



(11) *Número de Publicação:* PT 885255 E

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C08J003/24 A C08F008/00 B

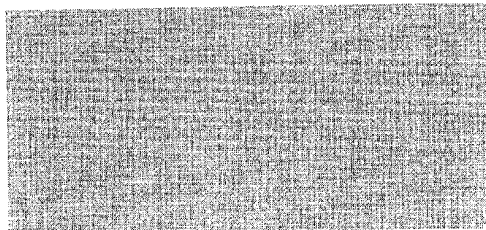
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1997.02.28	(73) <i>Titular(es):</i> THE DOW CHEMICAL COMPANY 2030 DOW CENTER MIDLAND, MI 48674 US
(30) <i>Prioridade:</i> 1996.03.05 US 12873 P	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1998.12.23	(72) <i>Inventor(es):</i> PAK WING STEVE CHUM SHIH-YAW LAI KYLE G. KUMMER MICHAEL E. ROWLAND ROBERT R. TURLEY US US US US US
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.10.04	(74) <i>Mandatário(s):</i> ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS RUA VITOR CORDON, N° 14 - 3° 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* POLIOLEFINAS DE REOLOGIA MODIFICADA

(57) *Resumo:*

POLIOLEFINAS DE REOLOGIA MODIFICADA



DESCRIÇÃO

"POLIOLEFINAS DE REOLOGIA MODIFICADA"

Este invento diz respeito a poliolefinas termoplásticas de reologia modificada, processos para produzir poliolefinas termoplásticas de reologia modificada e processos para as transformar em artigos moldados. Em particular, este invento diz respeito à modificação reológica de interpolímeros de etileno tais como polímeros de etileno/ α -olefina.

Polímeros e numerosos aditivos são tipicamente compostos em formulações que são então totalmente submetidas a ligação cruzada para aumentar as propriedades de resistência do artigo acabado. O polímero de partida, antes da ligação cruzada, deve ter adequadas propriedades de rendimento, a fim de que possa ser formulado ou composto com vários aditivos e que mantenha ainda a processabilidade. Por exemplo, numa operação de revestimento de arame e de cabo, a composição deve apresentar "resistência em verde", também conhecida como "resistência à fusão", para permanecer no arame após revestimento, e para não vergar ou deformar-se sobre o arame até que a composição fique curada. De outro modo o arame terá marcas delgadas e o valor de isolamento da composição perde-se. A composição deverá também ser submetida a uma etapa final de cura e conseguir atingir boas propriedades físicas, tais como resistência à tracção, alongamento, e módulo de 100 por cento (esforço para uma deformação de 100 por cento). A cura típica ocorre através da utilização de peróxido ou irradiação, e para polietileno em geral, a cura através do fenómeno de ligação cruzada é bem documentada (ver, por exemplo, Radiation Effects in Materials, A. Charlesby, editor, Pergamon Press, 1960). Polietileno,

especialmente polietileno de baixa densidade linear heterogéneo (LLDPE), quando exposto a peróxido e/ou radiação em condições apropriadas, forma geles à medida que se constrói o peso molecular.

Usualmente o polímero seleccionado para compatibilizar todos os variados componentes em operações de revestimento de arame ou cabo é um elastómero tal como borracha de etileno/propileno (EPR) ou terpolímero monomérico etileno/propileno dieno (EPDM). Estes tipos de polímeros de muito baixa densidade (isto é, polímeros tipicamente tendo uma densidade inferior a $0,92 \text{ g/cm}^3$) são relativamente dispendiosos (em comparação com polímeros polietileno de baixa densidade lineares tradicionais) e contêm uma percentagem muito elevada em peso de comonómero(s) (por exemplo, propileno, dienos). Ao diminuir a densidade do polímero também se aumenta a capacidade do polímero para manter mais agente de enchimento e óleo.

Houve alguns artigos recentes sobre novos polímeros que são referidos como sendo substitutos eficazes para EPR e EPDM. Union Carbide Chemicals and Plastics, Inc., anunciaram em 1990 que tinham desenvolvido uma nova classe de poliolefinas com boa relação custo-eficácia com o nome de fábrica Flexomer™ Polyolefins que poderiam substituir borrachas EPR ou EPDM caras. É referido que estas novas poliolefinas preencheram a lacuna entre borrachas e polietileno, tendo módulos entre as duas séries.

Embora o desenvolvimento de novos polímeros de módulos mais baixos, tais como os polímeros Flexomer™ Polyolefins da Union Carbide ou Exact™ da Exxon, tenha ajudado o mercado da formulação elastomérica, continua a haver a necessidade de encontrar outros polímeros com boa relação custo-eficácia mais avançados os quais podem por último ser completamente submetidos a ligação cruzada para formar um agregado polimérico de modo a

que a massa polimérica seja uma rede ligada de um modo covalente de cadeias de polímero, mas que também apresentam boas propriedades físicas e processabilidade antes de tal para completar a ligação cruzada.

Outros tentaram modificar poliolefinas de vários modos para tentar conseguir esses objectivos. Por exemplo, em Chemical Modification of Linear Low Density Polyethylene, por T. K. Su, R.G. Shaw, P.J. Canterino, E.A. Colombo e T.H. Kwack, publicado em ANTEC '87 SPE Technical Papers, vol. 33, pp. 1271-1275, polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) foi submetido a ligação cruzada usando iniciação com peróxido sem radical. É referido que esta modificação dá origem a LLDPE modificado quimicamente sem criação de geles. Contudo, Su et al. também referem que a modificação com peróxido de LLDPE dá origem a viscosidade aparente mais elevada através da gama de velocidade de corte (ver Figura 2 de Su et al.). Esta modificação na viscosidade indica peso molecular crescente como um resultado da modificação de peróxido e dá origem a LLDPE modificado que não apresenta a mesma processabilidade que o LLDPE não modificado, especialmente na gama de corte elevado.

No PCT/GB85/00142 (publicado como WO 85/04664) ("PCT '142" aqui), LLDPE é tratado de modo a aumentar a aptidão do polímero para conversão por extrusão para artigos ocos (por exemplo, tubos, revestimentos, e isoladores de arame e cabo). O PCT '142 indica que o tratamento de LLDPE tendo um índice de fusão superior a 3 g/10 minutos com "quantidades moderadas de peróxido não origina um alargamento adequado da distribuição do peso molecular e podem levar a LLDPEs cujas propriedades mecânicas são não satisfatórias." Além disso, é referido que esses LLDPEs tratados produzem artigos acabados submetidos a extrusão que têm uma "parede não uniforme e uma superfície rugosa" como um resultado de fractura no estado fundido "pele de tubarão". O PCT '142 soluciona alegadamente a dificuldade usando o tratamento

termo-mecânico do LLDPE num estado de fusão. O tratamento envolve a introdução de LLDPE tendo uma densidade de 0,9 a 0,935 g/cm³ e um índice de fusão superior a 3 dg/minuto sob a forma de um pó num aparelho termomecânico de uma extrusora introduzindo simultaneamente um peróxido orgânico a um nível superior a 0,05 por cento e inferior a 1 por cento (em peso do polímero).

USP 4.598.128 (Randall et al.) descreve composições de polímero de etileno sendo uma mistura de um primeiro e segundo polímero etileno. O segundo polímero etilénico é caracterizado por moléculas tendo ramificações em Y de cadeia longa. Ambos os polietilenos podem ser produzidos usando o processo de elevada pressão (produzindo polietileno homopolímero de baixa densidade (LDPE)) ou num processo de pressão baixa (produzindo polietileno linear tendo essencialmente nenhuma ramificação de cadeia longa). A mistura pode ser preparada usando um processo de extrusão em que uma porção do polietileno é irradiada e ambos os polímeros irradiados e não irradiados são subsequentemente misturados fundidos. É referido que o polímero com ramificações em Y de cadeia longa tem uma distribuição ampla do peso molecular. É também referido que a composição misturada resultante apresenta propriedades reológicas alteradas sem aumento significativo do peso molecular dos polímeros. É referido que as composições são úteis para revestimentos e produção de artigos enformados e moldados (por exemplo, tubos, reservatórios de gás e outras peças moldadas para veículos automóveis).

Embora tenha havido várias tentativas para aumentar a processabilidade de polietileno linear ramificado de um modo heterogéneo através da utilização de irradiação, continua a haver a necessidade de modificação da relação custo eficácia de polietileno de modo a que o polímero modificado resultante seja ainda útil para processos de moldagem termoplásticos. Em particular, existe uma necessidade de obter poliolefinas tendo uma ou mais

características de processamento melhoradas tais como maior viscosidade de corte zero, baixas viscosidades de corte alto, propriedades de fluxo de fusão melhoradas (I_{10}/I_2), velocidade de corte crítica melhorada no início da fractura da superfície no estado de fusão, esforço de corte crítico melhorado no início de grande fractura no estado fundido, índice de processamento (IP) reológico melhorado, resistência em verde mais elevada, maiores capacidades de carregamento de agente de enchimento/plastificante/ óleo, e/ou eficácia de cura com peróxido aumentada, mantendo-se ou melhorando-se entretanto propriedades físicas tais como força de tracção, força de impacto, módulo de elasticidade e tempo de relaxação. Em processos de película soprada elevada estabilidade de formação de bolhas, em especial combinada com elevada produção de polímero, constitui um objectivo particularmente desejável e em processos de película de vazamento e de moldagem por extrusão, a capacidade para aumentar ou manter a taxa de produção de polímero e/ou reduzir ou manter a contrapressão da extrusora, ao mesmo tempo que é particularmente desejada a melhoria do alongamento e/ou a redução da estricção.

