viscosidade Brookfield maior que 500 cP (a 177°C (350°F)).

A patente U.S. nº 6.100.224 divulga um copolímero compreendendo unidades de um monômero dicarboxílico
30 insaturado e um macromonômero de etileno/ α -olefina. O macromonômero é um polímero de etileno/ α -olefina insaturado compreendendo unidades de etileno e pelo menos uma α -olefina representada pela fórmula CH₂=CHR^a, onde R^a é um grupo alquila linear de C₁-C₁₈ ou um grupo alquila ramificado de C₃-C₁₈. O polímero de etileno/ α -olefina tem
35 um peso molecular médio numérico de cerca de 500 a 100.000, e pelo menos 30% da insaturação no polímero de

etileno/ α -olefina é vinilideno terminal. O copolímero tem uma cadeia principal de carbono-carbono, e contém grupos succínicos e grupos hidrocarbila. O copolímero pode ser derivado por reação com reagentes nucleófilos, incluindo

5 monoaminas, poliaminas, monoálcoois, polióis, aminoálcoois, compostos metálicos reagentes e misturas dos mesmos. Os copolímeros derivados podem ser pós-tratados com um ou mais agentes de pós-tratamento.

A publicação internacional N° WO 2004/035680 divulga

10 composições poliméricas muito carregadas compreendendo copolímeros e homopolímeros de etileno e/ou α -olefina, ou misturas dos mesmos, e carregados com altas concentrações de cargas ou aditivos.

A publicação internacional N° WO 2005/100501 divulga um

15 artigo compreendendo um componente funcional, um agente de pegajosidade, e um polímero olefínico. O polímero olefínico compreende uma ou mais olefinas de C_3 a C_{40} , e opcionalmente, uma ou mais diolefinas, e menos que 5 mols de etileno, e tem uma película T pontual de 1 N ou mais,

20 um M_w de 100.000 ou menos, um índice de ramificação (g') de 0,95 ou menos, medido no M_z do polímero. O composto de funcionalização é selecionado de polímeros funcionalizados, oligômeros funcionalizados ou agentes nucleantes beta.

25 A patente U.S. n° 6.875.816 divulga uma composição compreendendo um componente ramificado de alto peso molecular, e um componente ramificado de baixo peso molecular. Algumas das composições poliméricas divulgadas se caracterizam por uma ausência substancial de

30 ramificações amila ou metila, e uma resistência à fusão que satisfaz a seguinte relação: $MS \geq x/\ell_2 + y$.

A publicação internacional N° WO 2002/36651 divulga copolímeros de propileno/etileno com um conteúdo de etileno entre 8 e 32 por cento molar, e enxertados com

35 anidrido maleico e um peróxido. Divulgam-se composições baseadas em poliolefinas adicionais em WO 2005/111145.

Permanece a necessidade por polímeros de etileno de pesos

moleculares menores com o balanço apropriado de viscosidade e cristalinidade para uso em revestimentos, adesivos e outras aplicações. Igualmente, há necessidade de polímeros de pesos moleculares menores funcionalizados com o balanço apropriado de viscosidade, conteúdo de vinila e cristalinidade para aderência melhorada e outras aplicações. Pelo menos algumas destas necessidades e outras foram satisfeitas pela invenção seguinte.

Sumário da invenção

10 A invenção provê uma composição compreendendo um ou mais interpolímeros de etileno, e sendo que a composição tem uma viscosidade de massa fundida de 1 a 30.000 cP a 177°C, e sendo que pelo menos um interpolímero de etileno tem um Rv de 0,3 a 0,99.

15 A invenção provê também uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW), e pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW), e sendo que a composição tem uma viscosidade de massa fundida de 1 a 30.000 cP a 177°C, e
20 sendo que a soma dos Rv do interpolímero de etileno de baixo peso molecular e do interpolímero de etileno de baixo peso molecular é de 0,3 a 2.

A invenção provê também produtos de funcionalização das composições inventivas.

25 Além disso, a invenção provê um processo para funcionalizar um ou mais polímeros numa composição, a dita composição compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW), e pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW), e
30 sendo que a soma dos Rv do interpolímero de etileno de baixo peso molecular e do interpolímero de etileno de alto peso molecular é de 0,3 a 2, e sendo que o dito processo compreende reagir o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW), e/ou o pelo
35 menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) com pelo menos um agente de funcionalização.

Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 mostra perfis de cromatografia de permeação em gel (GPC) para séries de polimerização por bateladas 1-5 (amostras B1-B5).

5 A Figura 2 mostra perfis de cromatografia de permeação em gel (GPC) para séries de polimerização por bateladas 6-10 (amostras B6-B10).

A Figura 3 mostra perfis (aquecimento) de cromatografia de permeação em gel (GPC) para séries de polimerização por bateladas 1-8 e 10 (amostras B1-B8 e B10).

10 A Figura 4 mostra perfis de viscosidade para amostras de polimerização por bateladas, B4 e B5, e duas resinas comparativas.

A Figura 5 mostra o perfil de GPC de amostra B4 e das duas frações de amostra B4 determinadas por fracionamento com solvente/não solvente.

A Figura 6 mostra o perfil de GPC de amostra B5 e das duas frações de amostra B5 determinadas por fracionamento com solvente/não solvente.

20 A Figura 7 mostra perfis de GPC para duas amostras de um processo de polimerização contínuo (amostra R1 e R1A).

A Figura 8 mostra perfis de GPC (aquecimento) para duas amostras de um processo de polimerização contínuo (amostra R1 e R1A).

25 A Figura 9 mostra perfis de GPC de amostra R1 de um processo de polimerização contínuo e das frações de amostra R1 de fracionamento por solvente/não solvente.

A Figura 10 mostra perfis de GPC de amostra R1A de um processo de polimerização contínuo e das frações de amostra R1A de fracionamento por solvente/não solvente.

30 A Figura 11 mostra um gráfico de "Porcentagem de cristalinidade contra Densidade" para duas resinas inventivas e várias resinas comparativas (descrito na patente U.S. n° 6.054.544).

Descrição detalhada da invenção

35 Tal como discutido acima, a invenção provê interpolímeros de etileno de baixo peso molecular com um nível elevado de terminação vinila, e composições contendo os mesmos.

Tais interpolímeros de etileno de baixo peso molecular podem ser preparados num reator de batelada ou num processo contínuo. Estes interpolímeros têm viscosidades da ordem de 1 a 30.000 cP a 177°C. O conteúdo maior de
5 vinila permite níveis mais elevados de funcionalização destes polímeros. A invenção provê também composições compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular e pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular aqui descritos.

10 Mais especificamente, a invenção provê uma composição compreendendo um ou mais interpolímeros de etileno, e sendo que os interpolímeros ou a composição têm uma viscosidade de massa fundida de 1 a 30.000 cP a 177°C, preferivelmente de 2 a 20.000 cP a 177°C, e mais
15 preferivelmente de 5 a 10.000 cP a 177°C, e sendo que pelo menos um interpolímero de etileno tem um Rv de 0,3 a 0,99, preferivelmente de 0,4 a 0,99, e mais preferivelmente de 0,5 a 0,99. Preferivelmente, a composição tem uma viscosidade de massa fundida de 1 a
20 30.000 cP a 177°C, preferivelmente de 2 a 20.000 cP a 177°C, e mais preferivelmente de 5 a 10.000 cP a 177°C. Noutra incorporação, a distribuição de peso molecular, M_w/M_n , do um ou mais interpolímeros de etileno, no total, é de 2 a 100, preferivelmente de 2 a 70.

25 Noutra incorporação o peso molecular médio ponderal do um ou mais interpolímeros de etileno, no total, é de 500 a 75.000 g/mol, preferivelmente de 1.000 a 50.000 g/mol, e mais preferivelmente de 2.000 a 25.000 g/mol. Já noutra incorporação, o peso molecular médio numérico do um ou
30 mais interpolímeros de etileno, no total, é de 100 a 40.000 g/mol, preferivelmente de 100 a 10.000 g/mol, mais preferivelmente de 200 a 5.000 g/mol.

Noutra incorporação, a densidade do um ou mais interpolímeros de etileno, no total, é de 0,86 g/cm³ a
35 0,96 g/cm³, preferivelmente de 0,85 g/cm³ a 0,95 g/cm³, e mais preferivelmente de 0,84 g/cm³ a 0,94 g/cm³.

Já noutra incorporação, a percentagem de cristalinidade

do um ou mais interpolímeros de etileno, no total, é de 10 por cento a 90 por cento, preferivelmente de 20 por cento a 85 por cento, e mais preferivelmente de 30 por cento a 80 por cento.

- 5 Já noutra incorporação, o pelo menos um interpolímero de etileno contém de 0,1 por cento molar a 50 por cento molar de pelo menos um comonômero, preferivelmente de 0,15 por cento molar a 25 por cento molar de pelo menos um comonômero, mais preferivelmente de 0,2 por cento
- 10 molar a 10 por cento molar de pelo menos um comonômero (baseado no total de mols de monômeros polimerizáveis). Noutra incorporação da invenção, o comonômero é selecionado de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-
- 15 octeno, 1-noneno ou 1-deceno, e preferivelmente de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, ou 1-octeno. Noutra incorporação, o pelo menos um interpolímero de etileno não contém um comonômero aromático de vinila.
- Noutra incorporação, a composição tem uma porcentagem
- 20 total de cristalinidade de acordo com a seguinte desigualdade:

$$\text{porcentagem de cristalinidade} > 614 * (\text{densidade em g/cm}^3) - 509$$

- 25 sendo que a porcentagem de cristalinidade é o $((\text{calor de fusão em J/g}) / (292 \text{ J/g para polietileno})) * 100$. A densidade é a densidade da composição. Numa incorporação adicional a composição compreende ainda menos que um por cento em peso de um ou mais aditivos, baseado no peso
- 30 total da composição. Numa incorporação adicional, o um ou mais aditivos são um ou mais estabilizadores.
- A invenção provê também composições que contêm uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas. A invenção provê também uma composição compreendendo o
- 35 produto de reação do seguinte: (1) uma composição compreendendo um ou mais interpolímeros de etileno, e sendo que os interpolímeros ou a composição têm uma

viscosidade de massa fundida de 1 a 30.000 cP a 177°C, e sendo que pelo menos um interpolímero de etileno tem um Rv de 0,2 a 0,99, e (2) pelo menos um composto insaturado contendo pelo menos um heteroátomo; e sendo que o produto

5 de reação compreende pelo menos um interpolímero de etileno contendo um grupo funcional. Numa incorporação adicional, o grupo funcional é selecionado do grupo consistindo de halogênio, hidroxila, anidrido, amina, amida, ácido carboxílico, éster, éter, silano e nitrila.

10 Tais composições podem conter uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

A invenção provê também um artigo compreendendo pelo menos um componente formado a partir da composição inventiva aqui descrita. Um artigo pode compreender uma

15 combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

A invenção provê também uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW), e pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW), e sendo que os interpolímeros ou a

20 composição têm uma viscosidade de massa fundida de 1 a 30.000 cP a 177°C, preferivelmente de 2 a 20.000 cP a 177°C, e mais preferivelmente de 5 a 10.000 cP a 177°C, e sendo que a soma dos Rv do interpolímero de etileno de baixo peso molecular e do interpolímero de etileno de

25 alto peso molecular é de 0,3 a 2, preferivelmente de 1 a 2, e mais preferivelmente de 1,1 a 1,9, e ainda mais preferivelmente de 1,2 a 1,8. Preferivelmente, a composição tem uma viscosidade de massa fundida de 1 a 30.000 cP a 177°C, preferivelmente de 2 a 20.000 cP a

30 177°C, e mais preferivelmente de 5 a 10.000 cP a 177°C.

Numa incorporação, o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW) tem uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de 1 a 5, preferivelmente de 1,5 a 4, mais preferivelmente de 2 a

35 3,5, e o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) tem uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de 1 a 10, preferivelmente de 2 a 8,

mais preferivelmente de 2 a 5.

Noutra incorporação, o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW) tem um peso molecular médio ponderal de 100 a 5.000, preferivelmente de 200 a 3.000, e mais preferivelmente de 200 a 2.000, e o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) tem um peso molecular médio ponderal de 10.000 a 1.000.000 g/mol, preferivelmente de 10.000 a 500.000 g/mol, mais preferivelmente de 10.000 a 300.000 g/mol, e ainda mais preferivelmente de 10.000 a 200.000 g/mol.

Noutra incorporação, o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) tem um peso molecular médio ponderal de 10.000 a 600.000 g/mol, preferivelmente de 10.000 a 300.000 g/mol, mais preferivelmente de 10.000 a 200.000 g/mol, e ainda mais preferivelmente de 10.000 a 100.000 g/mol.

Noutra incorporação, o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW) tem um peso molecular médio numérico de 50 a 2.500 g/mol, preferivelmente de 50 a 2.000 g/mol, e mais preferivelmente de 100 a 1.000 g/mol, e o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) tem um peso molecular médio numérico de 5.000 a 500.000 g/mol, preferivelmente de 5.000 a 100.000 g/mol, e mais preferivelmente de 5.000 a 50.000 g/mol.

Noutra incorporação, o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) tem um peso molecular médio numérico de 5.000 a 500.000 g/mol, preferivelmente de 5.000 a 300.000 g/mol, preferivelmente de 10.000 a 100.000 g/mol.

Noutra incorporação, o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW) tem um Rv de 0,7 a 0,99, preferivelmente de 0,8 a 0,98, e mais preferivelmente de 0,9 a 0,98, e o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) tem um Rv de 0,2 a 0,8, preferivelmente de 0,3 a 0,7. Noutra

incorporação, a razão do "Rv do pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW)" para o "Rv do pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW)" é de 1:1 a 5:1, 5 preferivelmente de 1:1 a 4:1, e mais preferivelmente de 1:1 a 3:1.

Noutra incorporação, o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW) contém de 0,2 a 20 por cento em peso, preferivelmente de 0,5 a 10 por cento 10 em peso, de pelo menos um comonômero (baseado no peso total de monômeros polimerizáveis para o LMW), e o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) contém de 0,1 a 40 por cento em peso, preferivelmente de 1 a 30 por cento em peso, e mais 15 preferivelmente de 4 a 30 por cento em peso, de pelo menos um comonômero (baseado no peso total de monômeros polimerizáveis para o HMW).

Já em outra incorporação, o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW) contém de 0,1 a 20 20 por cento molar de pelo menos um comonômero (baseado no total de mols de monômeros polimerizáveis para o LMW), e o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) contém de 0,1 a 40 por cento molar de pelo menos um comonômero (baseado no peso total de 25 monômeros polimerizáveis para o HMW). Já em outra incorporação, o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW) contém de 0,5 a 10 por cento molar de pelo menos um comonômero (baseado no total de mols de monômeros polimerizáveis para o LMW), e o pelo 30 menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) contém de 4 a 30 por cento molar de pelo menos um comonômero (baseado no peso total de monômeros polimerizáveis para o HMW).

Noutra incorporação da invenção, cada comonômero é 35 selecionado independentemente de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno ou 1-deceno, e

preferivelmente de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, ou 1-octeno.

Noutra incorporação, o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular não contém um comonômero aromático de vinila. Noutra incorporação, o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular não contém um comonômero aromático de vinila. Noutra incorporação, tanto o interpolímero de etileno de baixo peso molecular quanto o interpolímero de etileno de alto peso molecular não contém um comonômero aromático de vinila.

Noutra incorporação, o interpolímero de etileno de alto peso molecular está presente numa quantidade menor que a do interpolímero de etileno de baixo peso molecular. Numa incorporação adicional, o interpolímero de etileno de alto peso molecular contém uma quantidade maior de incorporação de comonômero.

Noutra incorporação da invenção, o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW) tem uma porcentagem menor de incorporação de comonômero que a do pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW). Numa incorporação adicional, a composição compreende menos ou igual a 10 por cento em peso, preferivelmente menos ou igual a 5 por cento em peso do interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW), baseado no peso total da composição. A invenção provê também composições que contêm uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

Noutra incorporação, as composições inventivas têm uma porcentagem de cristalinidade de acordo com a seguinte desigualdade:

$$\text{porcentagem de cristalinidade} > 614 * (\text{densidade em g/cm}^3) - 509$$

sendo que a porcentagem de cristalinidade é o $((\text{calor de fusão em J/g}) / (292 \text{ J/g para polietileno})) * 100$. A densidade é a densidade da composição. Numa incorporação

adicional a composição compreende ainda menos que um por cento em peso de um ou mais aditivos, baseado no peso total da composição. Numa incorporação adicional, o um ou mais aditivos são um ou mais estabilizadores.

- 5 A invenção provê também uma composição compreendendo o produto de reação do seguinte: (1) uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW), e pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW), e sendo que os
10 interpolímeros ou a composição têm uma viscosidade de massa fundida de 1 a 30.000 cP a 177°C, e sendo que a soma dos Rv do interpolímero de etileno de baixo peso molecular e do interpolímero de etileno de alto peso molecular é de 0,3 a 2, e (2) pelo menos um composto
15 insaturado contendo pelo menos um heteroátomo.

Numa incorporação adicional, o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular e/ou o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular são funcionalizados com pelo menos um composto
20 insaturado contendo pelo menos um heteroátomo. Noutra incorporação da invenção, o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular é funcionalizado com pelo menos um composto insaturado contendo pelo menos um heteroátomo.

- 25 Já noutra incorporação, o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular e/ou o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular são funcionalizados com pelo menos um composto contendo carbonila. Noutra incorporação da invenção, o pelo menos
30 um interpolímero de etileno de baixo peso molecular é funcionalizado com pelo menos um composto contendo carbonila.

Noutra incorporação da invenção, o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular e/ou o
35 pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular são funcionalizados com pelo menos um composto silano. Noutra incorporação da invenção, o pelo menos um

interpolímero de etileno de baixo peso molecular é funcionalizado com pelo menos um composto silano.

As composições funcionalizadas podem conter uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

5 A invenção provê também um artigo compreendendo pelo menos um componente formado a partir de uma composição inventiva aqui descrita. Um artigo inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

10 A invenção provê também um processo para funcionalizar um ou mais polímeros numa composição, a dita composição compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW), e pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW), e sendo que os
15 interpolímeros ou a composição têm uma viscosidade de massa fundida de 1 a 30.000 cP a 177°C, e a soma dos Rv do interpolímero de etileno de baixo peso molecular e do interpolímero de etileno de alto peso molecular é de 1 a 2, e o dito processo compreende reagir pelo menos um
20 interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW), e/ou pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) com pelo menos um agente de funcionalização.

Numa incorporação, o pelo menos um agente de
25 funcionalização é um dos seguintes: um halogênio ou um composto contendo halogênio, um composto contendo epóxido, um composto contendo carbonila, um composto contendo sulfonila, ou um composto silano.

Numa incorporação adicional, a soma dos Rv do
30 interpolímero de etileno de baixo peso molecular e do interpolímero de etileno de alto peso molecular é de 1,1 a 1,9, e preferivelmente de 1,2 a 1,8.

A invenção provê também processos para funcionalizar as composições inventivas compreendendo ainda incorporações
35 ou combinações das incorporações aqui descritas.

A invenção provê também um processo para preparar uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero de

etileno de baixo peso molecular (LMW), e pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW), e sendo que o dito processo compreende polimerizar etileno e pelo menos um outro monômero na presença de sistema catalisador aqui descrito.

A invenção provê também processos para preparar as composições inventivas, compreendendo ainda incorporações ou combinações de incorporações aqui descritas.

Incorporações adicionais da invenção e as vantagens da invenção tornam-se evidentes com a descrição seguinte.

Composição I

A composição inventiva contém um ou mais interpolímeros de etileno. Os interpolímeros ou a composição têm uma viscosidade de massa fundida de 1 cP a 30.000 cP, preferivelmente de 2 cP a 20.000 cP, e mais preferivelmente de 5 cP a 10.000 cP a 177°C. Todos os valores individuais e subfaixas de 1 cP a 30.000 cP estão aqui incluídos e divulgados. Mede-se a viscosidade de massa fundida usando um viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F).

Noutra incorporação, os interpolímeros ou a composição têm uma viscosidade de massa fundida de 1 cP a 60.000 cP, preferivelmente de 2 cP a 40.000 cP, e mais preferivelmente de 5 cP a 20.000 cP a 149°C. Todos os valores individuais e subfaixas de 1 cP a 60.000 cP estão aqui incluídos e divulgados. Mede-se a viscosidade de massa fundida usando um viscosímetro Brookfield a 149°C (300°F).

Noutra incorporação, a composição contém pelo menos um interpolímero de etileno que tem um valor de Rv de 0,3 a 0,99, preferivelmente de 0,4 a 0,99, e mais preferivelmente de 0,5 a 0,99. Todos os valores individuais e subfaixas de 0,3 a 0,99 estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, a composição contém de 15 a 60 grupos vinila por 1000 átomos de carbono, preferivelmente de 25 a 50 grupos vinila por 1000 átomos de carbono.

Todos os valores individuais e subfaixas de 15 a 60 grupos vinila por 1000 átomos de carbono estão aqui incluídos e divulgados.

5 Noutra incorporação, a distribuição de peso molecular, M_w/M_n , do um ou mais interpolímeros de etileno da composição é de 2 a 100, preferivelmente de 2 a 80, e mais preferivelmente de 2 a 70. Todos os valores individuais e subfaixas de 2 a cerca de 100 estão aqui incluídos e divulgados.

10 Noutra incorporação, o peso molecular médio ponderal, M_w , do um ou mais interpolímeros de etileno da composição é de 500 a 75.000 g/mol, preferivelmente de 1.000 a 50.000 g/mol, e mais preferivelmente de 2.000 a 25.000 g/mol. Todos os valores individuais e subfaixas de 500 a cerca
15 de 75.000 g/mol estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, o peso molecular médio numérico, M_n , do um ou mais interpolímeros de etileno da composição é de 100 a 40.000 g/mol, preferivelmente de 100 a 10.000 g/mol, mais preferivelmente de 200 a 5.000 g/mol, ainda
20 mais preferivelmente de 250 a 3.000 g/mol e muitíssimo preferivelmente de 200 a 2.000 g/mol, ou de 200 a 1000 g/mol. Todos os valores individuais e subfaixas de 100 a cerca de 40.000 g/mol estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, a densidade do um ou mais
25 interpolímeros de etileno da composição é de 0,86 g/cm³ a 0,96 g/cm³, preferivelmente de 0,87 g/cm³ a 0,95 g/cm³, e mais preferivelmente de 0,88 g/cm³ a 0,94 g/cm³. Todos os valores individuais e subfaixas de 0,86 g/cm³ a 0,96 g/cm³ estão aqui incluídos e divulgados.

30 Noutra incorporação, a densidade do um ou mais interpolímeros de etileno da composição é menor que 0,93 g/cm³, preferivelmente menor que 0,92 g/cm³, e mais preferivelmente menor que 0,91 g/cm³, ou menor que 0,90 g/cm³. Noutra incorporação, a densidade do um ou mais
35 interpolímeros de etileno da composição é maior que 0,86 g/cm³, preferivelmente maior que 0,87 g/cm³, e mais preferivelmente maior que 0,88 g/cm³.

Noutra incorporação, a porcentagem de cristalinidade do um ou mais interpolímeros de etileno da composição é de 10 por cento a 90 por cento, preferivelmente de 20 por cento a 85 por cento, e mais preferivelmente de 30 por cento a 80 por cento. Todos os valores individuais e subfaixas de 10 por cento a 90 por cento estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, a porcentagem de cristalinidade do um ou mais interpolímeros de etileno da composição é maior que 30 por cento, preferivelmente maior que 35 por cento, e mais preferivelmente maior que 40 por cento.

Noutra incorporação, o um ou mais interpolímeros de etileno da composição têm pelo menos uma temperatura de fusão, T_m , de 60°C a 120°C, preferivelmente de 70°C a 110°C, e mais preferivelmente de 80 a 100°C. Todos os valores individuais e subfaixas de 60°C a 120°C estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, o um ou mais interpolímeros de etileno da composição têm pelo menos uma temperatura de cristalização, T_c , de 50°C a 110°C, preferivelmente de 60°C a 100°C, e mais preferivelmente de 50 a 90°C. Todos os valores individuais e subfaixas de 50°C a 110°C estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, pelo menos um interpolímero de etileno da composição contém 0,1 por cento em peso a 50 por cento em peso de pelo menos um comonômero, e preferivelmente de 0,5 por cento em peso a 25 por cento em peso, e mais preferivelmente de 1 por cento em peso a 15 por cento em peso (baseado no peso total de monômeros polimerizáveis). Todos os valores individuais e subfaixas de 0,1 por cento em peso a 50 por cento em peso estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, pelo menos um interpolímero de etileno da composição contém 0,1 por cento molar a 50 por cento molar de pelo menos um comonômero, e preferivelmente de 0,15 por cento molar a 25 por cento molar, e mais preferivelmente de 0,2 por cento molar a 10

por cento molar, e ainda mais preferivelmente de 0,2 por cento molar a 5 por cento molar (baseado no total de mols de monômeros polimerizáveis). Todos os valores individuais e subfaixas de 0,1 por cento molar a 50 por cento molar estão aqui incluídos e divulgados.

Os comonômeros preferidos incluem, mas não se limitam a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno, dienos e polienos. Exemplos de dienos apropriados incluem butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por exemplo, 1,4-hexadieno) e octadienos. Comonômeros adicionais incluem estireno, estireno substituído com halogênio, estireno substituído com alquila, tetrafluoroetilenos, vinil benzo ciclobuteno, cicloalcenos (por exemplo, ciclopenteno, ciclo-hexeno, ciclo-octeno), e misturas dos mesmos. Tipicamente e preferivelmente, o etileno é copolimerizado com uma ou mais alfa-olefinas de C_3 - C_{20} , e mais preferivelmente com uma ou mais alfa-olefinas de C_3 - C_8 . As α -olefinas preferidas incluem propileno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. Numa incorporação, o comonômero não é um monômero de vinila aromático.

A invenção provê também composições contendo duas ou mais combinações das incorporações acima.

Composição II (interpolímero de LMW e interpolímero de HMW)

Noutro aspecto da invenção, a composição compreende pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular e pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular. Os interpolímeros, ou a composição, têm uma viscosidade de massa fundida de 1 cP a 30.000 cP, preferivelmente de 2 cP a 20.000 cP, e mais preferivelmente de 5 cP a 10.000 cP a 177°C. Todos os valores individuais e subfaixas de 1 cP a 30.000 cP estão aqui incluídos e divulgados. Mede-se a viscosidade de massa fundida usando um viscosímetro Brookfield a 177°C (350°F).

Noutra incorporação, os interpolímeros ou a composição têm uma viscosidade de massa fundida de 1 cP a 60.000 cP, preferivelmente de 2 cP a 40.000 cP, e mais preferivelmente de 5 cP a 20.000 cP a 149°C. Todos os valores individuais e subfaixas de 1 cP a 60.000 cP estão aqui incluídos e divulgados. Mede-se a viscosidade de massa fundida usando um viscosímetro Brookfield a 149°C (300°F).

Noutra incorporação, a soma dos Rv do interpolímero de etileno de baixo peso molecular e do interpolímero de etileno de alto peso molecular é de 0,3 a 2, preferivelmente de 1 a 2, mais preferivelmente de 1,1 a 1,9, e ainda mais preferivelmente de 1,2 a 1,8. Todos os valores individuais e subfaixas de 0,3 a 2 estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, a densidade combinada do interpolímero de etileno de baixo peso molecular e do interpolímero de etileno de alto peso molecular é de 0,86 g/cm³ a 0,96 g/cm³, preferivelmente de 0,87 g/cm³ a 0,95 g/cm³, e mais preferivelmente de 0,88 g/cm³ a 0,94 g/cm³. Todos os valores individuais e subfaixas de 0,86 g/cm³ a 0,96 g/cm³ estão aqui incluídos e divulgados. Noutra incorporação, a densidade é menor que 0,93 g/cm³, preferivelmente menor que 0,92 g/cm³, e mais preferivelmente menor que 0,91 g/cm³, ou menor que 0,90 g/cm³.

Noutra incorporação, a razão do "Rv do pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW)" para o "Rv do pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW)" é de 1:1 a 5:1, preferivelmente de 1:1 a 4:1, e mais preferivelmente de 1:1 a 3:1, e ainda mais preferivelmente de 1:1 a 2:1. Todos os valores individuais e subfaixas de 1:1 a 5:1 estão aqui incluídos e divulgados. Noutra incorporação, esta razão é maior que 1, preferivelmente maior que 2,0, e mais preferivelmente maior que 2,2.

Noutra incorporação, o interpolímero de etileno de baixo

peso molecular contém R_v de 0,7 a 0,99, preferivelmente de 0,8 a 0,98, e mais preferivelmente de 0,85 a 0,97. Todos os valores individuais e subfaixas de 0,7 a 0,99 estão aqui incluídos e divulgados.

5 Noutra incorporação, o interpolímero de etileno de baixo peso molecular tem uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de 1 a 5, preferivelmente de 1,5 a 4, e mais preferivelmente de 2 a 3,5, ou de 2 a 3. Todos os valores individuais e subfaixas de 1 a 5 estão aqui incluídos e
10 divulgados.

Noutra incorporação, o interpolímero de etileno de baixo peso molecular tem um peso molecular médio ponderal, M_w , de 100 a 5.000 g/mol, e preferivelmente de 200 a 3.000 g/mol, e mais preferivelmente de 200 a 2.000 g/mol, ou de
15 200 a 1.000 g/mol. Todos os valores individuais e subfaixas de 100 a cerca de 5.000 g/mol estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, o interpolímero de etileno de baixo peso molecular tem um peso molecular médio numérico, M_n ,
20 de 50 a 2.500 g/mol, preferivelmente de 50 a 2.000 g/mol, mais preferivelmente de 100 a 1.000 g/mol, e ainda mais preferivelmente de 200 a 2.500 g/mol. Todos os valores individuais e subfaixas de 50 a 2.500 g/mol estão aqui incluídos e divulgados.

25 Noutra incorporação, o interpolímero de etileno de baixo peso molecular contém de 0,2 por cento em peso a 20 por cento em peso de pelo menos um comonômero, e preferivelmente de 0,5 por cento em peso a 15 por cento em peso, e mais preferivelmente de 1 por cento em peso a
30 10 por cento em peso (baseado no peso total de monômeros polimerizáveis). Todos os valores individuais e subfaixas de 0,2 por cento em peso a 20 por cento em peso estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, o interpolímero de etileno de baixo
35 peso molecular contém de 0,1 por cento molar a 20 por cento molar de pelo menos um comonômero, e preferivelmente de 0,1 por cento molar a 10 por cento

molar, mais preferivelmente de 0,5 por cento molar a 10 por cento molar, e ainda mais preferivelmente de 0,2 por cento molar a 5 por cento molar (baseado no total de mols de monômeros polimerizáveis). Todos os valores
5 individuais e subfaixas de 0,2 por cento molar a 20 por cento molar estão aqui incluídos e divulgados.

Os comonômeros preferidos incluem, mas não se limitam a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno, dienos e
10 polienos. Exemplos de dienos apropriados incluem butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por exemplo, 1,4-hexadieno) e octadienos. Comonômeros adicionais incluem estireno, estireno substituído com halogênio, estireno substituído com alquila,
15 tetrafluoroetilenos, vinil benzo ciclobuteno, cicloalcenos (por exemplo, ciclopenteno, ciclo-hexeno, ciclo-octeno), e misturas dos mesmos. Tipicamente e preferivelmente, o etileno é copolimerizado com uma ou mais alfa-olefinas de C_3 - C_{20} , e mais preferivelmente com
20 uma ou mais alfa-olefinas de C_3 - C_8 . As α -olefinas preferidas incluem propileno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. Numa incorporação, o comonômero não é um monômero de vinila aromático.

Noutra incorporação, o interpolímero de etileno de baixo
25 peso molecular contém de 7 a 50 grupos vinila por 1000 átomos de carbono, preferivelmente de 10 a 40 grupos vinila por 1000 átomos de carbono, e mais preferivelmente de 15 a 30 grupos vinila por 1000 átomos de carbono. Todos os valores individuais e subfaixas de 7 a 50 grupos
30 vinila por 1000 átomos de carbono estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, o interpolímero de etileno de alto peso molecular tem uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de 1 a 10, preferivelmente de 2 a 8, e mais
35 preferivelmente de 2 a 5. Todos os valores individuais e subfaixas de 1 a 10 estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, o interpolímero de etileno de alto

peso molecular tem um peso molecular médio ponderal, M_w , de 10.000 a 1.000.000 g/mol, preferivelmente de 10.000 a 500.000 g/mol, mais preferivelmente de 10.000 a 300.000 g/mol, e ainda mais preferivelmente de 10.000 a 200.000 g/mol, ou de 10.000 a 100.000 g/mol. Todos os valores individuais e subfaixas de 10.000 a cerca de 1.000.000 g/mol estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, o interpolímero de etileno de alto peso molecular tem um peso molecular médio numérico, M_n , de 5.000 a 500.000 g/mol, preferivelmente de 5.000 a 300.000 g/mol, mais preferivelmente de 5.000 a 250.000 g/mol ou 200.000 g/mol, e ainda mais preferivelmente de 5.000 a 150.000 g/mol, e muitíssimo preferivelmente de 5.000 a 100.000 ou 50.000 g/mol. Todos os valores individuais e subfaixas de 5.000 a 500.000 g/mol estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, o interpolímero de etileno de alto peso molecular contém de 0,1 por cento em peso a 40 por cento em peso de pelo menos um comonômero, e preferivelmente de 0,5 por cento em peso a 30 por cento em peso, e mais preferivelmente de 1 por cento em peso a 30 por cento em peso, e ainda mais preferivelmente de 4 por cento em peso a 30 por cento em peso (baseado no peso total de monômeros polimerizáveis). Todos os valores individuais e subfaixas de 0,1 por cento em peso a 40 por cento em peso estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, o interpolímero de etileno de alto peso molecular contém de 0,1 por cento molar a 40 por cento molar de pelo menos um comonômero, e preferivelmente de 0,5 por cento molar a 30 por cento molar, e mais preferivelmente de 1 por cento molar a 20 por cento molar, e ainda mais preferivelmente de 4 por cento molar a 20 por cento molar (baseado no total de mols de monômeros polimerizáveis). Todos os valores individuais e subfaixas de 0,1 por cento molar a 40 por cento molar estão aqui incluídos e divulgados.

Os comonômeros preferidos incluem, mas não se limitam a,

propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno, dienos conjugados, dienos não conjugados e polienos. Os dienos apropriados incluem butadienos, isoprenos, pentadienos, hexadienos (por exemplo, 1,4-hexadieno) e octadienos. Outros comonômeros incluem estireno, estireno substituído com halogênio, estireno substituído com alquila, tetrafluoroetilenos, vinil benzo ciclobuteno, cicloalcenos (por exemplo, ciclopenteno, ciclo-hexeno, ciclo-octeno), e misturas dos mesmos. Tipicamente e preferivelmente, o etileno é copolimerizado com uma alfa-olefina de C_3 - C_{20} , e mais preferivelmente com uma alfa-olefina de C_3 - C_8 . As α -olefinas preferidas incluem propileno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. Numa incorporação, o comonômero não é um monômero de vinila aromático.

Noutra incorporação, o interpolímero de etileno de alto peso molecular contém Rv de 0,2 a 0,8, preferivelmente de 0,3 a 0,75, e mais preferivelmente Rv de 0,3 a 0,7, e ainda mais preferivelmente de 0,3 a 0,6. Todos os valores individuais e subfaixas de Rv de 0,2 a 0,85 estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, o interpolímero de etileno de alto peso molecular contém de 0,01 a 5 grupos vinila por 1000 átomos de carbono, preferivelmente de 0,02 a 3 grupos vinila por 1000 átomos de carbono, e mais preferivelmente de 0,05 a 2 grupos vinila por 1000 átomos de carbono. Todos os valores individuais e subfaixas de 0,01 a 5 grupos vinila por 1000 átomos de carbono estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, a composição contém de 1 por cento em peso a 10 por cento em peso da fração de polímero de alto peso molecular, preferivelmente de 2 por cento em peso a 7 por cento em peso, e mais preferivelmente de 3 por cento em peso a 5 por cento em peso, baseado no peso total da composição. Todos os valores individuais e subfaixas de 1 por cento em peso a 10 por cento em peso

estão aqui incluídos e divulgados.

Noutra incorporação, o peso molecular médio ponderal do interpolímero de etileno de alto peso molecular é pelo menos 50x, preferivelmente pelo menos 100x, e mais
5 preferivelmente pelo menos 150x ou pelo menos 200x o peso molecular médio ponderal do interpolímero de etileno de baixo peso molecular.

A invenção provê também composições contendo duas ou mais combinações das incorporações acima.

10 Aditivos

As composições aqui divulgadas podem conter outros aditivos, tais como aqueles descritos na publicação internacional N° WO 03/087178 (Publicação U.S. N° 2005165192), que aqui se incorpora por referência, em sua
15 totalidade. O uso de tais aditivos é opcional, e dependerá do uso particular da composição de no nível de desempenho exigido. Os aditivos incluem, mas não se limitam a, estabilizadores, absorvedores de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, corantes,
20 agentes nucleantes, cargas, agentes de deslizamento, retardadores de chama, plastificantes, auxiliares de processamento, lubrificantes, inibidores de fumaça, agentes controladores de viscosidade e agentes antiaderentes.

Os aditivos podem estar na forma de concentrados que compreendem tipicamente de cerca de 70% a cerca de 99,9% em peso de um diluente orgânico normalmente líquido e substancialmente inerte. Tipicamente, polímeros e resinas usados na invenção são tratados com um ou mais
30 estabilizadores, por exemplo, antioxidantes, tais como IRGANOX™ 1010 e IRGAFOS™ 168, ambos fornecidos por Ciba Specialty Chemicals. Tipicamente, os polímeros são tratados com um ou mais estabilizadores antes de uma extrusão ou de outros processos de massa fundida.

35 Outros aditivos que podem ser opcionalmente usados incluem, detergentes, dispersantes, melhoradores suplementares de viscosidade, agentes inibidores de

oxidação, agentes inibidores de corrosão, agentes de
abaixamento de ponto de derramamento, agentes
pressurizadores extremos, agentes antidesgaste,
estabilizadores de cor, modificadores de atrito, e
5 agentes antiespumantes.

Aplicações

Os polímeros de baixo peso molecular aqui divulgados têm
muitas aplicações úteis, e podem ser usados para
confeccionar um grande número de artigos de manufatura.
10 Os artigos de manufatura incluem, mas não se limitam a,
ceras, lubrificantes, aditivos, etc., descritos na
publicação internacional WO 03/087178, que aqui se
incorpora totalmente por referência. Os polímeros de
baixo peso molecular inventivos podem ser usados na
15 formulação de tintas e revestimentos, tintas de
impressão, papel carbono, foto toners, materiais de
construção e de estrutura, agentes desmoldantes, adesivos
hot melt, e velas. Estes polímeros também podem ser
usados em processamento de madeira, trabalho com metal,
20 sinterização e metalurgia de pó, moldagem de cera,
dimensionamento, proteção de colheita, e assim por
diante. Devido à presença de grupos terminais vinila, os
polímeros das composições inventivas podem ser
funcionalizados reagindo os polímeros com um reagente que
25 possa reagir com o grupo vinila. Os polímeros
funcionalizados podem reagir ainda com outros compostos
ou polímeros, cada um contendo um ou mais grupos químicos
que possam reagir com os polímeros funcionalizados.
Os polímeros de baixo peso molecular aqui divulgados
30 podem ser usados como mistura de um ou mais polímeros. As
misturas podem ser usadas para formular adesivos hot
melt, aditivos plásticos, dispersões aquosas, auxiliares
de processamento, lubrificantes, tintas de impressão,
toners, etc. Divulgam-se métodos e componentes para
35 fabricar tais produtos, por exemplo, nas patentes U.S.
n°s 6.143.846, 5.928.825, 5.530.054, 6.242.148,
6.207.748, 5.998.547, 6.262.153, 5.037.874, 5.482.987,

6.133.490, e 6.080.902; nos seguintes pedidos de patente PCT: WO 01/44387, WO 01/72855, WO 01/64776, WO 01/56721, WO 01/64799, WO 01/64800; e nas patentes e pedidos de patente EP: EP 890619, EP 916700, EP 0050313, e EP 1081195.

Os polímeros de baixo peso molecular aqui divulgados também podem ser usados como um componente num adesivo hot melt. Geralmente, os adesivos hot melt compreendem três componentes: um polímero, um agente de pegajosidade, e um polímero de baixo peso molecular. Cada componente pode compreender uma mistura de dois ou mais componentes, isto é, o componente polímero pode compreender uma mistura de dois polímeros diferentes. O polímero provê resistência coesiva à ligação de adesivo. O agente de pegajosidade provê pega ao adesivo que serve para segurar os itens a serem ligados enquanto o adesivo fixa, e também reduz a viscosidade do sistema tornando o adesivo mais fácil de aplicar no substrato. O agente de pegajosidade pode ser usado ainda para controlar a temperatura de transição vítrea da formulação. O polímero de baixo peso molecular controla os tempos de abertura/fechamento, e reduz a viscosidade do sistema. Tipicamente, os adesivos hot melt podem compreender ainda um óleo, usado como uma carga e/ou usado para reduzir a viscosidade do sistema.