Estes e outros objectivos desejados são satisfeitos por polímeros de etileno seleccionados e modificados de acordo com o presente invento.

Um aspecto deste invento diz respeito a um polímero de etileno de reologia modificada tendo menos de 0,5 por cento em peso de gel tal como é medido por meio da ASTM D2765, Procedimento A, um Composition Distribution Branch Index (CBD) superior a 50 por cento, uma densidade na gama até $0,94 \text{ g/cm}^3$ e uma distribuição do peso molecular inferior a 4,0, que é caracterizado por uma das equações que se seguem:

$$Z \leq (\log \eta_{0.1} - \log \eta_{100}) / \log \eta_{100} \quad (\text{I})$$

$$\log \tau_0 = m \cdot \log (\eta_0) - b \quad (\text{II})$$

$$K \leq MS^{150C} - 72,079 \times (\log M_p)^2 + 666,28 \times (\log M_p) - 1539,5 \quad (\text{III})$$

em que η_0 é a viscosidade com velocidade de corte zero, η_0 é a viscosidade do polímero medida a 190°C e uma velocidade de corte de 0,1 radianos/segundo, η_{100} é a viscosidade do polímero com uma velocidade de corte de 100 radianos/segundo, τ_0 é o tempo de relaxação do polímero, Z , também aqui referido como a razão de log de viscosidades, é um número tendo um valor de 0,30, m é um número tendo um valor superior a ou igual a 1,070, b é um número tendo um valor inferior a ou igual a 5,950, K , também referido aqui como a constante de melhoria de resistência à fusão, é um número igual a 0,50, MS^{150C} é a resistência no estado fundido do polímero de reologia modificada em centiNewtons (cN) a 150°C e M_p é o peso molecular médio do polímero de reologia modificada tal como é medido por meio de cromatografia de permeação de gel (GPC).

Outro aspecto deste invento diz respeito a um processo para a melhoria da processabilidade de um polímero de etileno termoplástico compreendendo o tratamento de pelo menos um polímero de etileno termoplástico tendo uma distribuição de peso molecular inferior a ou igual a 3,00, uma densidade variando até 0,94 g/cm³ e um CBDI superior a 50 por cento com um agente de ligação cruzada numa quantidade inferior à quantidade que poderia causar formação de gel superior a ou igual a 0,5 por cento em peso em condições de processamento no estado fundido em que o processo satisfaz a condição (1), (2) ou (3) como se segue:

$$(1) \quad \log \eta_{0,1}^m \geq \log \eta_{0,1}^v + x \quad (IV) \text{ e}$$

$$\log \eta_{100}^m \leq \log \eta_{100}^v + y \quad (V)$$

em que $\eta_{0,1}^m$ e η_{100}^m são as viscosidades do polímero modificado em poises medidos a 190°C e velocidades de corte de 0,1 e 100 radianos/segundo, respectivamente, $\eta_{0,1}^v$ e η_{100}^v são as viscosidades do polímero não modificado (isto é, o polímero "virgem") em poises medidas a 190°C e velocidades de corte de 0,1 e 100 radianos/segundo, respectivamente, x é um número tendo um valor

de 0,50 e y é um número tendo um valor de 0,10;

$$(2) \quad \log \tau_0^m \geq \log \tau_0^v + 0,1 \quad (VI)$$

em que $\log \tau_0^m$ e $\log \tau_0^v$ são os log dos tempos de relaxação do polímero de reologia modificada e do polímero antes de modificação, respectivamente; ou

$$(3) \quad MS^m \geq MS^v + 0,5 \text{ cN} \quad (VII)$$

em que MS^m e MS^v são resistências no estado fundido em cN a 150°C do polímero de reologia modificada e do mesmo polímero antes de modificação, respectivamente.

Um outro aspecto do invento é um processo para a preparação de um polímero de etileno tendo uma distribuição de peso molecular inferior a 4,0 e inferior a 0,5 por cento em peso de gel tal como é medida por meio da ASTM D2765, Procedimento A, por ligação cruzada de um polímero de etileno termoplástico tendo menos 0,30 insaturação de vinilo/1.000 átomos de carbono, uma densidade variando entre 0,85 e 0,94 g/cm³ e um Composition Distribution Branch Index (CBDI) superior a 50 por cento com um agente de ligação cruzada. Os referidos processos podem compreender adicionalmente:

- (a) aquecer o pelo menos um polímero de etileno termoplástico até uma temperatura apropriada para processamento no estado fundido;
- (b) processar no estado fundido o polímero tratado;
- (c) enformar o polímero processado no estado fundido, de maneira a conferir-lhe uma forma; e
- (d) permitir que o polímero enformado arrefeça.

Ainda outro aspecto do presente invento é dirigido a produtos intermédios aperfeiçoados próprios para a produção de artigos moldados compreendendo um polímero de etileno termoplástico tendo uma densidade

variando até $0,94 \text{ g/cm}^3$ e um CBDI superior a 50 por cento tratado com um agente de ligação cruzada numa quantidade menos do que suficiente para causar a formação de 0,5 por cento em peso ou mais de gel em condições de processamento no estado fundido e ainda suficiente para satisfazer a condição:

$$(1) \quad \log \eta_{0,1}^m \geq \log \eta_{0,1}^v + x \quad (\text{IV}) \text{ e}$$

$$\log \eta_{100}^m \leq \log \eta_{100}^v + y \quad (\text{V})$$

em que $\eta_{0,1}^m$ e η_{100}^m são as viscosidades do polímero modificado em poises medidos a 190°C e velocidades de corte de 0,1 e 100 radianos/segundo, respectivamente, $\eta_{0,1}^v$ e η_{100}^v são as viscosidades do polímero não modificado (isto é, o polímero "virgem") em poises medidas a 190°C e velocidades de corte de 0,1 e 100 radianos/segundo, respectivamente, x é um número tendo um valor de 0,50 e y é um número tendo um valor de 0,10;

$$(2) \quad \log \tau_0^m \geq \log \tau_0^v + 0,1 \quad (\text{VI})$$

em que $\log \tau_0^m$ e $\log \tau_0^v$ são os log dos tempos de relaxação do polímero de reologia modificada e do polímero antes de modificação, respectivamente; ou

$$(3) \quad MS^m \geq MS^v + 0,5 \text{ cN} \quad (\text{VII})$$

em que MS^m e MS^v são resistências no estado fundido em cN a 150°C do polímero de reologia modificada e do mesmo polímero antes de modificação, respectivamente, depois do intermediário ser processado em condições de processamento no estado fundido.

Ainda um outro aspecto do invento consiste num método de utilização dos produtos intermédios num método para a produção de um artigo compreendendo um polímero.

A Fig. 1 mostra gráficos da viscosidade em função da velocidade de corte antes e após modificação com dosagens variáveis de radiação γ para um elastómero copolímero de etileno 1-octeno substancialmente linear conhecido como SM 8400 tendo uma densidade de $0,873 \text{ g/cm}^3$, um índice de fusão de

32 dg/min., e uma distribuição de peso molecular, M_p/M_n de cerca de 2 antes da modificação reológica. SM 8400 é um polímero de etileno substancialmente linear comercialmente disponível a partir de The Dow Chemical Company com a marca de produto Affinity™.

A Fig. 2 mostra gráficos da viscosidade em função da velocidade de corte antes e após modificação com as mesmas dosagens de radiação γ que foram usadas para dar origem aos dados da Fig. 1 para um plastômero copolímero de etileno 1-octeno substancialmente linear conhecido como HM 1100 tendo uma densidade de $0,883 \text{ g/cm}^3$, um índice de fusão de 16,3 dg/min., e uma distribuição do peso molecular, M_p/M_n de cerca de 2 antes da modificação reológica. HM 1100 está também comercialmente disponível a partir da The Dow Chemical Company com a marca de produto Affinity™.

A Fig. 3 mostra um melhor ajustamento linear por meio de análise de mínimos quadrados do log dos tempos de relaxação ($\log \tau_0$) em função da viscosidade com velocidade de corte zero ($\log \eta_0$), em poise, para SM 8400 e HM 1100. τ_0 e η_0 são obtidos a partir de dados de viscosidade adequados tais como os indicados nas Figs. 1 e 2 para a equação de Cross $\eta/\eta_0 = (1 + (\dot{\gamma} \cdot \tau_0)^{1-n})$ em que η e $\dot{\gamma}$ são os valores medidos da viscosidade de corte e da correspondente velocidade de corte, respectivamente, e n é o índice da lei exponencial do material.