Os adesivos hot melt baseados em polímeros convencionais incluem copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA), polipropileno atático (APP), poliolefinas amorfas, polietileno de baixa densidade (LDPE), e copolímeros de etileno/alfa-olefina lineares homogêneos. Tipicamente, os adesivos hot melt convencionais empregam elevados níveis de agente de pegajosidade para reduzir a viscosidade do sistema para níveis que permitam sua fácil aplicação no substrato.

Adesivos sensíveis à pressão são materiais que são agressivamente e permanentemente pegajosos em temperatura ambiente, no tempo de aplicação, e que aderem firmemente

numa variedade de superfícies diferentes com a aplicação de pressão leve, tal como pressionando com um dedo. Apesar de sua pegajosidade agressiva, os adesivos sensíveis à pressão podem ser removidos de superfícies
5 lisas sem deixar resíduo significativo. Os adesivos sensíveis à pressão são amplamente usados em aplicações diárias, tais como fita adesiva, fita adesiva transparente, etiquetas, rótulos, decalques, curativos, folhas protetoras e decorativas (tais como revestimentos
10 de prateleiras e gavetas), ladrilhos, tiras de colocação de dispositivo de incontinência/absorvente feminino, películas controladoras de raios solares, e a junta de gaxetas para janelas de automóveis.

Historicamente, os adesivos sensíveis à pressão basearam-se em borracha natural e resinas de madeiras, que eram
15 transportadas por um solvente. Artigos contendo tais adesivos eram fabricados aplicando uma solução do adesivo num forro apropriado, e removendo o solvente por um processo de desvolatilização. Entretanto, devido aos
20 aumentos de custos com solvente e restrições normativas relativas às emissões, desenvolveram-se adesivos base água e adesivos hot melt em forma sólida (HMA's).

Em algumas incorporações, podem ser empregados ao polímero de etileno de peso molecular ultrabaixo aqui
25 divulgados como uma composição extensora ou modificadora. Os polímeros de peso molecular ultrabaixo são freqüentemente empregados ou com homopolímeros de etileno ou interpolímeros de etileno e um comonômero selecionado do grupo consistindo de α -olefinas de C_3 - C_{20} , dienos não
30 conjugados, e ciclo-alcenos.

O copolímero de etileno/ α -olefina de peso molecular ultrabaixo pode ser empregado como um agente de pegajosidade (acima descrito). Além disso, quando a
porcentagem molar de etileno aumenta, a cristalinidade do
35 interpolímero aumentará da mesma forma. Conseqüentemente, os interpolímeros de peso molecular ultrabaixo podem ser úteis como ceras para controlar o tempo de abertura e

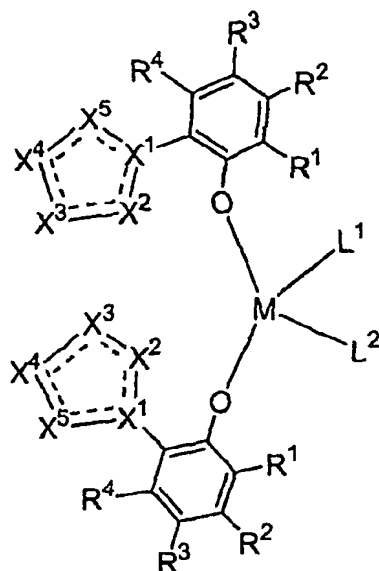
fechamento do sistema adesivo.

Os polímeros de baixo peso molecular aqui divulgados também podem ser usados para preparar lubrificantes ou serem usados como aditivos de óleos. Podem ser usados tanto copolímeros como terpolímeros. Um exemplo de copolímero é um copolímero de etileno/octeno; um exemplo de terpolímero é um terpolímero de etileno/propileno/octeno. As composições inventivas também podem ser usadas como composições de óleo combustível. Tipicamente, tais composições compreendem: (1) um óleo combustível de fração intermediária tendo um ponto de ebulição de 150°C a 400°C e (2) um copolímero de etileno/ α -olefina do tipo "melhorador de fluidez de óleo combustível" compreendendo um copolímero de etileno/ α -olefina que compreende de 60 a 90% molar de unidades constituintes derivadas de etileno, e de 10 a 40% molar de unidades constituintes derivadas de uma α -olefina de 3 a 20 átomos de carbono e tem uma viscosidade intrínseca $[\eta]$, medida em decilitro (dL) a 135°C, de 0,01 a 1,0 dL/g.

Catalisadores

Complexos de ligante metálico apropriados, que são úteis como catalisadores para a produção do interpolímeros de etileno acima discutidos, são aqueles tendo geralmente dois ligantes fenol/heterociclo ou fenol/triazol ligados ao centro metálico. Em outras palavras, há uma razão pretendida de ligante para metal de 2:1 (embora tal razão pode não ser exata). Tais complexos metálicos podem caracterizar-se pela seguinte fórmula geral (I):

30



(I)

Nesta fórmula, X¹ e X² são N, e X³, X⁴, e X⁵ são, independentemente, selecionados do grupo consistindo de N e CR¹⁵, e onde R¹⁵ é selecionado do grupo consistindo de

5 hidrogênio, alquila, alquila substituído, cicloalquila, cicloalquila substituído, hetero-cicloalquila, hetero-cicloalquila substituído, arila, arila substituído, heteroarila, heteroarila substituído, alcoxi, ariloxi, halogênio, silila, borila, fosfino, amino, tio, seleno, e

10 combinações dos mesmos, e contanto que pelo menos um, e não mais que dois de X³, X⁴, e X⁵ sejam N. Opcionalmente, X³ e X⁴ podem se unir para formar um sistema de anel fundido tendo até 50 átomos, não contando átomos de hidrogênio.

15 Em geral, R¹, R², R³ e R⁴ são independentemente selecionados de hidrogênio, alquila, alquila substituído, cicloalquila, cicloalquila substituído, hetero-cicloalquila, hetero-cicloalquila substituído, arila, arila substituído, heteroarila, heteroarila substituído,

20 alcoxi, ariloxi, halogênio, silila, borila, fosfino, amino, tio, seleno, nitro e combinações dos mesmos; com a exceção que R¹ não pode ser hidrogênio, e opcionalmente, dois ou mais de R¹, R², R³ e R⁴ (por exemplo, R¹ e R², ou R² e R³, ou R³ e R⁴) podem se unir para formar um sistema

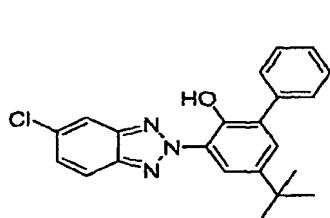
25 de anel fundido tendo até 50 átomos, não contando átomos

de hidrogênio. Entretanto, na fórmula acima, R^2 e R^4 são ambos hidrogênio ou se unem num sistema de anel fundido, tal como descrito.

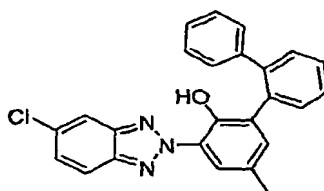
Além disso, M é zircônio, titânio ou háfnio; e L^1 e L^2 são independentemente selecionados do grupo consistindo de haleto, alquila, alquila substituído, cicloalquila, cicloalquila substituído, hetero-cicloalquila, hetero-cicloalquila substituído, arila, arila substituído, heteroarila, heteroarila substituído, alcoxi, ariloxi, hidroxí, tio, borila, silila, amino, hidreto, alila, selênio, fosfino, carboxilatos, aminas e combinações dos mesmos.

Encontram-se descrições adicionais destes sistemas catalisadores na patente U.S. nº 6.794.514 e na publicação U.S. Nº 2004/0214714, que aqui se incorporam por referência em sua totalidade. Vide também a publicação U.S. Nº 2004/0214717 e a publicação internacional Nº WO 2003/087177.

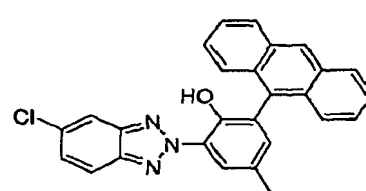
Os ligantes seguintes podem ser usados em sistemas catalíticos para a invenção:



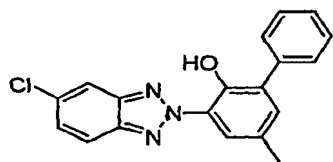
Ligante A



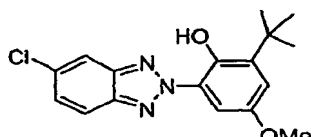
Ligante B



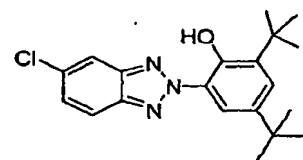
Ligante C



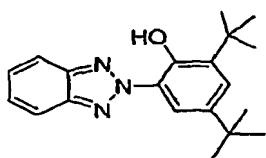
Ligante D



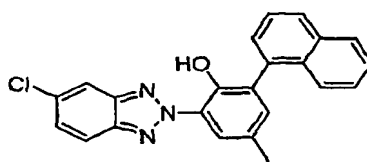
Ligante E



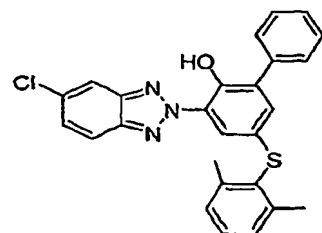
Ligante F



Ligante G



Ligante H



Ligante J

Sistemas de polimerização

A polimerização pode ser executada na metodologia Ziegler-Natta ou Kaminsky-Sinn, incluindo temperaturas de -100°C a 300°C, e pressões desde a atmosférica até 3000 atmosferas. Podem ser empregados processos de polimerização em suspensão, em solução, em pasta semifluida, em fase gasosa ou em alta pressão com catalisadores e compostos aqui descritos. Tais processos podem ser operados em modo por batelada, semibatelada ou contínuo. Exemplos de tais processos são bem conhecidos na técnica. Pode ser empregado um suporte para o catalisador, que pode ser inorgânico (tais como alumina, cloreto de magnésio ou sílica) ou orgânico (tais como um polímero ou polímero reticulado). Os métodos para a preparação de catalisadores suportados são bem conhecidos na técnica. Processos em pasta semifluida, suspensão, solução e alta pressão conhecidos daqueles treinados na técnica, também podem ser usados com catalisadores suportados da invenção.

Especifica-se um processo em solução para determinadas vantagens, com o processo sendo operado numa temperatura acima de 90°C, mais especificamente acima de 100°C, ainda mais especificamente numa temperatura acima de 110°C, e mesmo ainda mais especificamente numa temperatura acima de 130°C. Os solventes apropriados para polimerização são líquidos inertes não coordenadores. Exemplos incluem hidrocarbonetos de cadeia normal e ramificada tais como isobutano, butano, pentano, isopentano, hexano, iso-hexano, heptano, octano, ISOPAR-E® e misturas dos mesmos; hidrocarbonetos alicíclicos tais como ciclo-hexano, ciclo-heptano, metil-ciclo-hexano, metil-ciclo-heptano, e misturas dos mesmos; hidrocarbonetos per-halogenados tais como alcanos de C₄-C₁₀ perfluorados, cloro-benzeno, e compostos aromáticos e aromáticos substituídos com alquila tais como benzeno, tolueno, mesitileno, e xileno. Os solventes apropriados também incluem olefinas líquidas que pode agir como monômeros ou comonômeros, incluindo

etileno, propileno, 1-butenos, butadieno, ciclopenteno, 1-hexeno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1,4-hexadieno, 1-octeno, 1-deceno, isobutileno, divinilbenzeno, alil-benzeno, e vinil-tolueno (incluindo todos os isômeros sozinhos ou numa mistura). Misturas dos anteriores também são apropriadas. Podem ser empregados outros aditivos que são úteis numa reação de polimerização, tais como purificadores e promotores.

Em algumas incorporações, controla-se o peso molecular dos copolímeros ou interpolímeros pela quantidade de hidrogênio presente no reator de polimerização. Portanto, quando se desejam polímeros de peso molecular ultrabaixo, usa-se uma quantidade em excesso de hidrogênio, especialmente para os polímeros substancialmente aleatórios aqui descritos. Noutras incorporações, selecionam-se determinados catalisadores tal que somente se produzam polímeros de baixo peso molecular sem a necessidade de usar hidrogênio como regulador de peso molecular.

20 Funcionalização

Os interpolímeros de etileno aqui divulgados podem ser modificados por enxerto típico, hidrogenação, inserção de nitreno, epoxidação, ou outras reações de funcionalização, bem conhecidas daqueles treinados na técnica. As funcionalizações preferidas são reações de enxerto usando um mecanismo de radicais livres.

Pode ser ligada uma variedade de espécies enxertáveis via radicais livres ao polímero, ou individualmente, ou como enxertos relativamente curtos. Estas espécies incluem moléculas insaturadas, cada uma contendo pelo menos um heteroátomo. Estas espécies incluem, mas não se limitam a, anidrido maleico, maleato de dibutila, maleato de diciclo-hexila, maleato de diisobutila, maleato de dioctadecila, N-fenil-maleimida, anidrido citracônico, anidrido tetraidroftálico, anidrido bromo-maleico, anidrido cloro-maleico, anidrido nádico, anidrido metilnádico, anidrido alquenil-succínico, ácido maleico, ácido

fumárico, fumarato de dietila, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido crotônico, e os respectivos ésteres, imidas, sais, e adutos Diels-Alder destes compostos. Estas espécies também incluem compostos silanos.

- 5 Espécies enxertáveis via radicais livres da classe silano de materiais podem se ligar ao polímero, ou individualmente, ou como enxertos relativamente curtos. Estas espécies incluem, mas não se limitam a, vinil trietoxi silano, vinil triacetoxi silano, vinil tricloro
 10 silano, e similares. Geralmente, materiais desta classe incluem, mas não se limitam a, grupos hidrolisáveis, tais como grupos alcoxi, aciloxi, ou haleto, ligados a silício. Materiais desta classe também incluem grupos não hidrolisáveis, tais como grupos alquila ou siloxi,
 15 ligados a silício.

- Outras espécies enxertáveis via radicais livres podem se ligar ao polímero, individualmente, ou como enxertos curtos a mais longos. Estas espécies incluem, mas não se limitam a, ácido metacrílico; adutos Diels-Alder de ácido
 20 acrílico; metacrilatos incluindo de metila, etila, butila, isobutila, etil hexila, laurila, estearila, hidroxietila, e dimetilamino etila; acrilatos incluindo de metila etila, butila, isobutila, etil hexila, laurila, estearila, e hidroxietila; metacrilato de glicidila;
 25 metacrilatos de trialcoxi silano, tais como 3-(metacriloxi)propil trimetoxi silano, e 3-(metacriloxi)propil trietoxi silano, metacriloxi metil trimetoxi silano, metacriloxi metil trietoxi silano; acrilonitrila; 2-isopropenil-2-oxazolina; estireno; α -
 30 metil-estireno; vinil-tolueno; dicloro-estireno; N-vinil-pirrolidinona, acetato de vinila, metacriloxi propil trialcoxi silanos, metacriloxi metil trialcoxi silanos e cloreto de vinila. Preferivelmente ácido metacrílico; ácido acrílico; adutos Diels-Alder de ácido acrílico;
 35 metacrilatos; acrilatos; metacrilato de glicidila, metacrilatos de trialcoxi silano; acrilonitrila; 2-isopropenil-2-oxazolina; estireno; α -metil-estireno;

vinil-tolueno; dicloro-estireno; N-vinil-pirrolidinona, acetato de vinila, metacriloxi propil trialcóxi silanos, metacriloxi metil trialcóxi silanos e cloreto de vinila. Podem ser usadas misturas de espécies enxertáveis via
5 radicais livres compreendendo pelo menos uma das espécies acima, com estireno/anidrido maleico e estireno/acrilonitrila como exemplos ilustrativos.

Um processo de enxertio térmico é um método para reação, entretanto, podem ser usados outros processos de enxertio
10 tal como, fotoiniciação, incluindo formas diferentes de radiação, feixe de elétrons, ou geração de radical por redox.

Os interpolímeros funcionalizados aqui divulgados também podem ser modificados por vários processos de extensão ou
15 reticulação, incluindo, mas não limitados a sistemas de cura baseados em peróxido, silano, enxofre, radiação ou azida. Encontra-se uma descrição completa das várias tecnologias de reticulação nas patentes U.S. n°s 5.869.591 e 5.977.271, ambas as quais aqui se incorporam
20 por referência em sua totalidade.

Para resinas curadas, os agentes de cura apropriados podem incluir peróxidos, fenóis, azidas, produtos de reação de aldeído/amina, uréias substituídas, guanidinas substituídas; xantatos substituídos; ditiocarbamatos
25 substituídos; compostos contendo enxofre, tais como tiazóis, imidazóis, sulfenamidas, dissulfetos de tiurama, paraquinona dioxima, dibenzo paraquinona dioxima, enxofre; e combinações dos mesmos. Pode-se usar enxofre elementar como um agente de reticulação para polímeros
30 contendo dieno.

Em alguns sistemas, por exemplo, em sistemas enxertados com silano, a reticulação pode ser promovida com um catalisador de reticulação, e poder-se-á usar nesta invenção qualquer catalisador que proveja esta função.
35 Estes catalisadores incluem, geralmente, ácidos e bases, especialmente bases orgânicas, ácidos carboxílicos e ácidos sulfônicos, e compostos organometálicos incluindo

titanatos orgânicos, zirconatos orgânicos, e complexos ou carboxilatos de chumbo, cobalto, ferro, níquel, zinco e estanho. Dilaurato de dibutil estanho, maleato de dioctil estanho, diacetato de dibutil estanho, dioctoato de
5 dibutil estanho, acetato estanoso, octoato estanoso, naftenato de chumbo, caprilato de zinco, naftenato de cobalto, e similares, são exemplos de catalisadores de reticulação apropriados.

Em vez de empregar um agente reticulador químico, a
10 reticulação pode ser efetuada pelo uso de feixe eletrônico. Tipos de radiação úteis incluem radiação ultravioleta (UV) ou visível, raios beta, raios gama, raios-X, ou raios de nêutrons. Acredita-se que a radiação efetua a reticulação gerando radicais poliméricos que
15 podem combinar e reticular.

Sistemas de cura dupla que usam combinação de calor, cura úmida, e etapas de radiação, podem ser eficazmente empregados. Divulgam-se sistemas de cura dupla nas patentes U.S. n°s 5.911.940 e 6.124.370, que aqui se
20 incorporam por referência em sua totalidade. Por exemplo, pode ser desejável empregar agentes reticuladores de peróxido juntamente com agentes reticuladores de silano; agentes reticuladores de peróxido juntamente com radiação; ou agentes reticuladores contendo enxofre
25 juntamente com agentes reticuladores de silano.

Os polímeros de baixo peso molecular aqui divulgados também podem ser modificados por vários outros processos de reticulação, incluindo, mas não limitados à incorporação de um componente dieno, como um termonômero,
30 em suas preparações, e reticulação subsequente pelos métodos acima mencionados, e métodos adicionais, incluindo vulcanização via grupo vinila, usando enxofre, por exemplo, como agente reticulador.

A funcionalização também pode ocorrer no grupo insaturado terminal (por exemplo, grupo vinila) ou num grupo de
35 insaturação interna, quando tais grupos estão presentes no polímero. Tal funcionalização inclui, mas não se

limita a, hidrogenação, halogenação (por exemplo, cloração), ozonização, hidroxilação, sulfonação, carboxilação, epoxidação, e reações de enxertio. Quaisquer grupos funcionais, tais como halogênio, amina, amida, éster, ácido carboxílico, éter, silano, siloxano, e assim por diante, ou compostos insaturados funcionais, tais como anidrido maleico, podem ser adicionados através de uma insaturação terminal ou interna via química conhecida. Outros métodos de funcionalização incluem aqueles divulgados nas seguintes patentes U.S.: 5.849.828, intitulada, "Metalation and Functionalization of Polymers and Copolymers" ("Metalização e Funcionalização de polímeros e copolímeros"); 5.814.708, intitulada, "Process for Oxidative Functionalization of Polymers Containing Alkylstyrene" ("Processo da funcionalização oxidativa de polímeros contendo alquil estireno"); e 5.717.039, intitulada, "Functionalization of Polymers Based on Koch Chemistry and Derivatives Thereof" ("Funcionalização de polímeros baseado em química de Koch e derivados dos mesmos"). Cada uma destas patentes aqui se incorpora por referência em sua totalidade.

Os polímeros aqui divulgados podem ser clorados com qualquer um de uma variedade de reagentes, incluindo cloro elementar, e o produto clorado depois reage com qualquer uma de uma variedade de aminas, por exemplo, etilenodiamina, para obter produto aminado, útil em composições de óleo de motor e combustível. Vide, por exemplo, as patentes U.S. n°s 3.960.515, 4.832.702, 4.234.235, e WO 92/14806, as divulgações das quais aqui se incorporam por referência em sua totalidade. A sulfonação pode ser executada de acordo com os métodos divulgados nas seguintes patentes U.S.: 5.753.774, intitulada, "Functional Group Terminated Polymers Containing Sulfonate Group Via Sulfonation of Ethylenically Unsaturated Polymers" (Polímeros terminados por grupo funcional contendo grupo sulfonato via

sulfonação de polímeros insaturados etilenicamente"); 5.723.550, intitulada, "Bulk Sulfonation of EPDM Rubber" ("Sulfonação em massa de borracha EPDM"); 5.596.128, intitulada, "Sulfonating Agent and Sulfonation Process" ("Agente de sulfonação e processo de sulfonação"); 5.030.399, intitulada, "Method of In-Mold Sulfonation of Molded Plastic Article" ("Método para sulfonação no molde de um artigo plástico moldado"); 4.532.302, intitulada, "Process for the Sulfonation of an Elastomeric Polymer" ("Processo para a sulfonação de um polímero elastomérico"); 4.308.215, intitulada "Sulfonation Process" ("Processo de sulfonação"); 4.184.988, "Process for the Sulfonation of an Elastomeric Polymer" ("Processo para a sulfonação de um polímero elastomérico"); 4.157.432, intitulada, "Bulk Sulfonation Process" ("Processo de sulfonação em massa"); 4.148.821, intitulada, "Process for Sulfonation" ("Processo para sulfonação"); todas estas patentes aqui se incorporam, por referência, em sua totalidade.

De acordo com algumas incorporações desta invenção, os polímeros com insaturação são funcionalizados, por exemplo, com ácido carboxílico produzindo parcelas (preferivelmente parcelas de ácido ou anidrido) seletivamente em sítios de insaturação carbono-carbono nas cadeias poliméricas, preferivelmente na presença de um iniciador via radicais livres, para se ligarem aleatoriamente a ácido carboxílico produzindo parcelas, isto é, parcelas de ácido ou de anidrido ou de éster de ácido, sobre as cadeias poliméricas.

Numa incorporação, esta funcionalização seletiva pode ser executada halogenando, por exemplo, clorando ou bromando o polímero de alfa-olefina insaturada com cloro, ou bromo em temperaturas elevadas. Normalmente, a halogenação ajuda a aumentar a reatividade de polímeros de alfa-olefinas de partida como reagente de funcionalização mono-insaturado. Depois, o polímero halogenado reage com reagente mono-insaturado suficiente capaz de adicionar

parcelas funcionais no polímero, por exemplo, reagente carboxílico mono-insaturado, em temperatura elevada, tal que o produto obtido conterà o número desejado de mols do reagente carboxílico mono-insaturado por mol do polímero halogenado. Ensinam-se processos deste tipo geral nas patentes U.S. n°s 3.087.436, 3.172.892, 3.272.746, que aqui se incorporam por referência em sua totalidade. São exemplos de tais reagentes carboxílicos mono-insaturados: ácido fumárico, ácido itacônico, ácido maleico, anidrido maleico, ácido cloro maleico, anidrido cloro maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido cinâmico, e ésteres de ácido de alquila inferior (por exemplo, alquila de C₁ a C₄) dos anteriores, por exemplo, maleato de metila, fumarato de etila, e fumarato de metila. Em resposta à reação com o polímero, a mono-insaturação do reagente carboxílico mono-insaturado torna-se saturada. Assim, por exemplo, anidrido maleico torna-se anidrido succínico substituído com polímero, e anidrido acrílico torna-se ácido propiônico substituído com polímero.

Numa outra incorporação, os interpolímeros de etileno insaturadas podem ser funcionalizados, seletivamente nos sítios de ligações insaturadas olefinicamente nas cadeias poliméricas, com grupos funcionais ácido carboxílico, éster carboxílico ou tiol éster via uma reação de Koch. Um processo de Koch compreende contatar uma composição polimérica, compreendendo pelo menos um polímero tendo pelo menos uma dupla ligação carbono-carbono, com um catalisador de Koch. Preferivelmente o catalisador é um catalisador de ácido de Brönsted ou ácido de Lewis clássico. Executa-se a reação de Koch de uma maneira e em condições suficientes para formar um íon carbênio no sítio da dita dupla ligação carbono-carbono. O íon carbênio reage com monóxido de carbono para formar um cátion acílio, que por sua vez, reage com pelo menos um agente de captura nucleofílico, selecionado do grupo consistindo de água ou de um composto contendo pelo menos

um grupo hidroxila ou tiol, para formar grupos funcionais, por exemplo, grupos funcionais carbonila, tais como compostos contendo grupo tiol carbonila ou carbonila bem como derivados dos mesmos. Processos para
5 funcionalizar polímeros insaturados via uma reação de Koch estão descritos mais completamente na patente U.S. nº 5.629.434, intitulada "Functionalization of Polymers Based on Koch Chemistry and Derivatives Thereof" ("Funcionalização de polímeros baseada na química de Koch e derivados dos mesmos"), a divulgação da qual aqui se
10 incorpora por referência em sua totalidade.

Noutras incorporações, os interpolímeros de etileno insaturados podem ser funcionalizados com parcelas ácido carboxílico ou éster reagindo os polímeros iniciais com
15 monóxido de carbono e um álcool na presença de um ácido protônico, e sistema catalisador compreendendo: (a) pelo menos dos metais paládio, ródio, rutênio, irídio e cobalto em forma elementar ou de composto, e (b) um composto de cobre. Divulgam-se processos deste tipo, por
20 exemplo, em pedido de patente EP 148.592 publicado, a divulgação do qual aqui se incorpora por referência em sua totalidade.

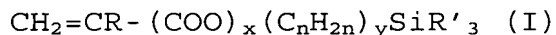
Em outras incorporações ainda, grupos funcionais podem ser adicionados diretamente no interpolímero por uma
25 reação de Friedel-Crafts ou outra reação de substituição eletrofílica. Tais grupos funcionais incluem, por exemplo, grupos alquil carbonila, aril carbonila, e aralquila substituídos ou não substituídos; grupos ácido carboxílico ou ácido sulfônico ou grupos alquila
30 substituídos com grupos ácido carboxílico ou ácido sulfônico; halogênio, e NO_2 , que pode ser subsequente transformado em NH_2 . Preferivelmente, tais grupos incluem acila tais como fenil carbonila substituído ou não substituído, carboxi alquil carbonila,
35 e carboxi benzila substituído ou não substituído. Grupos particularmente preferidos incluem $-\text{C}(\text{O})\text{Me}$, que podem ser funcionalizados para, por exemplo, $-\text{CO}_2\text{H}$; $-\text{C}(\text{O})-\text{pC}_6\text{H}_4-\text{Me}$

(que podem ser ainda funcionalizado para, por exemplo, -CH(OH)-pC₆H₄-Me); -CH(R⁵)CH₂CH₂CO₂H; -CH(R⁵)CH₂CH₂CO₂SO₃H; e -CH(R⁵)-pC₆H₄-CO₂H, sendo que R⁵ é independentemente selecionado de hidrogênio ou um grupo alquila; e
 5 -C(O)CH₂CH₂CO₂H. Os grupos funcionais contendo grupos ácidos podem ser convertidos em sais ionoméricos, tais como ionômeros de zinco por neutralização. As reações de substituição eletrofílica que foram descobertas para serem vantajosamente úteis para os polímeros
 10 substancialmente aleatórios acima descritos podem ser executadas tal como descrito em G. A. Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions", Volume II, Parte 2, J. Wiley & Sons. N.Y., 1964.

Interpolímeros de etileno funcionalizados com silano

15 Numa incorporação, a invenção provê interpolímeros de etileno enxertados com pelo menos um composto silano. O interpolímero olefínico enxertado com silano pode ou não conter pequenas quantidades de produto de hidrólise e/ou outros derivados.

20 Os silanos apropriados incluem, mas não se limitam àqueles da fórmula geral (I):



Nesta fórmula, R é um átomo de hidrogênio ou grupo metila; x e y são 0 ou 1, com a condição que quando x for
 25 1, y é 1; n é um número inteiro de 1 a 12 inclusive, preferivelmente de 1 a 4, e cada R' é independentemente um grupo orgânico incluindo, mas não limitado a um grupo alcoxi tendo de 1 a 12 átomos de carbono (por exemplo, metoxi, etoxi, butoxi), um grupo ariloxi (por exemplo, fenoxi), um grupo araloxi (por exemplo, benziloxi), um
 30 grupo siloxi alifático ou aromático, um grupo aciloxila aromático, um grupo aciloxi alifático tendo de 1 a 12 átomos de carbono (por exemplo, formiloxi, acetiloxi, propanoiloxi), grupos amino ou amino substituído
 35 (alquilamino, arilamino), ou um grupo alquila inferior tendo de 1 a 6 átomos de carbono.

Numa incorporação, o composto silano é selecionado de

vinil trialcoxi silanos, vinil triaciloxi silanos ou vinil tricloro silano. Além disso, qualquer silano, ou mistura de silanos, que efetivamente enxertará e/ou reticulará os interpolímeros de etileno podem ser usados na prática desta invenção. Os silanos apropriados incluem silanos saturados que compreendam tanto um grupo hidrocarbila etilenicamente insaturado, tal como um grupo vinila, alila, isopropenila, butenila, ciclo-hexenila ou γ -(met)acriloxi alila, como um grupo hidrolisável, tal como um grupo hidrocarbiloxi, hidrocarboniloxi, ou hidrocarbamilamino, ou um haleto. Exemplos de grupos hidrolisáveis incluem metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi, cloro, e grupos alquila e arilamino. Os silanos preferidos são os silanos de alcoxi insaturados que podem ser enxertados no polímero. Estes silanos e seu método de preparação estão mais completamente descritos na patente U.S. n° 5.266.627, para Meverden, et al., que aqui se incorpora por referência em sua totalidade. Os silanos preferidos incluem vinil trimetoxi silano, vinil trietoxi silano, metacrilato de 3-(trimetoxi silil)propila, (γ -(met)acriloxi propil trimetoxi silano), e misturas dos mesmos.

O silano pode ser enxertado no polímero por qualquer método convencional, tipicamente na presença de um iniciador via radicais livres, por exemplo peróxidos e azo compostos, etc., ou por radiação ionizante. Preferem-se iniciadores orgânicos, tais como qualquer dos iniciadores de peróxido, por exemplo, peróxido de dicumila, peróxido de di-terciobutila, perbenzoato de terciobutila, peróxido de benzoila, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de terciobutila, peróxido de metil etil cetona, 2,5-dimetil-2,5-di(terciobutil peroxi)hexano, peróxido de laurila, e peracetato de terciobutila. Um azo composto apropriado é 2,2'-azobis(isobutironitrila).

A quantidade de iniciador e de silano empregadas afetará a estrutura final do polímero enxertado com silano, tal

como, por exemplo, o grau de enxertio no polímero enxertado e o grau de reticulação no polímero curado. Por sua vez, a estrutura resultante afetará as propriedades físicas e mecânicas do produto final. Tipicamente, as
5 quantidades de iniciador e de silano empregadas não excederão aquelas que de determinam para prover o nível desejado de reticulação e as propriedades resultantes no polímero.

A reação de enxertio deve ser executada em condições que
10 maximizem enxertos na cadeia principal polimérica, e minimizem reações laterais, tal como a homopolimerização de agente de enxertio, que não é enxertado no polímero. Alguns agentes silano sofrem homopolimerização mínima ou nenhuma homopolimerização, devido às características
15 estéricas na estrutura molecular, à baixa reatividade e/ou a outras razões.

A cura (reticulação) de um enxerto de silano é promovida com um catalisador reticulador, e pode ser usado qualquer catalisador que promoverá efetivamente a reticulação do
20 silano enxertado particular. Geralmente, estes catalisadores incluem ácidos e bases, e compostos organometálicos, incluindo titanatos orgânicos, zirconatos orgânicos, e complexos ou carboxilatos de chumbo, cobalto, ferro, níquel, zinco e estanho.

Podem ser usados dilaurato de dibutil estanho, maleato de dioctil estanho, diacetato de dibutil estanho, dioctoato de dibutil estanho, acetato estanoso, octoato estanoso, naftenato de chumbo, caprilato de zinco, naftenato de cobalto, e similares. A quantidade de catalisador
25 dependerá do sistema particular em questão.

Em determinadas incorporações da invenção reivindicada, podem ser efetivamente empregados sistemas reticuladores duplos, que usam uma combinação de etapas de radiação, calor, umidade e reticulação. Por exemplo, pode ser
35 desejável empregar agentes reticuladores de peróxido juntamente com agentes reticuladores de silano, agentes reticuladores de peróxido juntamente com radiação, ou

agentes reticuladores contendo enxofre juntamente com agentes reticuladores de silano. Divulgam-se e reivindicam-se sistemas reticuladores duplos nas patentes U.S. n°s 5.911.940 e 6.124.370, o conteúdo inteiro de
5 ambas aqui se incorporam por referência.

Interpolímeros de etileno funcionalizados com anidrido maleico

Noutra incorporação, a invenção provê interpolímeros de etileno enxertados com anidrido maleico. O interpolímero olefínico enxertado com anidrido maleico pode ou não
10 conter pequenas quantidades de produto de hidrólise e/ou de outros derivados.

O anidrido maleico, assim como outras espécies contendo heteroátomo insaturado, pode ser enxertado no polímero por qualquer método convencional, tipicamente na presença
15 de um iniciador via radicais livres, por exemplo as classes de azo compostos e peróxidos, etc., ou por radiação ionizante. Preferem-se iniciadores orgânicos, tais como qualquer um dos iniciadores de peróxido, por exemplo, peróxido de dicumila, peróxido de di-
20 terciobutila, perbenzoato de terciobutila, peróxido de benzoila, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de terciobutila, peróxido de metil etil cetona, 2,5-dimetil-2,5-di(terciobutil peroxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-
25 di(terciobutil peroxi)-3-hexino, peróxido de laurila, e peracetato de terciobutila. Um azo composto apropriado é 2,2'-azobis(isobutironitrila). Os iniciadores orgânicos têm reatividades variáveis em temperaturas diferentes, e podem gerar tipos diferentes de radicais livres para
30 enxertar. Aquele treinado na técnica podem selecionar o iniciador orgânico apropriado necessário para as condições de enxertio.

A quantidade e tipo de iniciador, a quantidade de anidrido maleico, assim como as condições de reação, incluindo temperatura, tempo, cisalhamento, ambiente,
35 aditivos, diluentes, e similares, empregados no processo de enxertio, podem causar impacto na estrutura final do

polímero enxertado com anidrido maleico. Por exemplo, o grau de anidrido maleico/anidrido succínico, seus oligômeros, e seus derivados, incluindo produtos de hidrólise, enxertados no polímero enxertado podem ser influenciados pelas considerações acima mencionadas. Adicionalmente, o grau e tipo de ramificação, e a quantidade de reticulação, também podem ser influenciadas pelas concentrações e condições de reação. Em geral, prefere-se minimizar a reação durante o processo de maleação. A composição do interpolímero olefínico base também pode desempenhar um papel na estrutura final do polímero maleado. A estrutura fina, por sua vez, afetará as propriedades e o uso do produto final. Tipicamente, as quantidades empregadas de iniciador e de anidrido maleico não ultrapassarão aquelas determinadas para o polímero funcionalizado e seu uso subsequente.

A reação de enxertio deve ser executada em condições que maximizem enxertos na cadeia principal polimérica, e minimizem reações laterais, tal como a homopolimerização de agente de enxertio, que não é enxertado no interpolímero olefínico. Não é usual que alguma fração do anidrido maleico (e/ou de seus derivados) não enxertem no interpolímero olefínico, e geralmente deseja-se minimizar o agente de enxertio não reagido. A reação de enxertio pode ser executada em massa fundida, em solução, no estado sólido, em estado intumescido, e similares. A maleação pode ser executada numa ampla variedade de equipamentos, tais como, mas não limitados a extrusoras de duas hélices, extrusoras de uma só hélice, reatores Brabender, reatores de batelada, e similares.

Incorporações adicionais da invenção provêm interpolímeros olefínicos enxertados com outros compostos contendo carbonila. Tais compostos incluem, mas não se limitam a maleato de dibutila, maleato de di-ciclohexila, maleato de diisobutila, maleato de dioctadecila, N-fenil-maleimida, anidrido citracônico, anidrido tetraidroftálico, anidrido bromo-maleico, anidrido cloro-

maleico, anidrido náutico, anidrido metil-náutico, anidrido alquenil-succínico, ácido maleico, ácido fumárico, fumarato de dietila, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido crotônico, ésteres, imidas dos mesmos, sais dos
5 mesmos, e adutos Diels-Alder dos mesmos.

Definições

Qualquer faixa numérica aqui mencionada, inclui todos os valores do valor inferior ao valor superior, em incrementos de uma unidade, contanto que haja uma
10 separação de pelo menos 2 unidades entre qualquer valor inferior e qualquer valor superior. Como um exemplo, se for estabelecido que uma composição, propriedade, física mecânica ou de composição, tal como, por exemplo, peso molecular, viscosidade, índice de fusão, etc., está entre
15 100 e 1.000, pretende-se que todos os valores individuais, tais como, 100, 101, 102, etc., e subfaixas, tais como, 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., são expressamente enumerados neste relatório. Para faixas contendo valores que sejam menores que um, ou contendo
20 números fracionários maiores do que um (por exemplo, 1,1, 1,5, etc.) considera-se uma unidade como sendo 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1, quando apropriado. Estes são apenas exemplos do que se pretende especificamente, e todas as combinações possíveis de valores numéricos entre o valor
25 mínimo e o valor máximo enumeradas serão consideradas como estando expressamente estabelecidas neste pedido de patente. Faixas numéricas que foram mencionadas, aqui discutidas, com referência a viscosidade de massa fundida, peso molecular médio numérico, peso molecular
30 médio ponderal, distribuição de peso molecular, várias temperaturas (T_m , T_c), porcentagem de cristalinidade, porcentagem de comonômero, valor de R_v , número de átomos de carbono num comonômero, densidade e outras propriedades.

35 Quando usado aqui, o termo "composição" inclui uma mistura de materiais que compreendem a composição, assim como produtos de reação e produtos de decomposição

formados a partir dos materiais da composição.

Os termos "mistura" ou "mistura polimérica", tais como aqui usados, significam uma mistura de dois ou mais polímeros. Tal mistura pode ou não ser miscível (não
5 separada em fases em nível molecular). Tal mistura pode ou não ser separada em fases. Tal mistura pode ou não conter uma ou mais configurações de domínio, determinadas por espectroscopia de transmissão eletrônica, espalhamento de luz, espalhamento de raios-X, e outros
10 métodos conhecidos na técnica.

Quando usado aqui, o termo "polímero" refere-se a um composto polimérico preparado polimerizando monômeros, quer do mesmo tipo ou de tipos diferentes. Conseqüentemente, o termo genérico "polímero" abrange o
15 termo homopolímero, usualmente empregado para se referir aos polímeros preparados a partir de somente um tipo de monômero, e o termo interpolímero tal como definido a seguir.

O termo "interpolímero", quando usado aqui, refere-se
20 aos polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. Portanto, o termo genérico interpolímero inclui copolímeros, usualmente empregado para se referir aos polímeros preparados a partir de dois tipos diferentes de monômeros, e polímeros
25 preparados a partir de mais que dois tipos diferentes de monômeros.

Os termos "interpolímero de etileno", "interpolímero de etileno/ α -olefina" e termos relacionados, tais como usados aqui, referem-se a um interpolímero baseado em
30 etileno que contém 50% molar ou mais de monômeros de etileno polimerizados.

Os termos "interpolímero de etileno de baixo peso molecular" e "interpolímero de etileno de alto peso molecular", tais como usados aqui, referem-se a dois
35 interpolímeros distintos, e onde o peso molecular médio ponderal do "interpolímero de etileno de alto peso molecular" é pelo menos 2x, preferivelmente pelo menos

5x, e mais preferivelmente pelo menos 10x o peso molecular médio ponderal do "interpolímero de etileno de baixo peso molecular". O peso molecular médio ponderal pode ser determinado usando técnicas convencionais conhecidas na técnica, tal como cromatografia de permeação em gel (GPC). O "interpolímero de etileno de baixo peso molecular" e o "interpolímero de etileno de alto peso molecular", podem ser distinguidos por GPC.