A Fig. 4 mostra gráficos de resistência no estado fundido em cN a 150°C em relação a $\log M_p$ para SM 8400 e HM 1100 antes e após irradiação γ .

1. Definições Básicas

A não ser que seja indicado de um modo contrário, todas as partes,

percentagens e razões são em peso. A expressão "até", quando usada para especificar uma gama numérica, inclui qualquer valor inferior a ou igual ao valor numérico que segue esta expressão. A expressão "percentagem em p" significa "percentagem em peso".

O termo "polímero" significa um composto preparado por polimerização de monómeros, de um tipo quer igual quer diferente. O termo genérico polímero abrange assim o termo "homopolímero", usualmente utilizado para se referir a polímeros preparados a partir apenas de um tipo de monómero, e o termo "interpolímero", tal como será definido aqui a seguir.

O termo "interpolímero" significa polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monómeros. O termo genérico "interpolímero" inclui assim o termo "copolímeros", que é usualmente utilizado para se referir a polímeros preparados a partir de dois monómeros diferentes, assim como a polímeros preparados a partir de mais de dois tipos diferentes de monómeros.

O termo polímeros "homogêneos" significa interpolímeros de etileno em que qualquer comonómero é distribuído aleatoriamente no interior de uma determinada molécula de interpolímero e substancialmente todas as moléculas de interpolímero apresentam a mesma razão etileno/comonómero nesse interpolímero. Polímeros homogêneos são geralmente caracterizados como tendo um único pico de fusão entre -30°C e 150°C , tal como é determinado por calorimetria de varrimento diferencial (DSC).

Polímeros homogêneos terão também, tipicamente, uma distribuição do peso molecular, M_p/M_n inferior a ou igual a 3 (quando a densidade do interpolímero é inferior a $0,960\text{ g/cc}$) de preferência inferior a ou igual a 2,5.

Além disso ou na alternativa, a homogeneidade dos polímeros é tipicamente descrita pelo SCBDI (Short Chain Branch Distribution Index) ou CBDI (Composition Distribution Index) e é definida como a percentagem em peso das moléculas de polímero tendo um conteúdo de comonomero nos 50 por cento do conteúdo molar total mediano de comonomero. O SCBDI de um polímero é rapidamente calculado a partir de dados obtidos a partir de técnicas conhecidas na arte, tais como, por exemplo, fraccionamento por eluição com temperatura crescente (aqui abreviada como "TREF") tal como é descrito, por exemplo, em Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p.441 (1982), na patente U.S. 4.798.081 (Hazlitt et al.) ou na patente U.S. 5.089.321 (Chum et al.). O SCBDI ou CBDI para os polímeros de etileno/ α -olefina homogêneos lineares e substancialmente lineares usados no presente invento é superior a 50 por cento, de preferência superior a 70 por cento, e com maior preferência superior a 90 por cento.

Polímeros heterogêneos são interpolímeros de etileno/ α -olefina caracterizados como tendo uma estrutura principal linear e uma curva de fusão por DSC tendo um pico de fusão distinto superior a 115° C atribuível a uma fracção de elevada densidade. Interpolímeros heterogêneos irão ter tipicamente um M_p/M_n superior a 3 e terão tipicamente um CBDI inferior a ou igual a 50, indicando que esses interpolímeros são uma mistura de moléculas tendo conteúdos de comonomero diferentes e quantidades diferentes de ramificações de cadeia curta.

O termo " I_2 " refere-se ao índice de fusão de um polímero medido de acordo com a ASTM D-1238, Condição 190°C/2,16 kg (anteriormente conhecida como "Condição (E)").

O termo " I_{10} " refere-se ao índice de fusão de um polímero medido

Alberto C. Silva

de acordo com a ASTM D-1238, Condição 190°C/10 kg (anteriormente conhecida como "Condição (N)").

A expressão "razão de fluxo de fusão", tal como é aqui usada, significa " I_{10}/I_2 " e proporciona uma indicação da processabilidade do polímero.

O termo " M_n " refere-se ao peso molecular de número médio do polímero tal como é determinado por meio de cromatografia de permeação por gel.

O termo " M_p " refere-se ao peso molecular de peso médio do polímero tal como é determinado por meio de cromatografia de permeação por gel.

A não ser que seja especificado de um modo diferente, a expressão "distribuição do peso molecular" refere-se à amplitude da distribuição do peso molecular da massa polimérica tal como é definido por M_p/M_n .

O termo "ligação cruzada" tal como é aqui usado refere-se a ambas a ramificação de cadeia longa tetrafuncional (tipo H) resultantes de uma ligação covalente entre duas estruturas de moléculas poliméricas e a ramificação de cadeia longa trifuncional (tipo T) produzida quando um grupo terminal de uma molécula de polímero forma uma ligação covalente com a estrutura de uma outra molécula de polímero.

O termo "gel" refere-se a uma rede de polímeros tri-dimensional que é formada a partir de cadeias de polímeros ligadas de um modo covalente. A quantidade de gel é expressa em termos de peso-percentagem tendo como base o peso total do polímero tal como é determinado pela ASTM D2765,

Procedimento A.

A não ser que seja especificado de um modo diferente, o termo "viscosidade" refere-se a viscosidade de corte em poise (dine - segundo/cm²). A viscosidade de corte com velocidades de corte de 0,1 a 100 radianos/seg é medida a 190°C sob uma atmosfera de azoto usando um espectrómetro mecânico, tal como o Rheometrics RMS-800 equipado com placas paralelas com um diâmetro de 25 mm, no modo de corte oscilatório com uma deformação de 15 por cento. O espectrómetro mecânico dinâmico é usado para medir $\eta_{0,1}$ e η_{100} em Equações (I), (IV) e (V). A viscosidade de corte pode também ser medida na gama de corte de cerca de 10-4.000 seg⁻¹ usando um reómetro capilar. Poise pode ser convertido em Pascal·segundo multiplicando por 0,1 Pa·s/poise. O termo "cp" refere-se a centipoise.

O tempo de relaxação, τ_0 e viscosidade de corte zero, η_0 , do polímero são os valores "mais apropriados" para a equação de Cross, isto é,

$$\eta/\eta_0 = 1/(1 + (\gamma \cdot \tau_0)^{1-n})$$

em que n é o índice da lei exponencial do material e η e γ são a viscosidade de corte e a correspondente velocidade de corte medidas, respectivamente.

2. Polímeros de Etileno Homogéneos

Os polietilenos homogéneos que podem ser de reologia modificada de acordo com o invento situam-se em duas categorias amplas, os polietilenos homogéneos e os polietilenos homogéneos substancialmente lineares. Ambos são conhecidos.

Polímeros de etileno lineares homogéneos têm estado desde há muito comercialmente disponíveis. Tal como é exemplificado na patente

Alberto C. Silva

U.S. 3.645.992 por Elston, polímeros de etileno lineares homogêneos podem ser preparados em processos de polimerização convencionais usando catalisadores do tipo Ziegler tais como, por exemplo, sistemas de catalisação com zircônio e vanádio. A patente U.S. 4.937.299 por Ewen et al. e a patente U.S. 5.218.071 por Tsutsui et al. apresentam a utilização de catalisadores de metalloceno, tal como sistemas catalisadores tendo como base hafnio, para a preparação de polímeros de etileno lineares homogêneos. Polímeros de etileno lineares homogêneos são tipicamente caracterizados como tendo uma distribuição do peso molecular, M_p/M_n de cerca de 2. Exemplos comercialmente disponíveis de polímeros de etileno lineares homogêneos incluem os vendidos por Mitsui Petrochemical Industries como resinas Tafmer™ e por Exxon Chemical Company como resinas Exact™.

Os polímeros de etileno substancialmente lineares (SLEPs) são polímeros homogêneos tendo ramificação de cadeia longa. São apresentados nas patentes U.S. 5.272.236 e 5.278.272. SLEPs encontram-se disponíveis a partir de The Dow Chemical Company como polímeros fabricados pelo Insite™ Process e Catalyst Technology tais como elastômeros de poliolefina Engage™ (POEs) e elastômerospoliolefínicos Affinity™ (POPs). Exemplos específicos de Engage™ POEs incluem SM 8400, EG 8100 e CL 8001 e exemplos específicos de Affinity™ (POPs) úteis incluem FM-1570, HM 1100, e SM 1300, cada um dos quais se encontra comercialmente disponível a partir da The Dow Chemical Company. SLEPs podem ser preparados por meio de uma solução, pasta, ou fase gasosa, de preferência fase em solução, polimerização de etileno e um ou mais comonômeros de α -olefina na presença de um catalisador de geometria constrangida, tal como é apresentado no pedido de patente europeia 416.815-A.

Os polímeros de etileno/ α -olefina substancialmente lineares são fabricados por meio de um processo contínuo usando catalisadores de geometria

Alberto C. Alves

constrangida apropriados, de preferência catalisadores de geometria constrangida tal como é apresentado na EP 416.815, publicada em 13 de Março de 1991; patente U.S. 5.064.802, publicada em 12 de Novembro de 1996; patente U.S. 5.132.380, publicada em 21 de Julho de 1992; EP 418.044 publicada em 20 de Março de 1991; e EP 520.732 publicada em 22 de Junho de 1992. Os catalisadores de polimerização de olefina de metal de transição monociclopentadienilo indicados em USP 5.026.798 são também apropriados para utilização na preparação dos polímeros do presente invento, na medida em que as condições de reacção sejam tal como são especificadas mais abaixo.