O termo "interpolímero de etileno funcionalizado" e termos relacionados, quando aqui usados, referem-se ao produto de reação de um polímero-base com um ou mais compostos. A reação pode ser iniciada por um iniciador via radicais livres, iniciador aniônico, iniciador catiônico, radiação, meios térmicos, e outros meios iniciadores de reação. Os produtos de reação incluem, mas não se limitam aos polímeros enxertados produzidos por mecanismos de radicais livres, catiônicos e aniônicos, e produtos resultantes de reações de inserção de nitreno.

Quando usado aqui, o termo "enxertado com silano" refere-se à ligação química de parcelas contendo silano, derivadas de um ou mais agentes de silano, na cadeia principal de uma estrutura polimérica. Tais parcelas podem estar ligadas no interior da estrutura polimérica (como grupos pendentes), ou ligadas num terminal da estrutura polimérica, e uma ou mais parcelas silano podem se unir numa posição particular ao longo da cadeia principal. Além disso, este termo inclui também quantidades minoritárias de parcelas silano ligando duas ou mais cadeias poliméricas por uma reação de reticulação, antes de qualquer grau significativo de reticulação do polímero enxertado.

Métodos de teste

Procedimento geral de NMR para re-precipitação de polímero antes da análise por NMR

Para minimizar a interferência de aditivos, resíduos de catalisadores, e outras impurezas, que possam estar presentes nas amostras da seção experimental descritas

abaixo, os polímeros foram re-precipitados antes da análise NMR de ^1H . Numa atmosfera inerte dissolveu-se 0,5 a 1 g de polímero em ISOPAR E quente. O polímero foi re-precipitado vertendo a solução aquecida em 600 mL de metanol com agitação simultânea. O polímero coletado por filtração foi lavado com alíquotas de metanol, e depois extraído por duas horas em diclorometano. O polímero extraído foi coletado por filtração e seco num forno a vácuo a 40°C de um dia para outro.

10 Procedimento geral para o método NMR de ^1H usado para quantificar e identificar insaturação em copolímeros de etileno/octeno.

Melhorou-se a sensibilidade de espectroscopia de NMR de ^1H utilizando a técnica de restrição de pico para 15 eliminar grandes sinais de próton da cadeia principal de polietileno. Isto permitiu um limite de detecção, na faixa de partes por milhão, em tempo de aquisição de dados de aproximadamente uma hora. Isto é em parte atingido por uma redução de 100.000 vezes do sinal dos 20 prótons de $-\text{CH}_2-$, que, por sua vez, permitiu coletar dados usando um valor de ganho de sinal maior. Como resultado, os grupos terminais insaturados podem ser rápida e acuradamente quantificados.

O alto nível de insaturações vinílicas terminais 25 produzidas com este catalisador foi quantificado como a razão de grupos vinila para a soma de todas as insaturações terminais, R_v , definida abaixo:

$$R_v = \frac{[\text{vinila}]}{[\text{vinila}] + [\text{vinilideno}] + [\text{cis}] + [\text{trans}]}$$

30 sendo que [vinila] é a concentração de grupos vinila no polímero isolado em vinila/1000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis], e [trans] são, respectivamente, as concentrações de grupos vinilideno, cis vinileno e trans vinileno no polímero isolado por 1000 átomos de carbono.

35 As amostras foram preparadas adicionando aproximadamente 0,100 g de polímero em 2,5 mL de solvente num tubo de NMR de 10 mm. O solvente usado foi uma mistura 50/50 de

1,1,2,2-tetracloro-etano-d₂ e percloroetileno. As amostras foram dissolvidas e homogeneizadas aquecendo e turbilhonando o tubo e seu conteúdo a 130°C. Os dados de NMR foram coletados usando um espectrômetro de NMR Varian Plus 400 MHz. Os parâmetros de aquisição para o experimento de Presat incluem uma largura de pulso de 30 µs, 200 transientes por arquivo de dados, um tempo de aquisição de 1,6 s, uma largura espectral de 10.000 Hz, um tamanho de arquivo de 32K pontos de dados, um ponto de ajuste de temperatura de 110°C, um tempo de atraso D1 de 4,40 s, Satdly de 4,0 s, e Satpwr de 16.

NMR de ¹³C para conteúdo de comonômero de amostras de solvente/não solvente

As amostras foram preparadas adicionando 3 g de uma mistura 50/50 de tetracloro-etano-d₂/orto-diclorobenzeno que continha 0,025M em acetil acetato de cromo (agente de relaxação) em 0,4 g de amostra num tubo de NMR de 10 mm. As amostras foram dissolvidas e homogeneizadas aquecendo o tubo e seu conteúdo a 150°C. Os dados foram coletados usando um espectrômetro de NMR Varian Plus 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância de ¹³C de 100,6 MHz. Os parâmetros de aquisição foram selecionados para garantir aquisição quantitativa de dados de ¹³C na presença do agente de relaxação. Os dados foram adquiridos usando desacoplamento de ¹H com entrada, 4000 transientes por arquivo de dados, um atraso de repetição de pulso de 6 s, uma largura espectral de 24.200 Hz e um tamanho de arquivo de 64K pontos de dados, com cabeça de sondagem aquecida a 130°C.

Cromatografia de permeação em gel

O sistema cromatográfico consistiu de um Modelo PL-210 de Polymer Laboratories ou de um Modelo PL-210 de Polymer Laboratories. Os compartimentos de coluna e carrossel foram operados a 140°C. Usaram-se três colunas Mixed-B de 10 microns de Polymer Laboratories, com um solvente de 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras foram preparadas numa concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mL de

solvente. O solvente usado para preparar as amostras continha 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). As amostras foram preparadas agitando levemente a 160°C por 2 horas. O volume de injeção usado foi de 100 microlitros, e a taxa de fluxo foi de 1,0 mL/min. A calibração do conjunto de colunas de GPC foi executada com padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita adquiridos de Polymer Laboratories. Os pesos moleculares máximos de padrão de poliestireno foram convertidos em pesos moleculares de polietileno usando:

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

onde M é o peso molecular, A tem um valor de 0,4316 e B é igual a 1,0. Os cálculos de peso molecular foram executados usando software Viscotek TriSEC versão 3.0.

15 Procedimento de desconvolução de GPC

O algoritmo de desconvolução de GPC equipa as amostras de polímero com duas distribuições de peso molecular muitíssimo prováveis (mais um termo de erro ajustável). A fim de explicar as variações nas distribuições subjacentes, as funções básicas foram modificadas para incorporar um termo de distribuição normal que permite alterar a função básica de cada componente para graus variáveis ao longo do eixo de peso molecular. A vantagem é que no limite a função básica tornar-se-á uma distribuição de Flory, muitíssimo provável, simples.

Três componentes ($j = 1, 2, 3$) são derivados com o terceiro componente ($j = 3$) sendo um termo de erro ajustável. A distribuição de peso molecular da GPC foi normalizada em fração ponderal contra $\log_{10}$ de vetores de peso molecular. Portanto, cada curva potencial para desconvolução deve consistir de um vetor altura, h_i , onde as alturas são relatadas em intervalos conhecidos de $\log_{10}$ de peso molecular, a h_i foi apropriadamente transformada do domínio de volume de eluição para o domínio de $\log_{10}$ de peso molecular, e as h_i são normalizadas. Cada componente, j , consiste de uma distribuição de Flory muitíssimo provável que foi

convoluída com uma função de dispersão normal ou de Gauss usando um parâmetro, σ_i . As três funções básicas resultantes são usadas numa rotina de minimização, X^2 , para localizar os parâmetros que melhor ajustam os pontos n em h_i , ao vetor de dados de GPC como se segue:

$$X^2(\mu_j, \sigma_j, w_j) = \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^3 \cdot \sum_{k=1}^{20} w_j \cdot M_i^2 \cdot \lambda_{j,k}^2 \cdot \text{CumND}_{j,k} \cdot e^{-\lambda_{j,k} \cdot M_i} \cdot \Delta \log_{10} M - h_i \right]^2$$

$$\lambda_{j,k} = 10^{\mu_j + \frac{k-10}{3} \cdot \sigma_j}$$

onde, $\text{CumND}_{j,k}$ é a função de distribuição cumulativa normal no ponto seguinte (x):

$$x = \mu_j + (k - 10) \cdot \sigma_j / 3$$

com as variáveis estando descritas na Tabela 1.

10 Tabela 1. Descrição de coeficientes em equações descrevendo GPC

Nome de variável	Definição
$\lambda_{j,k}$	Recíproco do peso molecular médio numérico de distribuição (Flory) muitíssimo provável para componente j, fatia k de distribuição normal
σ_j	Sigma (raiz quadrada de variância) para função de dispersão (de Gauss) normal para componente j
w_j	Fração ponderal de componente j
K	Termo de normalização (1,0/ $\log_e 10$)
M_i	Peso molecular em fatia i de volume de eluição
h_i	Altura de $\log_{10}$ gráfico de peso molecular de fatia i
n	número de fatias em log gráfico de peso molecular
i	log de índice de fatia de peso molecular (1 a n)
j	Índice de componente (1 a 3)
k	Índice de fatia de distribuição normal
$\Delta \log_{10} M$	Diferença média entre $\log_{10} M_i$ e $\log_{10} M_{i-1}$ em altura contra gráfico de $\log_{10} M$

Os oito parâmetros que derivam de minimização de X^2 são μ_1 , μ_2 , μ_3 , σ_1 , σ_2 , σ_3 , w_1 e w_2 . O termo w_3 (fração de erro) deriva subsequentemente de w_1 e w_2 , uma vez que a soma dos três componentes deve ser igual a um. Usa-se a aplicação de Excel Solver para o procedimento de

minimização, com restrições adicionadas para garantir minimização apropriada mostrada na Tabela 2.

Tabela 2. Restrições usadas em procedimento de minimização de técnica de desconvolução de GPC

Descrição	Restrição
Máximo de fração 1	$w_1 < 0,95$ (ajustável por usuário)
Limite inferior de função de dispersão	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 < 0,001$ (deve ser positivo)
Limite superior de função de dispersão	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 < 0,2$ (ajustável por usuário)
Frações normalizadas	$w_1 + w_2 + w_3 = 1,0$

- 5 Restrição adicional inclui a limitação que somente são permitidos valores $\mu_j > 0$. Igualmente, entenda-se que todos os valores w_j são positivos. Esta restrição pode ser manuseada fora do Solver. Se os valores de w_j tiverem origem na seleção de dois pontos ao longo do intervalo
- 10 $0,0 < P_1 < P_2 < 1,0$; através do qual $w_1 = P_1$, $w_2 = P_2 - P_1$ e $w_3 = 1,0 - P_2$; então restrições de P_1 e P_2 são equivalentes às restrições requeridas acima para w_j . Para se obter uma matriz de curvatura ótima para o conjunto, foram ajustadas as seguintes opções no Solver mostradas
- 15 na Tabela 3.

Tabela 3. Opções de Solver para desconvolução de GPC

Rótulo	Valor ou seleção
Tempo máximo (segundos)	1000
Iterações	100
Precisão	0,000001
Tolerância (%)	5
Convergência	0,001
Estimativas	Tangente
Derivados	para frente
Busca	Newton
Todas as outras seleções	Não selecionadas

- Pode-se obter uma primeira estimativa para os valores de μ_1 , μ_2 , w_1 , e w_2 admitindo dois componentes ideais de Flory que dêem os pesos moleculares médios ponderais, médios numéricos e médios z para a distribuição de GPC observada. Depois se resolvem os valores de μ_1 , μ_2 , w_1 , e w_2 para permitir um pequeno termo de erro, w_3 , e satisfazer as restrições dadas anteriormente antes de
- 20

entrar no Solver para a etapa de minimização. Os valores iniciais para σ_j são todos ajustados para 0,05.

Viscosidade Brookfield

Mediram-se as viscosidades Brookfield de acordo com ASTM D 3236-04, num viscosímetro Brookfield LVDVII+ com célula térmica e câmaras de amostragem de alumínio. Geralmente, o fuso foi um fuso hot melt SC-31, apropriado para medir viscosidades na faixa de 30 a 100.000 centipoise. Empregou-se uma navalha para cortar amostras em pedaços suficientemente pequenos para ajustar na câmara de amostra de 1 polegada de largura por 5 polegadas de comprimento. Colocou-se a amostra na câmara, que por sua vez foi inserida numa célula térmica Brookfield, e travada no devido lugar com alicate de bico fino curvo. A câmara de amostragem tinha um entalhe que se ajusta no fundo da célula térmica Brookfield para garantir que a câmara não gire quando o fuso for inserido e girar. A amostra foi aquecida até a temperatura desejada, com amostra adicional sendo adicionada até que a amostra fundida estivesse acerca de 1 polegada abaixo do topo da câmara de amostragem. Abaixou-se o viscosímetro e submergiu-se o fuso na câmara de amostragem. O abaixamento continuou até os suportes do viscosímetro se alinharem com a célula térmica. O viscosímetro foi ligado e ajustado para uma taxa de cisalhamento que conduzisse a uma leitura de torque na faixa de 30 a 60 por cento. As leituras foram efetuadas a cada minuto por cerca de 15 minutos, ou até os valores se estabilizarem, quando se executou a leitura final.

30 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os dados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram colhidos num calorímetro TA Q1000. Cortou-se um pedado de amostra, de 5-8 mg, de um pedaço maior de amostra com uma navalha, e colocado diretamente na panela para análise. Isto é o contrário para amostras de pesos moleculares maiores, onde usualmente se prensa uma película fina. Isto foi feito quando as amostras

estivessem ou pegajosas ou tendessem a fluir muito rapidamente durante a prensagem (embora possam ser feitas placas, quando elas são usadas em teste de densidade). A amostra foi aquecida a 180°C, e mantida isotermicamente por 3 minutos para garantir fusão completa (primeiro aquecimento). Resfriou-se a amostra a 10°C/min até -60°C e manteve-se isotermicamente por 3 minutos. Depois, aqueceu-se a amostra a 150°C (segundo aquecimento) a 10°C/min. A curva de segundo aquecimento e a curva de resfriamento são relatadas neste trabalho.

Determina-se a porcentagem de cristalinidade por calorimetria diferencial de varredura usando um DSC Perkin-Elmer 7. A porcentagem de cristalinidade pode ser calculada com a equação:

$$\% \text{Cristalinidade} = (A/292 \text{ J/g}) \times 100$$

na qual "%Cristalinidade" representa a porcentagem de cristalinidade e A representa o calor de fusão do polímero baseado em etileno em Joule por grama (J/g), determinado a partir do perfil de DSC.

20 Reologia

Tanto a reologia dinâmica como a reologia capilar foram obtidas de amostras selecionadas. Os experimentos dinâmicos foram executados num reômetro RMS-800, a 125°C, em placas paralelas de 50 mm por uma faixa de frequência de 0,1-100 rad/s, com 5 pontos por década numa purga de nitrogênio. Os experimentos capilares foram executados a 125°C, num reógrafo Gottfert 2003. Usou-se um transdutor de pressão de 200 bar, com um diâmetro de 0,5 mm, comprimento 30 para diâmetro capilar com um ângulo de entrada plano em taxas de cisalhamento $> 100 \text{ s}^{-1}$.

30 Fracionamento de solvente/não solvente

Foram separadas frações de pesos moleculares distintos de quatro amostras para fracionamento de solvente/não solvente numa unidade de CRYSTAF preparativo fabricada por PolymerChar (Valência, Espanha). O fracionamento foi executado pela adição sucessiva de misturas de dietileno glicol monobutil éter (DEGMBE) (não solvente) e o-xileno

(solvente) em condições isotérmicas. O xileno continha 1% em peso de BHT como um aditivo e o DEGBME não continha nenhum aditivo. Para uma composição e temperatura de solvente particular, o polímero está num estado sol/gel, e determina-se o peso molecular do polímero permanecendo na fase solúvel pela solubilidade do polímero na dada composição de solvente/não solvente.

Na abordagem de CRYSTAF preparativo, o polímero solúvel é depois filtrado e recolhido transferindo a solução através de uma linha de transferência de calor por pressão de nitrogênio num frasco de coleta. Frações sucessivas de pesos moleculares são então recolhidas aumentando a quantidade de solvente (quantidades menores de não solvente) fazendo com que se dissolvam polímeros de pesos moleculares maiores. Para estes experimentos de fracionamento, foram recolhidas duas frações: uma a 85% volume/volume de DEGBME/o-xileno e outra com 100% de xileno. O volume total de cada fração foi de 200 mL.

Em geral, executou-se o procedimento dissolvendo 1 grama de todo o polímero numa condição rica em solvente a 130°C (100% de o-xileno contendo 3,88 g/4 L de hidroxil tolueno butilado (BHT)). Após um período de dissolução de 2 horas, seguido por 15 minutos de estabilização a 120°C, a solução foi então resfriada a 30°C para precipitar e cristalizar o polímero da solução. Esta etapa de precipitação adicional a 30°C foi executada somente na primeira vez para garantir que nenhum material permaneceu dissolvido da primeira composição de solvente/não solvente. A primeira fração de peso molecular (a menor) foi então precipitada adicionando na quantidade requerida de DEGBME (neste caso, 85% do volume), seguido por estabilização por 15 minutos, e depois aquecendo a solução a 124°C. Uma vez a 124°C, a solução foi então resfriada a 120°C para estabilizar a composição sol/gel.

A porção solúvel do material foi então transferida através de uma linha aquecida e coletada em recipientes de vidro. O material precipitado (fração de peso

molecular maior) foi retido no recipiente. Esta fração remanescente foi então dissolvida com 100% de xileno com etapas semelhantes acima relacionadas. Esta última fração coletada foi completamente solúvel no solvente o-xileno, e é a fração de peso molecular máximo coletada.

FTIR (Nível de silano incorporado)

A porcentagem de vinil trietoxi silano enxertado (VTES) presente em polímeros funcionalizados foi determinada baseada nas absorbâncias de FTIR a 1105 cm^{-1} (Si-O) e 2023 cm^{-1} (espessura interna). A razão das alturas de pico de $1105/2023$ foi plotada contra a concentração conhecida de silano determinada por ativação de nêutrons. Preparou-se uma película-amostra de 7-10 milipolegadas de espessura, numa prensa hidráulica aquecendo em baixa pressão, a 75°C , por 2 minutos, e uma alta pressão (20.000 psi) por 1 minuto. A amostra foi removida e permitida resfriar até a temperatura ambiente. A película foi então colocada num prendedor de película e colocada num forno a vácuo a 50°C por 1 hora. Após envelhecimento no forno a amostra foi mantida em temperatura ambiente por 24 horas após as quais, coletou-se o espectro. Os espectros foram coletados em uma hora no forno (este envelhecimento em forno remove geralmente 95% do silano não enxertado), e após 24 horas mantidos em temperatura ambiente. A razão da altura de pico de 1105 cm^{-1} para a altura de pico de 2019 cm^{-1} foi então usada para calcular a % de VTES:

$$\% \text{ de VTES} = 0,1156 * \left(\frac{\text{Altura de pico de } 1105\text{ cm}^{-1}}{\text{Altura de pico de } 2023\text{ cm}^{-1}} \right) + 0,0345 \quad (2)$$

Esta correlação baseou-se no uso de dados de FTIR e ativação de nêutrons para determinar a % de vinil trietoxi silano.

Mede-se a densidade de acordo com ASTM D-792-00. As amostras moldadas foram acondicionadas a 23°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) e 50 por cento de umidade relativa ($\pm 5\%$) por uma hora antes de se efetuar as medições.

Experimental

Geral: Todas as reações de organometálicos e polimerizações foram executadas numa atmosfera pura de argônio ou nitrogênio numa caixa de luvas numa atmosfera de vácuo, em vidraria previamente seca num forno a vácuo a 150°C, de um dia para outro. Todos os solventes eram anidros e desoxigenados e purificados de acordo com técnicas conhecidas. Todos os ligantes e precursores metálicos foram preparados de acordo com procedimentos conhecidos daqueles treinados na técnica (por exemplo, em condições de atmosfera inerte, etc.).

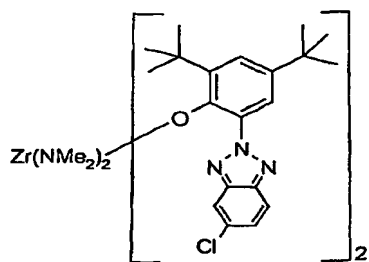
I. Procedimento de copolimerização de etileno/1-octeno em reator de semibatelada (solução de galão)

A. Materiais e reações

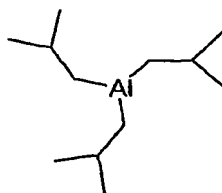
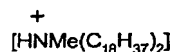
Salvo se especificado, todos os reagentes foram manuseados em condições anaeróbicas. Os solventes foram obtidos de Fisher Scientific como solventes anidros. Eles foram pulverizados com nitrogênio seco e contatados com uma coluna de alumina seca.

B. Sistema catalisador

O sistema catalisador continha bisfenoxitriazol zircônio (bis[2,4-diterciobutil-6-(5-cloro-2H-benzo-triazol-2-il)fenoxi]bis-(dimetilamino)zircônio), ainda indicado como CAT 51, triisobutil alumínio (TiBal) e borato de armeênio.



CAT 51

triisobutil
alumínio (TiBal)borato
de armeênio

C. Preparação de bis[2,4-diterciobutil-6-(5-cloro-2H-benzo-triazol-2-il)fenoxi]bis-(dimetilamino)zircônio (CAT 51)

Numa caixa seca, transferiu-se 2,4-diterciobutil-6-(5-

cloro-2H-benzo-triazol-2-il)fenol (25 g, 70,11 mmol) para um balão de fundo redondo de 1 litro e dissolveu-se em pentano (150 mL) para formar uma solução. A esta solução adicionou-se tetraquis(dimetilamino)zircônio (9,38 g, 5 35,05 mmol) em pentano (150 mL). A mistura foi agitada por uma hora e depois se removeu a vácuo os voláteis para se obter um sólido amarelo. O sólido amarelo foi usado sem qualquer purificação (rendimento, 91%).

D. Polimerização de etileno/1-octeno em reator de semibatelada (reator de galão) - Procedimento representativo

Um reator agitado de 1 galão foi carregado com 1440 g de ISOPAR-E e 127 g de 1-octeno. A mistura foi aquecida a 130°C, e saturada com etileno, em pressão total de reator 15 de cerca de 450 psig. Preparou-se uma solução de catalisador numa caixa seca combinando soluções de precursor de catalisador, borato de armeênio, e triisobutil alumínio, para dar 3 μ mol de Zr, 3,6 μ mol de borato de armeênio, e 150 μ mol de Al. A solução de 20 catalisador foi então transferida por seringa para um laço de adição de catalisador, e injetada no reator usando um fluxo de solvente em alta pressão. A polimerização prosseguiu por 10 minutos, enquanto alimentava-se etileno quando fosse pedido para manter uma 25 pressão de 450 psig. A quantidade de etileno consumida durante a polimerização foi monitorada usando um fluxômetro de massa. A solução polimérica foi descarregada numa caldeira de vidro purgada com nitrogênio contendo isopropanol. Adicionou-se a solução 30 de aditivo, e agitou-se a solução polimérica para promover boa misturação. O conteúdo foi derramado numa panela de vidro, e depois seco num forno a vácuo por dois dias.

E. Resultados de reator de batelada - Catálise, GPC e 35 análise de grupos terminais

Os resultados de polimerização em reator de batelada estão resumidos na Tabela 4. Os resultados de

cromatografia de permeação em gel (GPC) estão resumidos na Tabela 5, e os resultados de viscosidade de DSC estão resumidos na Tabela 6. o catalisador de bis-amido zircônio foi primeiro contatado com triisobutil alumínio (TIBAl) em várias razões e tempos de contato, a fim de determinar as condições muitíssimo eficazes para a alquilação do catalisador, antes da ativação com o ativador de borato de armeênio. A amostra B1 tinha uma densidade de 0,9435 g/cm³, a amostra B2 tinha uma densidade de 0,9432 g/cm³, a amostra B6 tinha uma densidade de 0,9444 g/cm³, e a amostra B8 tinha uma densidade de 0,9464 g/cm³.

Tabela 4: Resultados de polimerização em reator de batelada para etileno/1-octeno preparado com CAT 51*

Amostra	Razão de TIBAl (Al/Zn)	Hidrogênio (mmol)	Vinila/1000 carbonos	Vinileno cis/trans/1000 carbonos	Trisub. insaturado/1000 carbonos*	Vinilideno/1000 carbonos	Rv
B1	20	5	41,15	1,27	2,55	0,00	0,97
B2	20	25	44,80	1,40	2,33	0,47	0,96
B3	20	0	39,12	1,24	2,06	0,82	0,95
B4	10	0	49,78	1,04	3,11	0,52	0,96
B5	5	0	48,50	1,00	2,00	0,00	0,97
B6	50	0	42,90	1,81	3,61	0,45	0,95
B7	100	0	41,15	1,27	0,85	0,00	0,97
B8	250	0	33,95	0,70	1,05	0,00	0,97
B9	500	0	NM	NM	NM	NM	NM
B10	1.000	0	27,44	0,56	1,96	0,00	0,98

*Condições de reação: 130°C, 450 psi, 130 g de octeno, 3 µmol de catalisador, e tempo de reação de 10 minutos.

Tabela 5: Dados de peso molecular de GPC e desconvoluções de GPC para CAT 51: Resinas de reator de batelada

Amostra	Dados de GPC			Desconvoluções									
	M _w total (g/mol)	M _n total (g/mol)	M _w /M _n total	M _w total (g/mol)	M _n total (g/mol)	M _w /M _n total	M _w de baixo MW (g/mol)	M _n de baixo MW (g/mol)	M _w /M _n de baixo MW	M _w de alto MW (g/mol)	M _n de alto MW (g/mol)	M _w /M _n de alto MW	% de alto MW
B1	7.060	330	21,34	7.307	349	20,91	818	324	2,53	382.850	179.196	2,14	1,51
B2*	2.310	300	7,70	2.396	320	7,49	675	252	2,68	0	0	—	0,00
B3	8.780	340	25,82	9.085	358	25,38	693	284	2,44	431.166	212.601	2,03	0,41
B4	13.600	270	46,90	14.063	304	46,31	562	213	2,64	132.354	63.843	2,07	5,43
B5	7.570	280	27,04	7.833	295	26,54	599	238	2,51	329.445	164.113	2,01	0,80
B6	8.940	310	28,84	9.244	329	28,13	815	327	2,49	491.762	120.058	4,10	2,61
B7	9.260	330	28,06	9.582	345	27,78	689	287	2,40	338.021	168.356	2,01	1,54
B8	10.200	400	25,50	10.606	418	25,36	274	340	2,18	279.275	124.528	2,24	2,99
B9	18.700	480	38,96	19.419	505	38,49	801	395	2,02	242.426	32.265	7,51	10,81
B10	32.100	500	64,20	32.505	521	63,77	866	424	2,04	295.651	39.341	7,52	17,02

*Difícil desconvolver a amostra; resultados aproximados

As distribuições de perfil de GPC das resinas de reator de batelada preparadas com CAT 51 estão mostradas nas Figuras 1 e 2. As análises por GPC dos polímeros mostraram que a maioria dos polímeros tinha baixos pesos moleculares, tal como mostrado na Tabela 5, com uma pequena quantidade de fração de alto peso molecular. Desconvoluções dos traços de GPC, revelaram que embora a distribuição total de peso molecular foi muito ampla ($M_w/M_n \sim 8-64$), as frações individuais de baixo e alto peso molecular tinham $M_w/M_n \sim 2$ a 8. A fração de alto peso molecular do polímero variou de 0,4% a 17,0% (% em peso), o M_w variou de 130.000 a 490.000 g/mol, e o M_n variou de 30.000 a 215.000 g/mol. A porção principal de baixo peso molecular do polímero tinha um M_w de 250 a 900 g/mol, um M_n de 200 a 450 g/mol, e uma M_w/M_n de 2 a 3.

Além disso, a polimerização catalítica produziu polímeros com terminação de vinila muito elevada. Cerca de 97% de todas as cadeias poliméricas tinham um grupo terminal vinila numa extremidade terminal do polímero. quando a polimerização foi executada em condições de reator de batelada. A consistência de terminações de cadeia insaturadas provê um meio de funcionalização de polímero pós-reator por vários métodos, tal como, o enxertio de silano ou anidrido maleico, ou enxertio de outros grupos funcionais tais como, estireno, perfluoro alquil etano (grupo funcional flúor), ácido acrílico/acrilatos, e similares.

F. Viscosidade e análises por DSC

A viscosidade Brookfield e os perfis de DSC foram determinados em todas as amostras, excluindo a amostra 9 tal como mostrado na Tabela 6. De modo geral, as viscosidades das amostras foram baixas, na faixa de 15 cP a 1.320 cP (a 149°C), excluindo as amostras de viscosidade máxima, amostra 4 e amostra 10, que tiveram viscosidades de 14.007 cP e >100.000 cP, respectivamente, a 149°C. Ambas as amostras com estas viscosidades maiores continham altas quantidades de materiais de alto peso

molecular (>5%). Amostras 1-3 e 5-9 são apropriadas para composições de cera baseada em sua viscosidade e sua elevada cristalinidade (72-79%). A faixa de viscosidade da amostra 4 é semelhante à viscosidade de componentes poliméricos de um adesivo hot melt.

Os perfis de aquecimento de DSC são mostrados na Figura 3. Como se pode perceber pelo resumo dos dados de DSC na Tabela 6, e nos perfis da Figura 3, estes materiais exibiram múltiplos pontos de fusão, e a elevada cristalinidade das amostras (72-79%) indica que pequena quantidade de octeno foi efetivamente incorporada para reduzir níveis de cristalinidade.

Tabela 6: Resumo de Viscosidade Brookfield e dados de DSC para resinas de reator de batelada de CAT 51

Amostra	Viscosidade (cP)@ 125°C	Viscosidade (cP)@ 149°C	Viscosidade (cP)@ 177°C	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)	T _{m4} (°C)	T _{m5} (°C)	Calor de fusão (J/g)	% Crist.	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)
B1	216	124	73	44,8	93,9	103,6	111,8		210,7	72,2	95,8	42,3
B2	23	15	10	52,0	95,8	104,5	112,0		217,7	74,6	97,3	47,8
B3	732	403	214	84,5	98,9	106,0	114,2	119,0	230,5	78,9	97,9	79,5
B4	25.844	14.007	7.150	90,6	103,9	111,3	118,9		217,2	74,4	98,9	62,5
B5	614	344	187	56,9	96,5	107,3	113,7		227,9	78,0	54,8	100,2
B6	577	345	195	48,3	96,7	105,5	113,3	118,0	215,4	73,8	98,0	45,0
B7	356	201	114	97,7	105,6	113,9	118,0		222,2	76,1	97,1	
B8	2.434	1.320	694	48,8	99,0	106,0	114,7	118,0	214,1	73,3	103,9	98,3
B10		Não fundiu		94,0	104,5	116,8	119,8		211,6	72,5	106,1	97,3

* Amostra B9 não disponível.

G. Reologia (amostras selecionadas)

Investigou-se e comparou-se o decréscimo de cisalhamento, ou mudança em viscosidade como uma função de taxa de cisalhamento, de resinas selecionadas, Amostras B4 e B5, que foram unimodais. A amostra B4 continha uma elevada quantidade (5%) de fração de alto peso molecular, e a amostra B5 continha uma pequena quantidade (0,8%) de fração de baixo peso molecular. Adicionalmente, duas amostras comparativas foram escolhidas, com cada uma tendo uma distribuição de peso molecular relativamente estreita ($M_w/M_n = 2,2-2,9$) e uma viscosidade Brookfield, a 149°C, semelhante àquela ou da amostra B4 ou da amostra B5 (amostras de CAT 51). Mostra-se na Tabela 7 um resumo dos resultados.

A Figura 4 mostra a viscosidade como uma função de taxa de cisalhamento ($T = 125^\circ\text{C}$) para duas amostras terminadas por vinila de reator de batelada, produzidas usando CAT 51, e as duas amostras comparativas. As amostras preparadas usando o sistema catalisador CAT 51 não mostraram nenhum decréscimo de cisalhamento, ou diminuição em viscosidade, com taxa de cisalhamento crescente por toda uma faixa de 0,1-100 rad/s, enquanto que as duas amostras de CAT 51 mostraram diminuições de 45-54%. Para a amostra B5, embora a baixa viscosidade de cisalhamento fosse de aproximadamente 340 cP, a elevada viscosidade de cisalhamento a 10.000 s^{-1} foi de aproximadamente 1 poise, ou próxima daquela da água, indicando excelente processabilidade em elevadas taxas de cisalhamento.

H. Fracionamento de solvente/não solvente (amostras selecionadas)

As mesmas duas amostras de CAT 51 (Amostra B4 e Amostra B5) examinadas acima, também foram fracionadas, e examinadas por GPC e NMR, para verificar sua composição, e em particular, se ambas as frações de uma dada amostra continham a mesma quantidade de comonômero e alta insaturação de vinila. O fracionamento foi executado como

discutido acima, na seção de teste. Mostram-se os resultados na Tabela 8.

Tabela 7: Resumo de amostras de reator de batelada de CAT 51 e amostras comparativas testadas por reologia dinâmica e capilar.

5

Amostra	Viscosidade (cP)@ 125°C	Viscosidade (cP)@ 129°C	Viscosidade (cP)@ 177°C	Mw total (g/mol)	Mn total (g/mol)	Mw/Mn total
B4	25.844	14.007	7.150	13.600	270	46,90
AFFINITY* GA 1900	28.944	14.757	7.390	18.600	8.670	2,15
B5	614	344	187	7.570	280	27,04
EPOLENE** N21	607	352	213	6.140	2.110	2,91

* Denominação comercial de The Dow Chemical Company

** Denominação comercial de The Eastman Chemical Company

Tabela 8: Resultados de GPC e NMR de fracionamentos de solvente/não solvente de duas amostras de reator de batelada de CAT 51

	M M _w g/mol	M M _n g/mol	M M _w /M _n	D M _w g/mol	D M _n g/mol	D M _w /M _n	% p etileno	% p octeno (%molar)	Vinila/ 1000 C	Vinileno cis/trans/ 1000 C	Trisub insat/ 1000 C	vinilideno/ 1000 C	Rv
B4	13.600	270	46,9				NM	NM	49,78	1,04	3,11	0,52	0,97
Fração de baixo M _w de B4	810	570	1,42	563	213	2,65	98,9	1,1 (0,3)	24,07	0,25	1,72	0,25	0,98
Fração de alto M _w de B4	123.700	57.100	2,17	128.626	63.934	2,01	87,7	123 (3,4)	0,09	0,13	0,13	0,02	0,35
B5	7.570	280	27,04				NM	NM	48,50	1,00	2,00	0,00	0,98
Fração de baixo M _w de B5	960	730	1,32	599	238	2,51	99,1	0,9 (0,2)	18,03	0,77	2,11	0,19	0,95
Fração de alto M _w de B5	316.600	99.400	3,19	330.352	164.555	2,01	95,5- 93,5	4,5-6,5 (1,2- 1,7)	0,10	0,04	0,00	0,01	0,71

M= valores medidos de perfis de GPC; D= valores obtidos de desconvoluções dos respectivos perfis de GPC; %p octeno= Porcentagem em peso de octeno polimerizado; %p etileno= Porcentagem em peso de etileno polimerizado

Os perfis de GPC de duas frações de cada uma das amostras B4 e B5, determinados por fracionamento de solvente/não solvente, juntamente com o GPC de todo o polímero, são mostrados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

- 5 Os resultados de GPC das duas frações coletadas de cada amostra (tal como mostrado na Tabela 8 e nas Figuras 5 e 6) compararam bem com aqueles determinados eletronicamente por desconvoluções do GPC da amostra original. O resultados de NMR de ^1H mostram que as
- 10 frações de baixo peso molecular tinham os níveis máximos de insaturações de vinila, e como as frações maiores, estes níveis de vinila são representativos do polímero global. Interessantemente, cada fração de alto peso molecular mostrou uma redução em extremidades de cadeia
- 15 de vinila, simultânea com um aumento em extremidades de cadeia de vinilideno.

Os resultados de NMR de ^{13}C para o conteúdo de comonômero de cada uma das frações mostraram que pouco octeno (~1% em peso) foi incorporado na fração de baixo peso

20 molecular, e a maior parte de octeno (5-12% em peso) foi incorporada na fração de alto peso molecular de fase menor (~1-5%). Estes resultados concordam com os resultados de análise de grupo terminal.

II. Polimerização de etileno/octeno - Processo contínuo

25 A. Procedimento representativo (Processo contínuo)

Solvente ISOPAR-E puro, etileno, hidrogênio, e 1-octeno foram fornecidos a um reator de galão, equipado com uma camisa para controle de temperatura, e um par termoelétrico interno. O 1-octeno foi misturado com a

30 corrente de solvente. As soluções de componente catalisador foram dosadas no reator usando bombas e fluxômetros de massa, e foram combinadas com o solvente de jato de catalisador. A corrente de catalisador entrou pelo fundo do reator, mas por um orifício diferente da

35 corrente de monômero. O reator operou cheio de líquido, a 450 psig, com agitação vigorosa. A direção de fluxo de processo foi "para dentro" do fundo, e "para fora" do

topo. Interrompeu-se a polimerização adicionando-se uma pequena quantidade de água, e não se adicionou nenhum estabilizador e nenhum aditivo.

5 A Tabela 9 mostra um resumo dos dados de processo da produção contínua. Nesta tabela, os valores representam as médias dos resultados de produção de hora em hora.

Tabela 9: Resumo de processo do processo contínuo para todas os processos com CAT 51.

Amos- tra	Densidade (g/cm ³)	Fluxo de 1-octeno (libra/h)	Hidro- gênio (sccm)	% de conver- são	temperatura de reator (°C)	Razão TIBA1
R1	0,8773	7	60	92	130	5
R1A	0,9001	7	10	85	115	5

10 Exemplifica-se a capacidade de baixo peso molecular do sistema CAT 51 na amostra R1, onde se preparou um material de "8 cP" (149°C). a Figura 7 mostra os perfis de GPC das amostras de processo contínuo produzidas com CAT 51. A Figura 8 mostra as curvas de aquecimento de DSC para estas amostras.

15 As amostras produzidas pelo processo contínuo foram de viscosidade muito baixa (8-30 cP a 149°C). Ao contrário das amostras de reator de batelada, que foram de cristalinidade maior, as amostras de processo contínuo exibiram cristalinidades menores (46-53%) e pontos de fusão menores (70-100°C). As amostras continham de 1 a 20 3,5% (% em peso) de componentes de pesos moleculares mais elevados; os pesos moleculares destes componentes minoritários foram menores (Mn~5.900-14.000 g/mol) que os pesos moleculares dos componentes correspondentes dos estudos de reator de batelada (Mn~32.000-212.000 g/mol). 25 A tabela 10 mostra um resumo dos resultados de viscosidade e de caracterização de DSC, e a tabela 11 mostra um resumo dos resultados de caracterização de GPC.

Tabela 10: Resumo dos resultados de caracterização usando CAT 51 num processo contínuo-Viscosidade e DSC.

Amostra	Visc. (cP) @ 125°C	Visc. (cP) @ 149°C	Visc. (cP) @ 177°C	% peso octeno (%molar)	% peso hexeno* (%molar)	Densidade g/cm ³	Mw global g/mol	Mn global g/mol	Mw/Mn global	Tm1 °C	Tm2 °C	Calor de fusão J/g	% Crist.	Tc1 °C	Tc2 °C
R1	12	8	6	6,5 (1,7)	2,7 (0,9)	0,8877	1.010	350	2,89	69,494	2134,6	46,1	85,368,4		
R1A	47	30	18	5,1 (1,3)	2,4 (0,8)	0,8983	3.700	370	10,00	81,096	8155,5	53,3	87,875,9		

* A presença de 2-3 por cento em peso de 1-hexeno no polímero resultou de contaminação de uma válvula vazando que proveu o comonômero 1-octeno para o processo.