Catalisadores apropriados para serem aqui utilizados incluem mas não se limitam a, por exemplo, aluminoxanos poliméricos ou oligoméricos, especialmente aluminoxano, assim como compostos formadores de ião, não coordenados, compatíveis, inertes. Catalisadores preferidos são compostos de boro, não coordenados, inertes.

A expressão "processo contínuo" significa um processo em que reagentes são continuamente adicionados e produto é continuamente retirado de modo tal que seja conseguida uma aproximação do estado constante (isto é concentração substancialmente constante de reagentes e produto enquanto se realiza o processo). As condições de polimerização para o fabrico de polímeros de etileno/ α -olefina substancialmente lineares do presente invento são geralmente as que são úteis no processo de polimerização da solução, embora a aplicação do presente invento não seja por elas limitado. Pensa-se também que processos de polimerização com pasta e fase gasosa sejam úteis, contanto que sejam aplicados os catalisadores e condições de polimerização apropriados.

Processos de polimerização com reactores múltiplos podem também ser utilizados no fabrico de polímeros e copolímeros de olefina

Alberto C. Silva

substancialmente lineares que sejam de reologia modificada de acordo com o presente invento, tal como os apresentados em USP No. 3.914.342. Os reactores múltiplos podem ser operados em séries ou em paralelo, com pelo menos um catalisador de geometria constrangida utilizado num dos reactores.

O termo "substancialmente linear" significa que, para além das ramificações de cadeia curta atribuíveis a incorporação de comonomero homogéneo, o polímero de etileno é ainda caracterizado como tendo ramificações de cadeia longa em que a estrutura do polímero é substituída com uma média de 0,01 a 3 ramificações de cadeia longa/1.000 carbonos. Polímeros substancialmente lineares preferidos para utilização no invento são substituídos com de 0,01 ramificações de cadeia longa /1.000 carbonos a 1 ramificação de cadeia longa/1.000 carbonos, e com maior preferência de 0,05 ramificação de cadeia longa/1.000 carbonos a 1 ramificação de cadeia longa/1.000 carbonos.

Em contraste com o termo "substancialmente linear", o termo "linear" significa que o polímero não tem ramificações de cadeia longa mensuráveis ou demonstráveis, ou seja, o polímero é substituído com uma média inferior a 0,01 cadeia longa/1.000 carbonos.

Para interpolímeros etileno/ α -olefinas, "ramificação de cadeia longa" (LCB) significa um comprimento de cadeia mais longo do que a ramificação de cadeia curta que resulta da incorporação da(s) α -olefina(s) na estrutura do polímero. Cada ramificação de cadeia longa tem a mesma distribuição de comonomero que a estrutura do polímero e pode ser tão longa como a estrutura do polímero à qual está ligada.

O efeito empírico da presença de ramificação de cadeia longa nos interpolímeros etileno/ α -olefina substancialmente linear utilizados no invento

manifesta-se nas suas melhores propriedades reológicas as quais são quantificadas e expressas aqui em termos de resultados de reometria de extrusão gasosa (GER) e/ou de aumentos do fluxo de fusão, I_{10}/I_2 .

A presença de ramificação de cadeia curta com até 6 átomos de carbono de comprimento pode ser determinada em polímeros de etileno utilizando espectroscopia de ^{13}C ressonância magnética nuclear (RMN) e é quantificada usando o método descrito por Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C.29, V. 2&3, p. 285-297).

Num aspecto prático, a espectroscopia de ^{13}C ressonância magnética nuclear não pode distinguir o comprimento de uma ramificação de cadeia longa com mais de seis átomos de carbono. Contudo, existem outras técnicas conhecidas úteis para a determinação da presença de ramificações de cadeia longa em polímeros de etileno, incluindo interpolímeros de etileno/1-octeno. Dois desses métodos são cromatografia de permeação por gel acoplada a um detector de varrimento da luz laser com ângulo baixo (GPC-LALLS) e cromatografia de permeação por gel acoplada a um detector viscómetro diferencial (GPC-DV). A utilização destas técnicas para detecção de ramificação de cadeia longa e as teorias subjacentes foram bem documentadas na literatura. Ver, por exemplo, Zimm, G.H. e Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949) e Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York (1991) pp. 103-112.

A. Willem deGroot e P. Steve Chum, ambos da The Dow Chemical Company, na conferencia de 4 de Outubro de 1994 da Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Society (FACSS) em St. Louis, Missouri, apresentaram dados demonstrando que GPC-DV constitui uma técnica útil para a quantificação da presença de ramificações de cadeia longa em SLEPs. Em particular, deGroot and Chum verificaram que o nível de ramificações de cadeia

Alberto C. Silva

longa em amostras de homopolímero substancialmente linear homogêneo medido usando a equação de Zimm-Stockmayer correlacionou-se bem com o nível de ramificações de cadeia longa medido usando ^{13}C RMN.

Além disso, deGroot and Chum verificaram que a presença de octeno não modifica o volume hidrodinâmico das amostras de polietileno em solução e, como tal, pode-se considerar que o aumento do peso molecular se possa atribuir a ramificações de cadeia curta do octeno conhecendo a percentagem molar de octeno na amostra. Por desconvolução da contribuição para o aumento do peso molecular atribuível a ramificações de cadeia curta, deGroot and Chum demonstraram que GPC-DV pode ser usado para quantificar o nível de ramificações de cadeia longa em copolímeros de etileno/octeno substancialmente lineares.

deGroot and Chum também demonstraram que um gráfico de $\text{Log}(I_2)$ em função de $\text{Log}(M_p)$ tal como é determinado por GPC ilustra que os aspectos de ramificações de cadeia longa (mas não a extensão de ramificações longas) de SLEPs são comparáveis aos de polietileno de baixa densidade (LDPE) altamente ramificado, de elevada pressão e distinguem-se claramente de polímeros de etileno produzidos usando catalisadores do tipo Ziegler tais como complexos de titânio e catalisadores comuns para a produção de polímeros homogêneos tais como complexos de hafnio e vanádio.

SLEPs são ainda caracterizados como tendo:

- (a) um fluxo de fusão, $I_{10}/I_2 \geq 5,63$,
- (b) uma distribuição do peso molecular, M_p/M_n tal como foi determinada por cromatografia de permeação por gel e definido pela equação:

$$(M_p/M_n) \leq (I_{20}/I_2) - 4,63,$$

- (c) uma tensão de corte crítica no início da fractura por grande

fusão, tal como é determinado por reometria de extrusão por gás, superior a 4×10^6 dines/cm² ou uma reologia de extrusão por gás tal que a velocidade de corte crítica no início da fractura no estado fundido da superfície para o SLEP seja pelo menos 50 por cento maior do que a velocidade de corte crítica no início da fractura no estado fundido da superfície para um polímero de etileno linear, em que o SLEP e o polímero de etileno linear compreendem o mesmo comonómero ou comonómeros, o polímero de etileno tem um I_2 , M_p/M_n e densidade que se situam, cada um deles, nos dez por cento do SLEP e em que as respectivas velocidades de corte críticas do SLEP e o polímero de etileno linear são medidos à mesma temperatura de fusão usando um reómetro de extrusão por gás; e

- (d) uma calorimetria de varrimento diferencial simples, DSC, pico de fusão entre -30 e 150°C.

Geralmente, a razão I_{10}/I_2 para os polímeros de etileno lineares é pelo menos de cerca de 5,63, de preferência de pelo menos cerca de 7, especialmente pelo menos cerca de 8 ou mais. Para os polímeros de etileno/ α -olefina substancialmente lineares usados nas composições do invento, a razão I_{10}/I_2 indica o grau de ramificação de cadeia longa, ou seja, quanto mais elevada for a razão I_{10}/I_2 , tanto mais ramificações de cadeia longa existem no polímero. Geralmente a razão I_{10}/I_2 dos polímeros de etileno/ α -olefina é de pelo menos 5,63, de preferência pelo menos 7, especialmente pelo menos 8 ou mais, e tão elevada como 25.

O índice de fusão para os polímeros de olefina substancialmente lineares úteis aqui é de preferência de pelo menos 0,1 gramas/10 minutos

(g/10 min), com maior preferência pelo menos 0,5 g/10 min e especialmente pelo menos 1 g/10 min até de preferência 100 g/10 min, com maior preferência até 50 g/10 min, e especialmente até 20 g/10 min.