Tabela 11: Resumo de resultados de caracterização usando CAT 51 num processo contínuo- GPC

Amostra	Dados de GPC			Desconvoluções										
	Mw global (g/mol)	Mn global (g/mol)	Mw/Mn global	Mw global (g/mol)	Mn global (g/mol)	Mw/Mn global	Mw de baixo MW (g/mol)	Mn de baixo MW (g/mol)	Mw/Mn de baixo MW	Mw de alto MW (g/mol)	Mn de alto MW (g/mol)	Mw/Mn de alto MW	% de alto MW	
R1	1.010	350	2,89	1.042	366	2,85	609	271	2,25	11.805	5.913	2,00	1,02	
R1A	3.700	370	10,00	3.813	382	9,98	623	276	2,26	33.117	14.163	2,34	3,52	

C. Fracionamento

A fim de verificar a distribuição de ramificação de cadeia curta entre as frações de baixo e alto peso molecular, fracionaram-se as duas amostras de processo contínuo. As amostras de processo contínuo mostram também uma redução na porcentagem de terminações de cadeia de vinila, e um aumento nas terminações de cadeia de vinilideno, nas frações de alto peso molecular (vide Tabela 12 abaixo). Estes resultados foram semelhantes àqueles vistos para as amostras de reator de batelada (vide Tabela 8). Os perfis de GPC de duas frações de amostras de processo contínuo, juntamente com o GPC do polímero todo, são mostrados nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

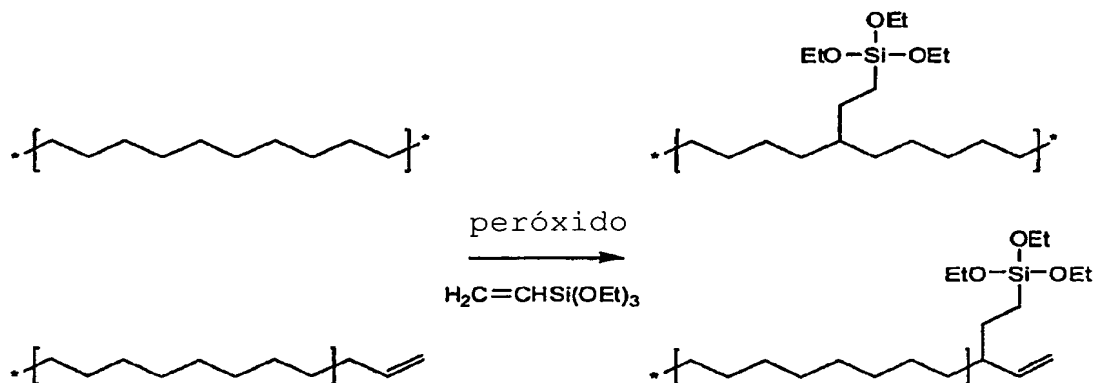
Tabela 12: Resultados de GPC e NMR de fracionamentos de duas amostras de processo contínuo de CAT 51.

	Medido			De desconvoluções									
Amostra	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	% peso octeno (%molar)	% peso hexeno (%molar)	Vinila/ 1000 C	Vinileno Cis/Trans/ 1000 C	Trisub. Insat/ 1000 C*	Vini- lidenos/ 1000 C	Rv
R1	1.010	350	2,89	1.042	366	2,85	6,5 (1,7)	2,7 (0,9)	27,60	10,40	0,80	2,00	0,69
Fração Baixo MW de R1	1.110	630	1,76	609	271	2,25	5,1 (1,3)	2,2 (0,7)	18,22	3,33	0,00	0,67	0,82
Fração alto MW de R1	33.600	6.860	4,90	11.805	5.913	2,00	11,8 (3,2)	8,7 (3,1)	1,22	0,82	0,53	0,00	0,60
R1A	3.700	370	10,00	3.813	382	9,98	5,1 (1,3)	2,4 (0,8)	30,27	5,68	0,76	1,89	0,80
Fração baixo MW de R1A	800	590	1,36	623	276	2,26	4,6 (1,2)	1,8 (0,6)	20,41	2,85	0,00	0,71	0,85
Fração alto MW R1A	40.400	21.500	1,88	33.117	14.163	2,34	18,4 (5,3)	7,8 (2,7)	0,31	0,18	0,00	0,16	0,47

*Insaturação tri-substituída por 1000 C

III. Funcionalização de silano de amostra de processo contínuo

As amostras enxertadas com silano foram preparadas num copo de Haake de 69 mL pré-aquecido a 80°C, e com rotores girando a 40 rpm. Primeiro, adicionarem-se 35,68 g (~90%) de polímero, e permitiu-se amolecer ou fundir. Uma vez isto ocorrido, adicionou-se vinil trietoxi silano (VTES) em 5 mL (ou 3,96 g a solução a ~10%). Depois, adicionaram-se 4 gotas de LUPEROX 101 em 1000-1200 ppm. O cabeçote foi selado, e elevou-se a temperatura para 180°C. Uma vez atingida a temperatura de fusão 180°C, a reação continuou por 15 minutos. Após este intervalo de tempo, diminuiu-se a temperatura. Quando a temperatura de fusão atingiu ~85°C, abriu-se o copo e a amostra em "pasta" foi removida, e prensada entre Mylar, e submetida à análise FTIR para silano. Os dois polímeros silanados desta maneira foram um polímero de baixo peso molecular (Amostra C1), preparado tal como descrito nas patentes U.S. n.ºs 5.272.236 e 5.278.272, e tendo níveis de vinila relativamente baixos; e uma amostra de reator contínuo (Amostra R1) de densidade e viscosidade comparáveis, produzida com níveis de vinila relativamente altos. Reação representativa de enxertio de silano via abstração de hidrogênio na cadeia principal de polietileno é mostrada em Reação 1, abaixo. O enxertio de silano também pode ocorrer num grupo de insaturação interna ou terminal.



Reação 1

A amostra terminada por vinila mostrou um melhoramento em eficiência de enxertio (40%) em relação à amostra comparativa (23%). Geralmente, esperava-se que a
5 eficiência de enxertio da resina inventiva seria ligeiramente numa larga escala de processo (30-45%). Esta melhor eficiência de enxertio resulta numa redução corrente de dejetos de reação, que por sua vez, resultaria ainda em economia de custos. Outras vantagens
10 incluem a produção de materiais de viscosidade muito baixa da ordem de 10 cP, a 149°C, e a produção de materiais processáveis melhorados quando comparados com materiais unimodais. Além disso, uma pequena quantidade de componente de alto peso molecular pode prover
15 benefícios em termos de melhoria de rasgadura ou descascamento de fibra, ou temperaturas de falha de aderência em cisalhamento maior em formulações de adesivo hot melt. A Tabela 13 provê uma comparação de propriedades básicas de amostra de CAT 51 (R1, 0,69 mol
20 de vinila/cadeia) e amostra comparativa (C1, 0,23 mol de vinila/cadeia) usada em funcionalização de silano.

Tabela 13: Comparação de propriedades básicas de CAT 51 (R1) e amostra comparativa (C1) usadas em funcionalização de silano

Amostra	Viscosidade (cP)@ 125°C	Viscosidade (cP)@ 149°C	Viscosidade (cP)@ 177°C	% peso octeno (%molar)	Densidade g/cm ³	Mw g/mol	Mn g/mol	Mw/Mn
R1	12,0	8,4	5,9	6,5 (1,7)	0,8877	1.010	350	2,89
C1	14,1	9,2	6,3	15,2 (4,3)	0,8973	1.030	580	1,78

Tabela 13 (continuação)

Amostra	Tm1 °C	Tm2 °C	Calor de fusão J/g	% Crist.	Tc1 °C	Tc2 °C	% VTES incorporado	% de eficiência de enxerto
R1	69,4	94,2	134,6	46,1	85,3	68,4	3,9	39,4
C1	80,6	98,2	149,0	51,0	89,4	78,2	2,3	22,7

IV. Porcentagem de cristalinidade contra densidade das amostras de processo contínuo

Os interpolímeros inventivos mostram um comportamento de densidade/cristalinidade diferente devido à distribuição unia de comonômero nos interpolímeros. O comportamento de densidade/cristalinidade das amostras produzidas no processo contínuo foi comparado com o comportamento de densidade/cristalinidade de exemplos comparativos de baixo peso molecular, preparados de modo semelhante descrito nas patentes U.S. nºs 5.272.236 e 5.278.272, ambas aqui incorporadas por referência em sua totalidade. A Figura 11 mostra gráficos de "porcentagem de cristalinidade contra densidade". Como se percebe da correlação linear na Figura 11, a porcentagem de cristalinidade das amostras inventivas pode ser determinada a partir da seguinte relação:

$$\% \text{ de cristalinidade} > 614 * (\text{densidade em g/cm}^3) - 509$$
onde a porcentagem de cristalinidade é o $((\text{calor de fusão em J/g}) / (292 \text{ J/g para polietileno})) * 100$, onde o calor de fusão é determinado de uma segunda curva de aquecimento de um DSC. A densidade é a densidade da amostra. Cada amostra continha polímero; entretanto, uma amostra pode conter um ou mais estabilizadores.

Embora a invenção tenha sido descrita com respeito a um número limitado de incorporações, estas incorporações não pretendem limitar a abrangência da invenção quando descrita diferentemente e aqui reivindicada.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de um ou mais interpolímeros de etileno, caracterizada pelo fato de compreender um ou mais interpolímeros de etileno e ter uma viscosidade de massa fundida de 1 a 30.000 cP a 177°C e pelo menos um interpolímero de etileno ter um Rv de 0,3 a 0,99.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a distribuição de peso molecular, M_w/M_n de um ou mais interpolímeros de etileno, no total, ser de 2 a 100.
3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o peso molecular médio ponderal do um ou mais interpolímeros de etileno, no total, ser de 500 a 75.000.
4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o peso molecular médio numérico do um ou mais interpolímeros de etileno, no total, ser de 100 a 40.000.
5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a densidade do um ou mais interpolímeros de etileno, no total, ser de 0,86 a 0,96 g/cm³.
6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a cristalinidade do um ou mais interpolímeros de etileno, no total, ser de 10 por cento a 90 por cento.
7. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o um ou mais interpolímeros de etileno conterem de 0,1 por cento em peso a 50 por cento em peso de pelo menos um comonômero.
8. Composição, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de o comonômero ser selecionado do grupo consistindo de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno e 1-deceno.
9. Composição de um ou mais interpolímeros de etileno, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um

interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW), e pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW), e ter uma viscosidade de massa fundida de 1 a 30.000 cP a 177°C, e a soma dos Rv do
5 interpolímero de etileno de baixo peso molecular e do interpolímero de etileno de alto peso molecular ser de 0,3 a 2.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o pelo menos um interpolímero
10 de etileno de baixo peso molecular (LMW) ter uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de 1 a 5, e o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) ter uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de 1 a 10.

15 11. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW) ter um peso molecular médio ponderal de 100 a 5.000, e o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW)
20 ter um peso molecular médio ponderal de 10.000 a 1.000.000.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) ter um peso
25 molecular médio ponderal de 10.000 a 600.000.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW) ter um peso molecular médio numérico de 100 a 1.000, e o pelo menos
30 um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) ter um peso molecular médio numérico de 5.000 a 50.000.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) ter um peso
35 molecular médio numérico de 5.000 a 300.000.

15. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o pelo menos um interpolímero

de etileno de baixo peso molecular (LMW) ter um Rv de 0,8 a 0,98, e o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) ter um Rv de 0,2 a 0,8.

16. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de a razão do "Rv do pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW)" para o "Rv do pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW)" ser de 1:1 a 5:1.

17. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW) conter de 0,2 por cento em peso a 20 por cento em peso de pelo menos um comonômero, e o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) conter de 0,1 por cento em peso a 40 por cento em peso de pelo menos um comonômero.

18. Composição, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de tanto para o interpolímero LMW como para o interpolímero HMW, cada comonômero ser independentemente selecionado do grupo consistindo de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno e 1-deceno.

19. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW) ter uma porcentagem menor de incorporação de comonômero que a do pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW).

20. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de compreender menos ou igual a 10 por cento em peso do o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW), baseado no peso total da composição.

21. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um componente formado da composição conforme definida pela reivindicação 1.

22. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo

menos um componente formado da composição conforme definida pela reivindicação 9.

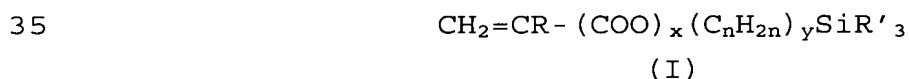
23. Composição de um ou mais interpolímeros de etileno, caracterizada pelo fato de compreender o produto de
5 reação da composição conforme definida pela reivindicação 9 e pelo menos um composto insaturado contendo pelo menos um heteroátomo.

24. Composição, de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de o pelo menos um interpolímero
10 de etileno de baixo peso molecular e/ou o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular ser funcionalizado com pelo menos um composto contendo carbonila.

25. Composição, de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto
15 contendo carbonila ser selecionado do grupo consistindo de anidrido maleico, maleato de dibutila, maleato de di-ciclo-hexila, maleato de diisobutila, maleato de dioctadecila, N-fenil-maleimida, anidrido citracônico, anidrido tetraidroftálico, anidrido bromo-maleico,
20 anidrido cloro-maleico, anidrido nádico, anidrido metil-nádico, anidrido alquenil-succínico, ácido maleico, ácido fumárico, fumarato de dietila, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido crotônico, ésteres dos mesmos, imidas dos mesmos, sais dos mesmos, e adutos Diels-Alder dos
25 mesmos.

26. Composição, de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de o pelo menos um interpolímero
de etileno de baixo peso molecular e/ou o pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular ser
30 funcionalizado com pelo menos um composto silano.

27. Composição, de acordo com a reivindicação 26, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto
silano ser representado pela Fórmula (I):



na qual, R é um átomo de hidrogênio ou um grupo metila; x

e y são 0 ou 1, com a condição que quando x for 1, y será 1; n é um número inteiro de 1 a 12; e cada R' é independentemente um grupo alcoxi tendo de 1 a 12 átomos de carbono, um grupo ariloxi, um grupo araloxi, um grupo aciloxi aromático, um grupo siloxi alifático ou aromático, um grupo aciloxi alifático tendo de 1 a 12 átomos de carbono, grupos amino ou amino substituído, ou um grupo alquila inferior tendo de 1 a 6 átomos de carbono.

28. Composição, de acordo com a reivindicação 27, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto silano ser selecionado do grupo consistindo de vinil-trialcoxi-silanos, vinil-triaciloxi-silanos e vinil-tricloro-silano.

29. Composição, de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto insaturado contendo pelo menos um heteroátomo ser selecionado do grupo consistindo de ácido metacrílico, ácido acrílico, adutos Diels-Alder de ácido acrílico, metacrilatos, acrilatos, metacrilato de glicidila, metacrilatos de trialcoxi-silano, acrilonitrila, 2-isopropenil-2-oxazolina, estireno, α -metil-estireno, vinil-tolueno, dicloro-estireno, N-vinil-pirrolidinona, acetato de vinila, metacriloxi-propil-trialcoxi-silanos, metacriloxi-metil-trialcoxi-silanos e cloreto de vinila.

30. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um componente formado da composição conforme definida pela reivindicação 23.

31. Composição de um ou mais interpolímeros de etileno, caracterizada pelo fato de compreender o produto de reação da composição conforme definida pela reivindicação 1 e pelo menos um composto insaturado contendo pelo menos um heteroátomo, e o produto de reação compreender pelo menos um interpolímero de etileno contendo um grupo funcional.

32. Composição, de acordo com a reivindicação 31, caracterizada pelo fato de o grupo funcional ser

selecionado do grupo consistindo de halogênio, hidroxila, anidrido, amina, amida, ácido carboxílico, éster, éter, silano e nitrila.

33. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo
5 menos um componente formado da composição conforme definida pela reivindicação 31.

34. Processo para funcionalizar um ou mais polímeros numa
composição, a dita composição compreendendo pelo menos um
interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW), e
10 pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW), e a composição tendo uma viscosidade de massa fundida de 1 a 30.000 cP a 177°C, e a soma dos Rv do interpolímero de etileno de baixo peso molecular e do
interpolímero de etileno de alto peso molecular é de 0,3
15 a 2, caracterizado pelo fato de compreender reagir pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW), e/ou pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW) com pelo menos um agente de funcionalização.

20 35. Processo, de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de o pelo menos um agente de funcionalização ser um halogênio ou um composto contendo halogênio.

36. Processo, de acordo com a reivindicação 34,
25 caracterizado pelo fato de o pelo menos um agente de funcionalização ser um composto contendo epóxido.

37. Processo, de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de o pelo menos um agente de funcionalização ser um composto contendo carbonila.

30 38. Processo, de acordo com a reivindicação 34, caracterizado pelo fato de o pelo menos um agente de funcionalização ser um composto silano.

39. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de ter uma porcentagem total de
35 cristalinidade de acordo com a seguinte desigualdade:

porcentagem de desigualdade $> 614 * (\text{densidade em g/cm}^3) - 509$

sendo que a porcentagem de cristalinidade é o $((\text{calor de fusão em J/g}) / (292 \text{ J/g para polietileno})) * 100$, e sendo que a densidade é aquela da composição.

40. Composição, de acordo com a reivindicação 1,
5 caracterizada pelo fato de ter uma porcentagem total de cristalinidade de acordo com a seguinte desigualdade:

$$\text{porcentagem de desigualdade} > 614 * (\text{densidade em g/cm}^3) - 509$$

- 10 sendo que a porcentagem de cristalinidade é o $((\text{calor de fusão em J/g}) / (292 \text{ J/g para polietileno})) * 100$, e sendo que a densidade é aquela da composição.

1/6

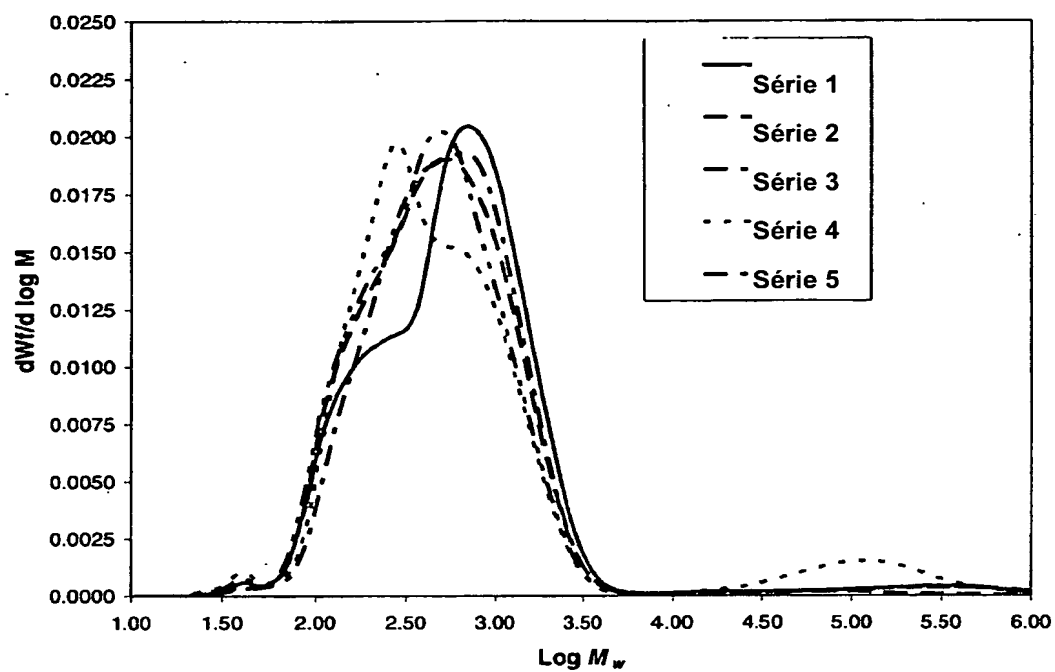


FIG.1

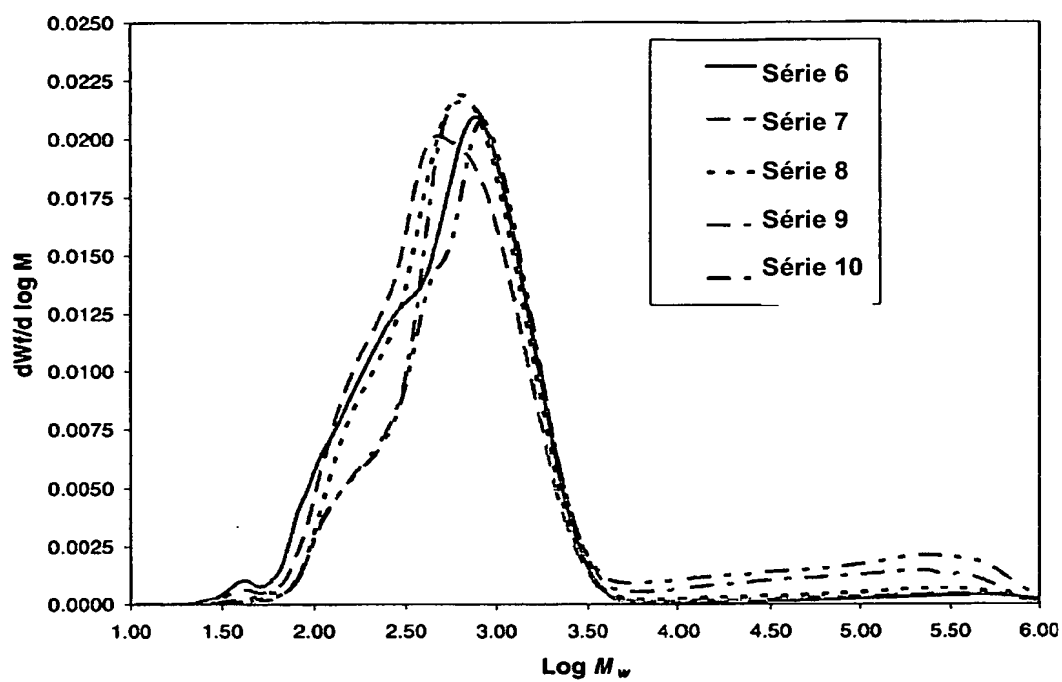


FIG.2

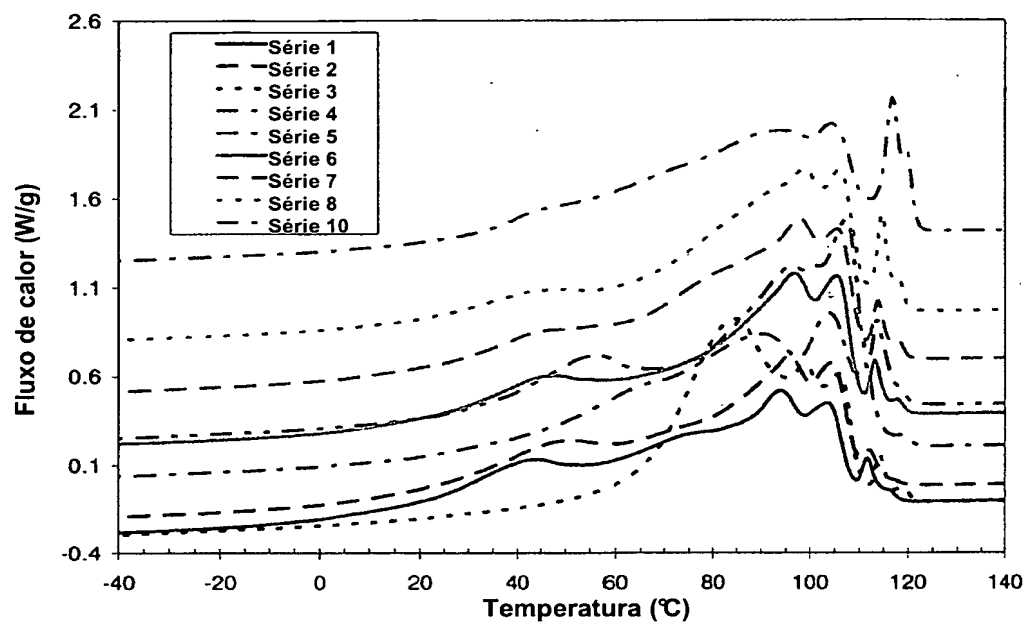


FIG.3

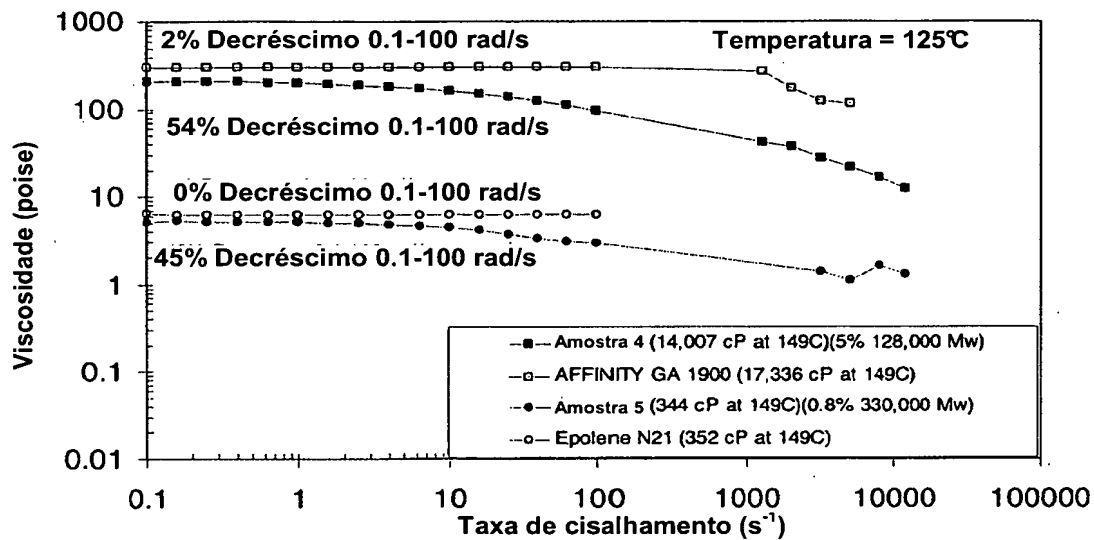


FIG.4

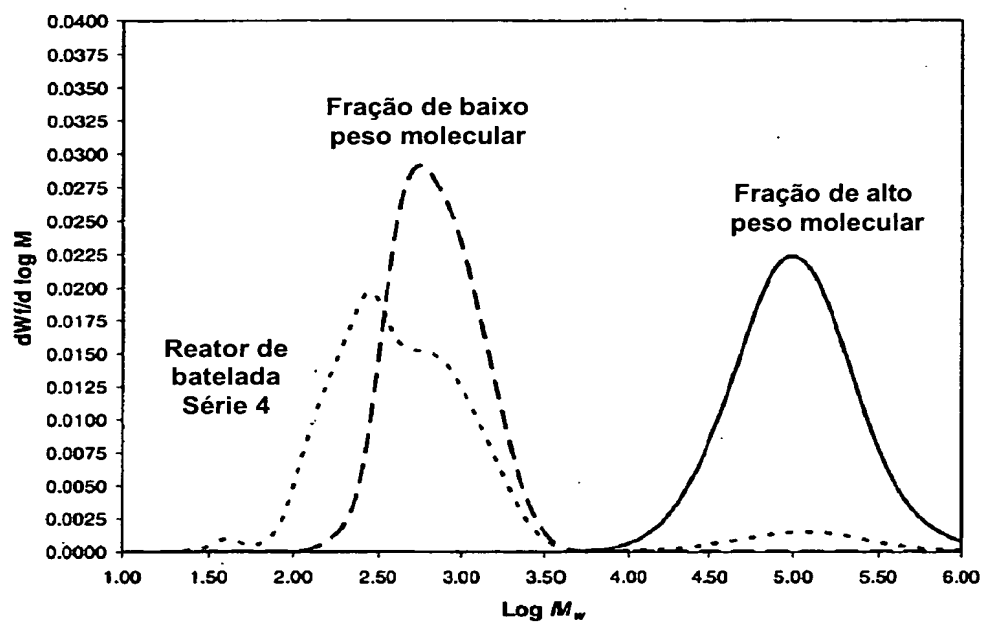


FIG.5

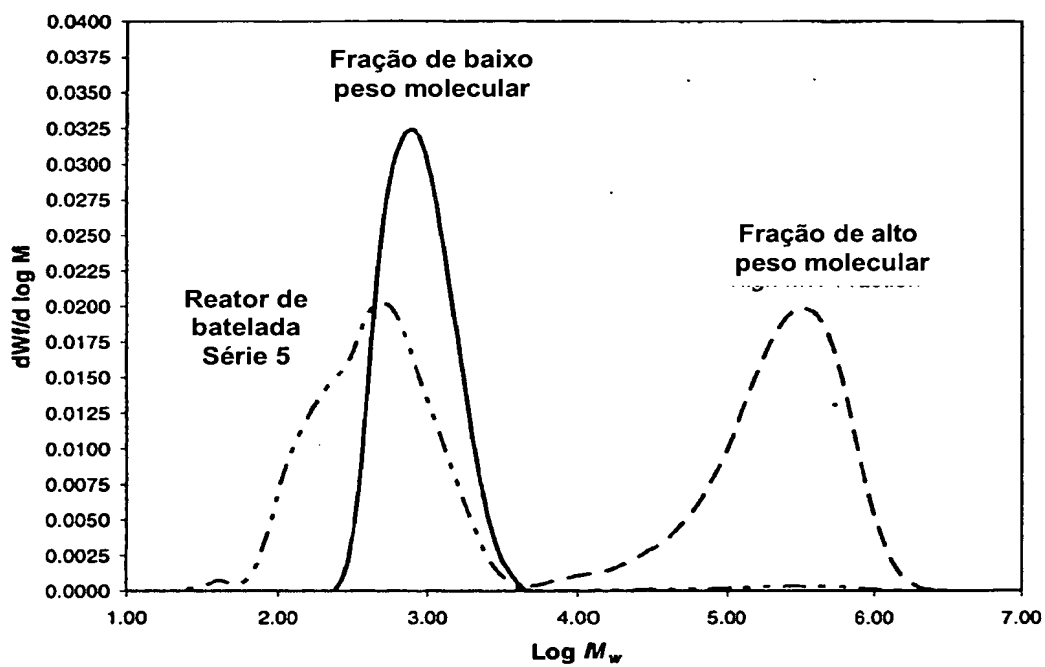


FIG.6

4/6

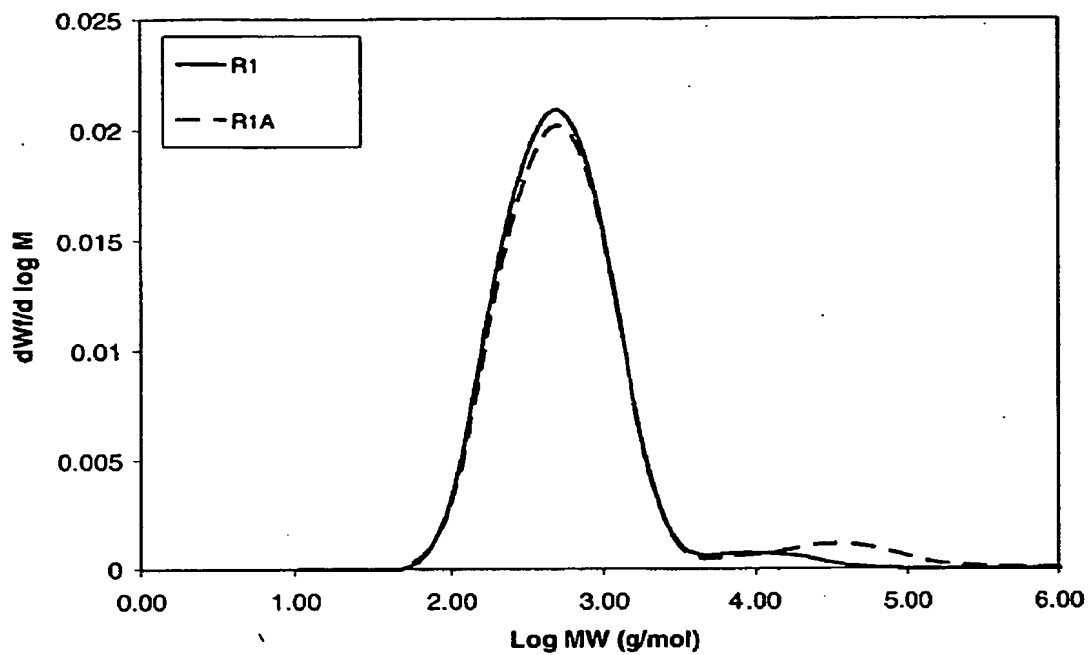


FIG.7

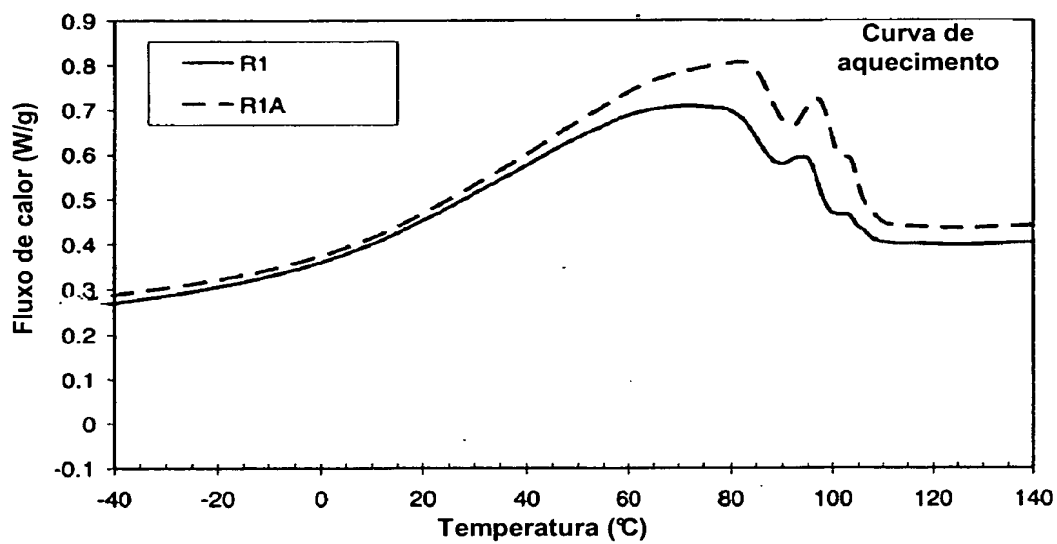


FIG.8

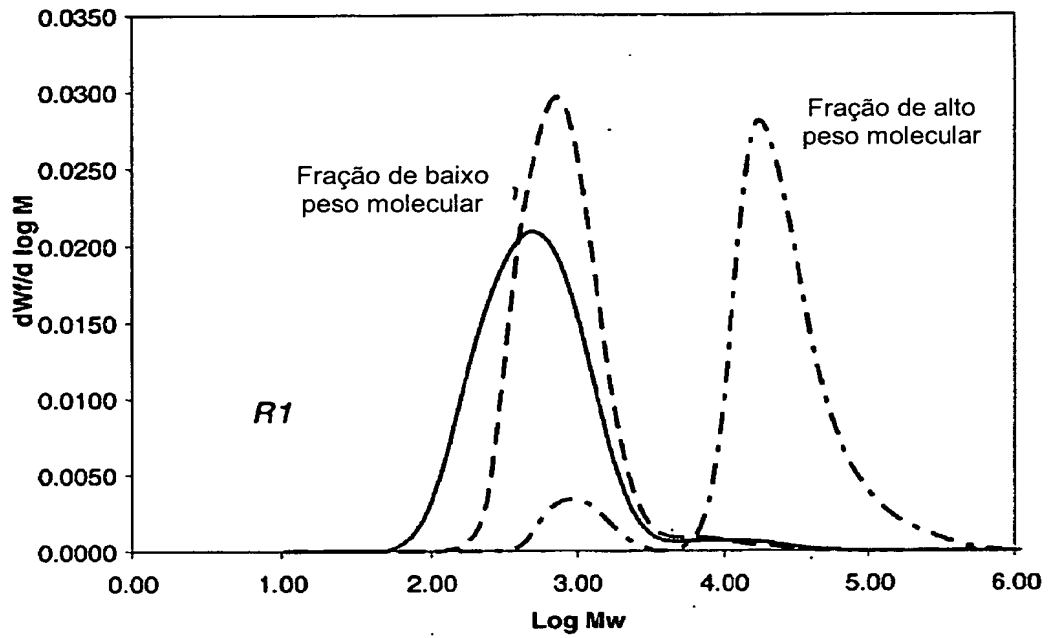


FIG.9

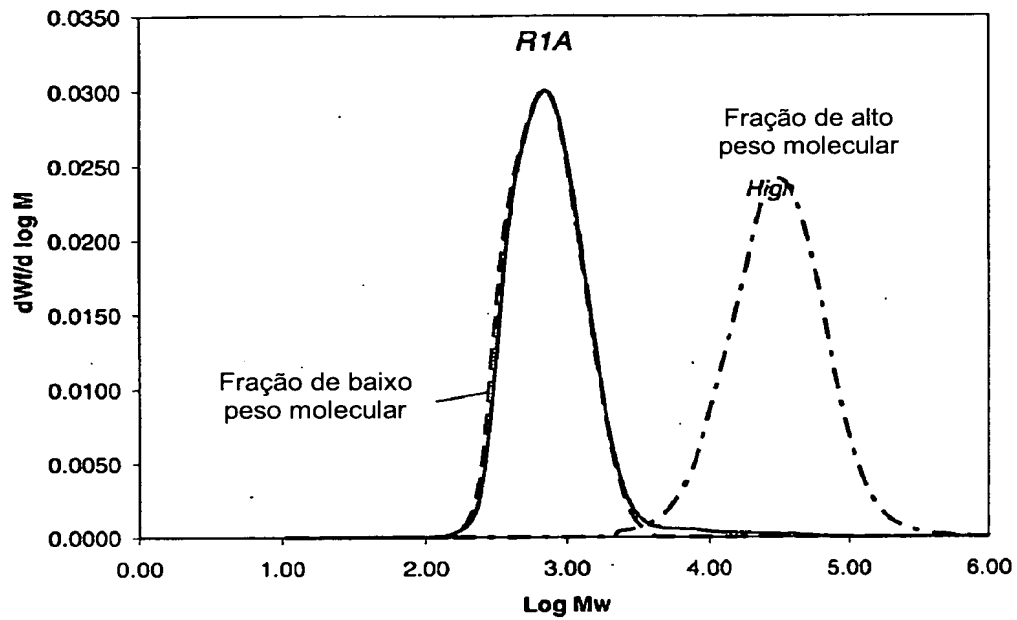


FIG.10

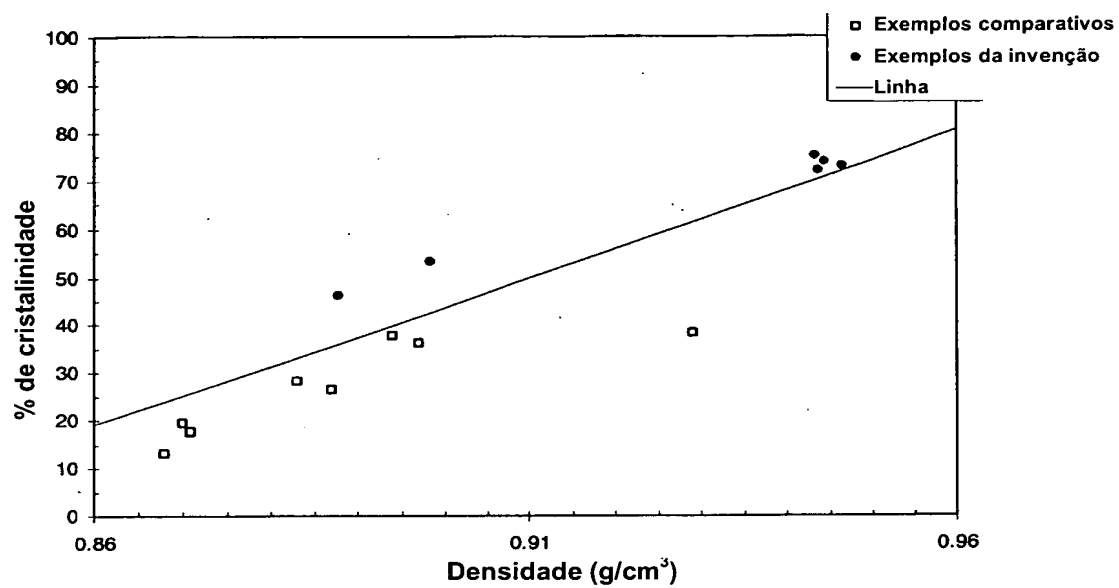


FIG.11

RESUMO

"COMPOSIÇÃO DE UM OU MAIS INTERPOLÍMEROS DE ETILENO, ARTIGO E PROCESSO PARA FUNCIONALIZAR UM OU MAIS POLÍMEROS NUMA COMPOSIÇÃO".

- 5 A invenção provê uma composição compreendendo um ou mais interpolímeros de etileno e sendo que os interpolímeros ou a composição têm uma viscosidade de massa fundida de 1 a 30.000 cP a 177°C e pelo menos um interpolímero de etileno tem um Rv de 0,3 a 0,99. A invenção provê ainda
- 10 uma composição compreendendo ainda pelo menos um interpolímero de etileno de baixo peso molecular (LMW) e pelo menos um interpolímero de etileno de alto peso molecular (HMW), sendo que a composição tem uma viscosidade de massa fundida de 1 a 30.000 cP a 177°C e a
- 15 soma dos Rv do interpolímero de etileno de baixo peso molecular e do interpolímero de etileno de alto peso molecular é de 0,3 a 2. A invenção provê ainda processos para preparar tais composições, processos para funcionalizar os interpolímeros de tais composições, e
- 20 artigos compreendendo pelo menos um componente preparado a partir de uma composição inventiva.