A determinação da velocidade de corte crítica e a tensão de corte crítica no que se refere à fractura no estado fundido assim como outras propriedades reológicas tais como índice de processamento (PI) reológico, é realizada usando um reômetro de extrusão por gás (GER). O reômetro de extrusão por gás descrito por Shida, R.N. Shroff and L.V. Cancio em Polymer Engineering Science, Vol. 17, No. 11, p. 770 (1977), e Rheometers for Molten Plastics por John Dealy, publicado por Van Nostrand Reinhold Co. (1982) nas pp. 97-99. Experimentações GER são geralmente realizadas a uma temperatura de 190°C, sob pressões de azoto entre 250 e 5.500 psig (1,7 a 38 MPa) usando uma matriz de 0,0754 mm de diâmetro, L/D 20:1 com um ângulo de entrada de 180°. Para os SLEPs aqui descritos, o PI é a viscosidade aparente (em kpoise) de um material medido por GER com uma tensão de corte aparente de $2,15 \times 10^6$ dine/cm² (0,215 MPa). Os SLEPs para utilização no invento incluem interpolímeros de etileno e têm um PI variando entre 0,01 kpoise (0,001 kPa·sec) a 50 kpoises (5 kPa·sec), de preferência 15 kpoise (1,5 kPa·sec) ou menos. Os SLEPs aqui usados têm um PI inferior a ou igual a 70 por cento do PI de um polímero de etileno linear (ou um polímero polimerizado Ziegler ou um polímero uniformemente ramificado linear tal como foi descrito por Elston na patente U.S. 3.645.992) tendo um I₂, M_p/M_n e densidade, cada uma deles nos dez por cento dos SLEPs.

O comportamento reológico de SLEPs pode também ser caracterizado pelo Dow Rheology Index (DRI), que expressa um "tempo de relaxação normalizado como resultado de ramificação de cadeia longa" do polímero. (Ver, S. Lai and G.W. Knight ANTEC '93 Proceedings. INSITE™

Technology Polyolefins (SLEP) - New Rules in the Structure/Rheology Relationship of Ethylene α -Olefin Copolymers, New Orleans, La., May 1993). Os valores de DRI variam entre 0 para polímeros que não têm qualquer ramificação de cadeia longa mensurável (por exemplo, produtos Tafmer™ disponíveis a partir de produtos Mitsui Petrochemical Industries and Exact™ disponíveis a partir de Exxon Chemical Company) e cerca de 15 e são independentes do índice de fusão. Em geral, para polímeros de etileno de pressão baixa a média (particularmente a densidades mais baixas) DRI proporciona correlações melhoradas para a elasticidade do produto fundido e a capacidade de fluxo de elevado corte em relação a correlações dos mesmos tentadas com razões de fluxo do produto fundido. Para os SLEPs úteis neste invento, DRI é de preferência de pelo menos 0,1, e especialmente pelo menos 0,5, e mais especialmente pelo menos 0,8. DRI pode ser calculado a partir da equação:

$$DRI = (3652879 * \tau_0^{1,00649} / \eta_0 - 1) / 10$$

onde τ_0 é o tempo de relaxação característico do material e η_0 é a viscosidade de corte zero do material. Tanto τ_0 como η_0 são os valores "mais apropriados" para a equação Cross, isto é,

$$\eta / \eta_0 = 1 / (1 + (\dot{\gamma} - \tau_0)^{1-n})$$

em que n é o índice da lei exponencial do material, e η e $\dot{\gamma}$ são a viscosidade e a velocidade de corte medidas, respectivamente. A determinação da linha de base dos dados da viscosidade e da velocidade de corte obtidos usando um Rheometric Mechanical Spectrometer (RMS-800) num modo de varrimento dinâmico de 0,1 a 100 radianos/segundo a 190°C e um Gas Extrusion Rheometer (GER) sob pressões de extrusão de 1.000 psi a 5.000 psi (6,89 a 34,5 MPa), que correspondem a tensão de corte de 0,086 a 0,43 MPa, usando um diâmetro de 0,0754 mm, matriz L/D 20:1 a 190°C. Determinações do material específico podem ser realizadas de 140 a 190°C tal como é requerido para harmonizar variações do índice de fusão.

É usado um gráfico da pressão de corte aparente em função da velocidade de corte aparente para identificar os fenómenos de fractura no estado fundido e quantificar a velocidade de corte crítica e pressão de corte crítica de polímeros de etileno. De acordo com Ramamurthy no Journal de Rheology, 30(2), 337-357, 1986, acima de um certo caudal crítico, as irregularidades do produto de extrusão observadas podem ser amplamente classificadas em dois tipos principais: fractura no estado fundido da superfície e fractura no estado fundido grande.

A fractura no estado fundido da superfície ocorre em condições de fluxo aparentemente constante e varia em detalhe desde perda do brilho da película especular até à forma mais grave de "pele de tubarão". Aqui, tal como foi determinado usando o GER anteriormente descrito, o início da fractura no estado fundido da superfície (OSMF) é definido como a perda de brilho do produto de extrusão. A perda do brilho do produto de extrusão é o ponto no qual a aspereza da superfície do produto de extrusão pode apenas ser detectada por meio de um aumento de 40x. A velocidade de corte crítica no início da fractura no estado fundido da superfície para os SLEPs é pelo menos 50 por cento mais elevada do que a velocidade de corte crítica no início da fractura no estado fundido da superfície de um polímero de etileno linear tendo essencialmente o mesmo I_2 e M_p/M_n .

A fractura no estado fundido grande ocorre em condições de fluxo de extrusão não constantes e variações em detalhe entre distorções regulares (alternando áspero e macio, helicoidal, etc.) e distorções aleatórias. Para aceitabilidade comercial para maximizar as propriedades da performance das películas, revestimentos e moldagens, defeitos da superfície deverão ser mínimos, se não ausentes. A pressão de corte crítica no início da fractura no estado fundido grande para os SLEPs, especialmente os que têm uma densidade superior a

0,910 g/cc, usados no invento é superior a 4×10^6 dines/cm² (0,4 MPa). A velocidade de corte crítica no início da fractura no estado fundido da superfície (OSMF) no início da grande fractura no estado fundido (OGMF) será usada aqui tendo como base modificações da aspereza da superfície e configurações dos produtos de extrusão extrudidos por um GER.

Os SLEPs usados no invento são também caracterizados por um pico de fusão DSC simples. O pico de fusão simples é determinado usando um calorímetro de varrimento diferencial padronizado com índio e água desionizada. O método envolve amostras de 3-7 mg, um "primeiro aquecimento" até cerca de 180°C que é mantido durante 4 minutos, um arrefecimento a de 10°C/min a -30°C que é mantido durante 3 minutos, e aquecimento a de 10°C a 140°C para o "segundo aquecimento". O pico de fusão simples é registado a partir do fluxo de calor do "segundo aquecimento" em função da curva de temperatura. O calor total de fusão do polímero é calculado a partir da área sob a curva.

Para polímeros tendo uma densidade de 0,875 g/cc a 0,910 g/cc, o pico de fusão simples pode revelar, dependendo da sensibilidade do equipamento, um "ressalto ou uma "bossa" no lado de fusão baixa que constitui menos de 12 por cento, tipicamente, menos de 9 por cento, e mais tipicamente menos de 6 por cento do calor total de fusão do polímero. Um tal artefacto pode ser observado para outros polímeros ramificados homogeneamente tais como resinas Exact™ e é discernido na base do declive do pico de fusão simples variando monotonicamente através da região de fusão do artefacto. Um tal artefacto ocorre nos 34°C, tipicamente nos 27°C, e mais tipicamente nos 20°C do ponto de fusão do pico de fusão simples. O calor da fusão que se pode atribuir a um artefacto pode ser determinado separadamente por integração específica da sua área associada sob o fluxo de calor em função da curva de temperatura.

Os SLEPs são analisados por cromatografia de permeação de gel (GPC) numa unidade cromatográfica Waters a elevada temperatura de 150°C equipada com refractómetro diferencial e três colunas de porosidade misturada. As colunas são fornecidas pela firma Polymer Laboratories e são habitualmente embaladas com tamanhos de poros de 10^3 , 10^4 , 10^5 e 10^6 . O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno, a partir do qual soluções a 0,3 por cento em peso das amostras são preparadas por injeção. O caudal é de 1,0 ml/min, a unidade de temperatura de funcionamento é de 140°C, e o tamanho da injeção é de 100 microlitros.

A determinação do peso molecular no que se refere à estrutura do polímero é deduzido usando padrões de polistireno com distribuição do peso molecular estreita (de Plymer Laboratories) em conjunto com os seus volumes de eluição. Os pesos moleculares de polietileno equivalentes são determinados usando coeficientes de Mark-Houwink apropriados para polietileno e polistireno (tal como foi descrito por Williams e Ward em Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, p. 621, 1968) para derivar a equação $M_{\text{polietileno}} = a \times (M_{\text{polistireno}})^b$.

Nesta equação, $a = 0,4316$ e $b = 1,0$. O peso molecular médio, M_p é calculado do modo usual de acordo com a fórmula

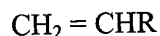
$$M_p = \sum (p_i \times M_i)$$

onde W_i e M_i são a fracção do peso e o peso molecular, respectivamente, da fracção eluindo a partir da coluna de GPC.

A densidade dos polímeros lineares ou substancialmente lineares (tal como é medido de acordo com a ASTM D-792) para utilização no presente invento é geralmente inferior a $0,95 \text{ g/cm}^3$. A densidade é de preferência de pelo menos $0,85 \text{ g/cm}^3$ e especialmente pelo menos $0,86 \text{ g/cm}^3$ e de preferência até $0,94 \text{ g/cm}^3$, com maior preferência até $0,92 \text{ g/cm}^3$. Quando as resinas modificadas

devam ser usadas para extrusão e moldagem por injeção, a densidade do polímero é de preferência de pelo menos $0,855 \text{ g/cm}^3$, com maior preferência pelo menos $0,865 \text{ g/cm}^3$, e ainda com maior preferência pelo menos $0,870 \text{ g/cm}^3$, até de preferência $0,900 \text{ g/cm}^3$, com maior preferência $0,885 \text{ g/cm}^3$, e mesmo com maior preferência até $0,880 \text{ g/cm}^3$. A densidade mais preferida é determinada principalmente pelo módulo de elasticidade ou flexibilidade desejado no artigo moldado. A densidade permanece substancialmente constante durante modificação reológica de acordo com este invento.

Os polímeros de etileno que podem ser de reologia modificada de acordo com este invento podem ser quaisquer interpolímeros de etileno e pelo menos uma α -olefina. α -olefinas são representadas pela fórmula que se segue:



em que R é um radical hidrocarbilo. R geralmente tem de um a vinte átomos de carbono. α -olefinas apropriadas para utilização como comonomeros numa solução, processo de polimerização de fase gasosa ou pasta ou suas combinações incluem 1-propileno, 1-butenos, 1-isobutileno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno e 1-octeno, assim como outros tipos de monômero tais como tetrafluoroetileno, benzociclobutano de vinilo, e cicloalquenos, por exemplo ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno, e norborneno (NB). De preferência, a α -olefina será 1-butenos, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, ou NB, ou suas misturas. Com maior preferência, a α -olefina será 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, ou suas misturas. Com a maior preferência, a α -olefina será 1-octeno. O polímero de etileno de reologia modificada para este invento é de preferência um SLEP.

Estes interpolímeros contêm de preferência pelo menos 2 por cento em peso, com maior preferência pelo menos 5 por cento em peso, de α -olefina.

3. Modificação Reológica

A reologia dos polímeros de etileno anteriormente referidos é modificada de acordo com este invento tratando o polímero de etileno com um agente de ligação cruzada numa quantidade suficiente para aumentar a distribuição do peso molecular e/ou a razão de fluxo no estado fundido, mas inferior à quantidade que poderia causar mais de 0,5 por cento em peso de formação de gel, em condições de processamento no estado fundido, tal como é medido por meio da ASTM D2765, Procedimento A. Agentes de ligação cruzada incluem compostos peróxido e outros agentes conhecidos de cura activados pelo calor, tais como compostos azo, e feixe de electrões, raios gama e outros sistemas de cura conhecidos por radiação. Se o agente de ligação cruzada for uma substância activada pelo calor, por exemplo um peróxido, etc., então este agente é incluído com o polímero de etileno durante o processo de fusão. Os vários agentes de ligação cruzada podem ser usados isoladamente ou em combinação com um outro. Excesso de peróxido residual pode estar disponível para iniciar a ligação cruzada juntamente com outro agente de ligação cruzada, por exemplo um epóxi, feixe de electrões, etc., para posterior ligação cruzada do polímero de etileno após termoenformação para formar um artigo moldado com ligações cruzadas tendo mais de 0,5 por cento em peso de gel até 100 por cento em peso de gel.

Agentes de ligação cruzada activados pelo calor apropriados incluem iniciadores de radical livre, de preferência peróxidos orgânicos, com maior preferência os que têm uma semi-vida de uma hora a temperaturas superiores a 120°C. Os iniciadores de radical livre podem ser seleccionados de entre uma série de iniciadores de radical livre conhecidos tais como peróxidos (por exemplo, VULCUP™ (uma série de agentes de vulcanização e de polimerização contendo α, α' -bis(t-butilperoxi)-diisopropilbenzeno fabricado por

Alumina C-12

Hercules, Inc.), Di-cup™ (uma série de agentes de vulcanização e de polimerização contendo peróxido de dicumilo fabricado por Hercules, Inc.), Lupersol™ 130 (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3), Lupersol™ 575 (t-amil peroxi-2-etilhexonato) (todos os peróxidos Lupersol™ foram fabricados por Elf Atochem, North America) ou Trigonox (um peróxido orgânico fabricado por Noury Chemical Company) ou tratamento por irradiação (γ , β ou α , incluindo irradiação com feixe de electrões).

Num modo de realização, um composto activado pelo calor, tal como um composto contendo peróxido, pode ser usado como o agente de ligação cruzada. O composto activado com calor está de preferência presente com o polímero antes de modificação numa quantidade de pelo menos 0,10 equivalentes (eq)/1.000 átomos de carbono, com maior preferência pelo menos 0,30 eq/1.000 átomos de carbono, e ainda com maior preferência pelo menos 0,50 eq/1.000 átomos de carbono e de preferência até 1,50 eq/1.000 átomos de carbono ou mais, e para algumas aplicações com maior preferência até 1,00 eq/1.000 átomos de carbono, em que "eq" refere-se aos equivalentes do radical livre dando origem a componente de agente de ligação cruzada, tal como equivalentes de peróxido quando o agente de ligação cruzada é um composto contendo peróxido. O agente de ligação cruzada requerida para modificar um polímero particular depende da susceptibilidade do polímero à ligação cruzada e é influenciado por factores tal como a sua percentagem de insaturação vinílica e a quantidade de ramificação de cadeia, especialmente ramificação de cadeia curta.

As formulações são compostas por qualquer método conveniente, incluindo mistura a seco dos componentes individuais e subsequente mistura do produto fundido ou processamento do produto fundido, pulverizando o agente de ligação cruzada activado pelo calor sobre peletes de polímero no estado sólido e subsequentemente misturando o produto fundido ou processando o produto

fundido num dispositivo separado (por exemplo, um misturador Banbury, um misturador Haake, um misturador interno Brabender, ou uma extrusora com um único fuso ou com dois fusos). A composição com uma extrusora de dois fusos, tal como o modelo ZSK-53 fabricado por Werner e Pfleiderer, é preferida, mas podem ser usadas outras configurações de extrusão tais como as apresentadas na patente U.S. 5.346.963.

O polímero pode também ser tratado com radiação como o agente de ligação cruzada. A quantidade de energia usada para modificar o polímero é de preferência de pelo menos 0,5 Mrad, com maior preferência pelo menos 2,0 Mrad, e tipicamente até 50 Mrad. De um modo semelhante ao caso com agentes de ligação cruzada activados pelo calor, a dosagem requerida para modificar um polímero em particular depende da susceptibilidade do polímero à ligação cruzada e é influenciada pelos mesmos factores.

As condições de irradiação são de preferência ajustadas a fim de evitar efeitos secundários indesejáveis. A intensidade da radiação é, por exemplo, de preferência ajustada a fim de evitar aquecimento substancial do polímero, visto isso poder levar o polímero a reagir com oxigénio no ar e ser dissolvido no polímero, o que por seu lado leva a degradação do polímero, dando origem a redução da estabilidade a longo prazo e/ou um potencial aumentado para formar geles, a não ser que sejam tomadas medidas adicionais a fim de evitar contacto com oxigénio. O aquecimento excessivo poderá também ter o risco de fazer com que partículas ou peletes de polímero separadas se vão unir entre si, tornando inconveniente a utilização com equipamento de processamento convencional do produto fundido. Estes efeitos secundários podem ser evitados ajustando a taxa de dosagem da radiação e/ou condução do processo numa atmosfera inerte. O ajustamento da taxa de dosagem de radiação é, de um ponto de vista prático, preferível. A taxa de dosagem de radiação é de preferência inferior a 20 Mrad/s,

com maior preferência inferior a 10 Mrad/s, e ainda com maior preferência inferior a 7 Mrads/s.

O tratamento com agente de ligação cruzada pode ser realizado em linha ("online"). O tratamento do agente de ligação cruzada "online" é realizado sobre o polímero à medida que o polímero é produzido, de preferência imediatamente após polimerização e desvolatização e antes da primeira solidificação do polímero (tipicamente por peletização). Quando o agente de ligação cruzada é um composto activado pelo calor, o composto pode ser adicionado com um solvente ou como um concentrado numa mistura-mãe. Processos de polimerização múltiplos em reactor, operados em séries ou em paralelo, tal como é descrito na patente U.S. 3.914.342 podem ser usados para combinar um polímero de reologia modificada produzido de acordo com o invento com um ou mais polímeros adicionais. Os polímeros adicionais podem ser de reologia modificada ou não modificada. Podem ser seleccionados a partir de qualquer um dos polímeros anteriormente descritos que servem como materiais de partida para modificação da reologia de acordo com este invento ou podem ser outros polímeros incluindo polímeros heterogéneos tais como polietileno de baixa densidade (LDPE), polímeros de polietileno de baixa densidade (LLDPE), polímeros de etileno de elevada densidade (HPDE), e polímeros enxertados ou copolimerizados com vários grupos funcionais.

A modificação reológica pode também ser realizada sem ser em linha ("offline"). A modificação "offline" pode ser realizada tratando um polímero não modificado com agente de ligação cruzada depois de ter solidificado (tipicamente sob a forma de peletes ou grânulos). Quando o agente de ligação cruzada é energia radiante, o polímero pode ser tratado expondo o polímero de preferência sob a forma de um sólido, à energia radiante em condições que permitam controlo da quantidade de energia absorvida pelo

Arthur C. C.

polímero. Quando o agente de ligação cruzada é um composto activado pelo calor tal como foi anteriormente descrito, ele será ou misturado com ou revestido sobre as peletes ou grânulos do polímero e em seguida as peletes ou grânulos do polímero são processados no estado fundido quer adicionado ao polímero, directamente ou de preferência sob a forma de um concentrado ou mistura-mãe, durante o processamento no estado fundido como através de um dos orifícios para adição de componentes ao produto fundido frequentemente proporcionado no equipamento de processamento no estado fundido.

O presente invento também abrange produtos intermédios próprios para produzir polímeros de reologia modificada de acordo com este invento. Esses produtos intermédios incluem a radiação ou peletes e grânulos com ligação cruzada de composto activado pelo calor anteriormente descritos os quais podem ser processados no estado fundido dando origem ao artigo acabado ou em combinação com outros polímeros anteriormente descritos e podem também ser peletes que tenham sido pulverizadas, revestidas de qualquer outro modo, ou misturadas com um agente de ligação cruzada activado pelo calor, tal como composto peróxido ou composto azo. O composto activado pelo calor pode ser aplicado puro, com um adjuvante ou com uma substancia que retarde a reactividade do composto activado pelo calor a temperaturas inferiores à temperatura de processamento no estado fundido pretendida. As peletes ou grânulos tratados com o composto activado pelo calor podem ainda ser tratados para selar o composto activado pelo calor sobre a superfície das peletes ou grânulos, caso seja necessário.

A modificação reológica pode ser realizada usando polímero que contem pouco ou nenhum antioxidante secundário. Isto poderá ser preferido nos casos em que o polímero vá sofrer um ulterior processamento em que o fabricante prepara o polímero com a sua própria embalagem aditiva que inclui um ou mais

Arthur C. Silva

antioxidantes. Isto pode nalguns casos ser também preferido de um ponto de vista do custo e da cor do polímero, visto que alguns antioxidantes podem reagir com o agente de ligação cruzada, usando uma parte do antioxidante pretendido para proteger o polímero contra oxidação e possivelmente formando subprodutos coloridos.

O polímero é tratado com agente de ligação cruzada na quantidade requerida para causar modificação da viscosidade de corte, tempo de relaxação e/ou resistência no estado fundido do polímero de acordo com as condições anteriormente especificadas em equações (I) a (VII).

Num modo de realização, a modificação da viscosidade de corte dá origem a uma razão de log de viscosidades (ou seja, $(\log \eta_{0,1} - \log \eta_{100})/\log \eta_{100}$) de pelo menos 0,30 (ou seja, $Z = 0,30$). De preferência, o polímero modificado tem um Z igual a 0,32, com maior preferência 0,34, com maior preferência 0,38, e ainda com maior preferência 0,40.

Num outro modo de realização, o polímero de reologia modificada tem um τ_0 (log de tempos de relaxação) a $\log \eta_0 = 0$ (isto é, viscosidade de corte zero de 1 poise (0,1 kPa·sec), b , ou inferior a ou igual a 5,950, de preferência inferior a ou igual a 5,900, e com maior preferência inferior a ou igual a 5,800, e/ou um $\Delta \log \tau_0 / \Delta \log \eta_0$, m superior a ou igual a 1,070, de preferência superior a ou igual a 1,080, e com maior preferência superior a ou igual a 1,090.

Ainda num outro modo de realização, o polímero de reologia modificada apresenta uma constante de aumento da resistência no estado fundido, K , de 0,50 cN, de preferência 1,00 cN, com maior preferência 2,00 cN, mesmo com maior preferência 3,00 cN, e ainda com maior preferência 4,00 cN. Quando as resinas modificadas devam ser usadas para moldagem por extrusão ou

injecção, a resistência no estado fundido é de preferência de pelo menos 0,2 cN, com maior preferência pelo menos 0,5 cN, e mesmo com maior preferência pelo menos 1,0 cN, até de preferência 50 cN, com maior preferência até 30 cN, e ainda com maior preferência até 20 cN a 150°C.

Num modo de realização preferido deste invento, o polímero de reologia modificada satisfaz pelo menos duas das equações (I), (II) e (III). Num modo de realização mais preferido deste invento, o polímero de reologia modificada satisfaz a totalidade das três equações (I), (II) e (III).

Num modo de realização, o processo deste exemplo modifica o polímero de modo a que essa modificação dê origem a um valor x de 0,5, de preferência 0,7 e com maior preferência 0,8, e um valor y de 0,10, de preferência 0,01 e com maior preferência 0,005.

Num outro modo de realização do processo deste invento, o log de tempos de relaxação ($\log \tau_0$) é aumentado em pelo menos 0,1 unidades, de preferência em pelo menos 0,2 unidades, e com maior preferência em 0,3 unidades até 6,0 unidades ou mais, de preferência até 5,0 unidades e com maior preferência até 4,0 unidades e nalguns casos com ainda maior preferência até 3,0 unidades.

Num outro modo de realização deste invento, o processo deste invento melhora a resistência no estado fundido do polímero por 0,5 cN, de preferência por 2,0 cN e com maior preferência por 4,0 cN.

Num modo de realização preferido deste invento, o processo satisfaz as condições definidas por equações (IV), (V) e (VI); (IV), (V) e (VII); ou (VI) e (VII). Num modo de realização mais preferido deste invento, o

Alvaro C. Alves

processo satisfaz todas as equações (IV) a (VII).

Ainda num outro modo de realização deste invento, a resistência no estado fundido do polímero está aumentada em 20 por cento, com maior preferência 40 por cento e ainda com maior preferência 60 por cento.

A resistência no estado fundido é determinada medindo a força de tracção máxima sobre um filamento em fusão de um extrudido de polímero em fusão a partir de uma matriz de reómetro capilar com uma velocidade de corte constante de 33 seg^{-1} quando o filamento está a ser esticado a uma aceleração de $0,24 \text{ cm/s}^2$, começando a uma velocidade inicial de 1 cm/s , por um par de rolos de aperto localizados 10 cm abaixo da matriz capilar, sendo a força de tracção medida nos rolos de aperto.

O filamento em fusão para o teste anteriormente referido é de preferência originado aquecendo 10 gramas do polímero carregado no cilindro de um reómetro capilar Instron tendo uma matriz capilar com um diâmetro de 0,21 cm, 4,19 cm de comprimento ($L/D = 19,95$) até uma temperatura suficiente para fundir o polímero e obter um valor de resistência no estado fundido que varia entre 1 e 15 cN (determinado através da técnica descrita mais abaixo), equilibrando o polímero a essa temperatura durante 5 minutos, e em seguida fazendo a extrusão do polímero a partir do reómetro usando uma velocidade de êmbolo de 2,54 cm/min. A força de tracção é de preferência medida usando um Goettfert Rheotens localizado de modo a que a linha de contacto dos seus rolos de aperto se situe 10 cm directamente abaixo do ponto no qual o filamento sai da matriz capilar. Os rolos de aperto vão esticar axialmente o filamento de polímero em fusão à velocidade e aceleração anteriormente especificadas, enquanto que a força de tracção sobre a linha de tracção dos rolos de aperto é simultaneamente e continuamente medida. Os valores da força de tracção não são corrigidos para

efeitos de dilatação ou para o peso do extrudido pendente dos rolos de aperto.

Tal como foi anteriormente mencionado, a temperatura do polímero no reómetro capilar é ajustada para uma temperatura que dá origem a um valor de resistência no estado fundido na gama de 1 a 15 cN (MS^{Ta}). Esse valor pode então ser ajustado para a resistência no estado fundido noutra temperatura especificada (MS^{Tb}) através da equação:

$$MS^{Tb} = \exp \left[\ln MS^{Ta} + \frac{E_{act}}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_a} \right) \right]$$

que se baseia na bem conhecida equação de Arrhenius em que T_a e T_b são as temperaturas actuais e alvo do polímero a ser submetido a extrusão pelo reómetro capilar, respectivamente, em graus Kelvin; MS^{Ta} e MS^{Tb} são as resistências no estado fundido actuais e previstas do polímero a temperaturas T_a e T_b , respectivamente; E_{act} é a energia de activação do polímero e R é a constante de gás, 1,987 calorias/mole °K. A energia de activação é de 11.120 calorias para qualquer um dos polímeros homogéneos usados neste invento, mesmo após modificação reológica.

Quando é desejada a resistência no estado fundido a 150°C (MS^{150C}), tal como para equações (III) e (VII) anteriormente referidas, então T_b é 423,15°K.

A temperatura T_a pode variar numa ampla gama, mas varia geralmente entre 353°K a 513°K (80°C a 240°C).

Quando o MS^{Ta} inicial medida se situa fora da gama 1 a 15 cN, a equação que se segue pode ser usada para ajustar a temperatura de fusão do

polímero para se obter uma medição na gama 1 a 15 cN:

$$T_b = 1/[R/E_{act}](\ln MS^{T_b} - \ln MS^{T_a}) + 1/T_a]$$

Mais do que uma iteração de medição de resistência no estado fundido e ajustamento da temperatura de fusão do polímero pode ser necessário chegar a uma temperatura T_b em que MS^{T_a} se situa na gama 1 a 15 cN devido ao potencial para erro ao operar o equipamento especificado fora desta gama. Qualquer especialista nesta técnica está geralmente familiarizado com esta medição e sabe como fazer os ajustamentos necessários para se obter medições fiáveis da resistência no estado fundido.

Os polímeros de reologia modificada preferidos de acordo com este invento apresentam também um DRI melhorado. O DRI destes polímeros é de preferência de pelo menos 1,0 unidades, com maior preferência de pelo menos 5,0 unidades e mesmo com maior preferência pelo menos 10,0 unidades. O DRI do polímero de reologia modificada de acordo com este invento apresenta melhoria em relação ao polímero antes da modificação da reologia por de preferência pelo menos 0,5 unidade, com maior preferência por pelo menos 2,0 unidades, e mesmo com maior preferência por pelo menos 8,0 unidades.

A distribuição do peso molecular do polímero modificado é inferior a 4,0, de preferência inferior a 3,5, com maior preferência inferior a 3,3. A distribuição do peso molecular do polímero modificado é de preferência superior à do polímero antes da modificação por pelo menos 10 por cento, com maior preferência por pelo menos 20 por cento, e ainda com maior preferência por pelo menos 50 por cento.

De preferência, o polímero de reologia modificada tem um M_p

superior a cerca de 30.000, e com maior preferência superior a cerca de 40.000.

A razão de fluxo do produto fundido do polímero modificado é de preferência de pelo menos 7,0, com maior preferência pelo menos 10,0, e ainda com maior preferência pelo menos 14,0. A razão de fluxo do produto fundido do polímero modificado é de preferência superior à do polímero antes da modificação por pelo menos 10 por cento, com maior preferência pelo menos 50 por cento, e mesmo com maior preferência pelo menos 100 por cento.

O índice de fusão do polímero de reologia modificada é de preferência inferior a 50 g/10 min., com maior preferência inferior a 15 g/10 min., mesmo com maior preferência inferior a 12 g/10 min., e ainda com maior preferência inferior a 6 dg/min., e de preferência, por razões de ordem prática, superior a 0,1 g/10 min. Quando as resinas modificadas devam ser usadas para moldagem por extrusão e injeção, o índice de fusão do polímero modificado é de preferência de pelo menos 0,5 g/10 min., com maior preferência pelo menos 5 g/10 min., e mesmo com maior preferência de pelo menos 8 g/10 min. O índice de fusão mais preferido do polímero modificado é determinado equilibrando a processabilidade (resistência no estado fundido e fractura no estado fundido) sem produzir mais de 0,5 por cento em peso de gel.

De preferência, a modificação do polímero dá origem a formação de gel de menos de 0,3 por cento em condições de processamento no estado fundido, com maior preferência menos de 0,1 por cento de gel, e mesmo ainda com maior preferência sem formação de gel mensurável.

Os polímeros de reologia modificada preferidos de acordo com este invento apresentam-se também substancialmente livres de defeitos tipo gel. Os defeitos tipo gel são causados por ligação cruzada termo-oxidativa que dá origem

à formação de pequenas massas globulares de polímero que não são completamente misturadas com o polímero envolvente devido principalmente ao diferencial de viscosidade entre a massa globular e o polímero envolvente. Visto geralmente compreenderem apenas uma pequena proporção da massa do polímero, eles são de difícil quantificação usando um teste tal como o da ASTM D2765, Procedimento A. Isto é a razão pela qual defeitos tipo gel são geralmente medidos manualmente (se numa peça de folha ou película) ou com um instrumento tal como um contador de gel por laser. Num método manual de medição de defeitos tipo gel, uma amostra de película de dimensões fixadas é colocada sobre uma caixa luminosa e é contado o número de defeitos tipo gel visíveis por unidade de área. Um exemplo de um contador de gel por laser é o Intec Laser Gel Counter, Model 5000, fabricado por Intec, Inc. Usando um contador de gel por laser, é possível contar o número de defeitos tipo gel e classificar os defeitos tipo gel pelo tamanho. Os polímeros de reologia modificada de acordo com este invento têm de preferência menos de 200, com maior preferência menos de 100, defeitos tipo gel superiores a 0,03 polegadas (0,08 cm) em diâmetro nominal por 10.000 polegadas² (65.000 cm²).

A modificação da reologia de polímeros de acordo com este invento pode também ser usada para reduzir o potencial para o início de fractura no estado fundido. A redução do potencial para fractura no estado fundido grande e fractura no estado fundido da superfície é frequentemente substancialmente melhorada em relação aos valores obtidos com o mesmo polímero antes da modificação.

A quantidade de agente de ligação cruzada requerida para satisfazer uma ou mais destas condições para um polímero específico varia dependendo principalmente da utilização final específica do polímero modificado e da susceptibilidade do polímero a ligação cruzada. A susceptibilidade do polímero à

Alvaro Cunha

formação de ligações cruzadas é em parte afectada pela quantidade de insaturação de vinil/1.000 átomos de carbono e a quantidade de ramificações com cadeia curta/1.000 átomos de carbono.

A quantidade de insaturação com vinil pode ser quantificada por espectroscopia infravermelha (IR) de acordo com o método descrito em Dole, *Polym. Plast. Technol. Engineering*, Vol 13, p. 41 (1971) usando a equação:

$$\text{vinilos/1.000 átomos de carbono} = \text{absorvência IV a } 909 \text{ cm}^{-1} / (0,970 \times t)$$

em que t é a espessura da película de polímero em milímetros (ver também Chum, *J. Plastic Film & Sheeting*, Vol. 8, pp. 37-47 (1992)). Num modo de realização preferido, o polímero antes da modificação apresenta uma insaturação em vinilo inferior a 0,30/1.000 átomos de carbono, com maior preferência inferior a 0,10/1.000 átomos de carbono.

A quantidade de ramificações de cadeia curta/1.000 átomos de carbono devida a incorporação de comonómero poderá estar inversamente correlacionada com a densidade do polímero, a ramificação de cadeia curta/1.000 átomos de carbono geralmente aumentando com a diminuição da densidade.

Face a esta divulgação do invento, a harmonização entre a dosagem apropriada de agente de ligação cruzada e o polímero a ser modificado constitui uma matéria da experimentação de rotina no âmbito da especialidade do técnico.

Existem muitos tipos de operações de moldagem que podem ser usados para formar artigos ou peças fabricadas úteis a partir de formulações aqui apresentadas, incluindo vários processos de moldagem por injeção (por exemplo, o descrito em Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988

Issue, Volume 65, Number 11, pp. 264-268, "Introduction to Injection Molding" e nas pp. 270-271, "Injection Molding Thermoplastics" e processos de moldagem por sopro (por exemplo, o descrito em Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid October 1988 Issue, Volume 65, Number 11, pp. 217-218, "Extrusion-Blow Molding", perfil de extrusão, calandragem, e pultrusão.

Os polímeros de etileno de reologia modificada, os processos para o seu fabrico, e os produtos intermédios para os produzir, característicos deste invento, são úteis no campo da indústria automóvel, artigos industriais, edificação e construção, electricidade (por exemplo, revestimentos/isolamento para fios e cabos) e produtos para pneus. Alguns dos artigos fabricados incluem tubos flexíveis para veículos automóveis, coberturas de camada única, e isolamentos e revestimentos de fios e de cabos de alta tensão.

As películas e as estruturas de película beneficiam particularmente com este invento e podem ser produzidas usando técnicas convencionais de fabrico por sopro a quente ou por outros processos de orientação biaxial tais como armações de estendadura ou processos de bolha dupla. Processos convencionais de película por sopro a quente são descritos, por exemplo, em The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981, vol. 16, pp. 416-417 e Vol. 18, pp. 191-192. O processo de fabrico de película por orientação biaxial tal como o descrito num processo de "bolha dupla" tal como na patente U.S. 3.456.044 (Pahlke), e os processos descritos na patente U.S. 4.352.849 (Mueller), patente U.S. 4.597.920 (Golike), patente U.S. 4.820.557 (Warren), patente U.S. 4.837.084 (Warren), patente U.S. 4.865.902 (Golike et al.), patente U.S. 4.927.708 (Herran et al.), patente U.S. 4.952.451 (Mueller), patente U.S. 4.963.419 (Lustig et al.), e patente U.S. No. 5.059.481 /Lustig et al.), pode também ser usado para produzir estruturas de película a partir das novas composições aqui descritas. As estruturas

de película podem também ser produzidas tal como é descrito na técnica de armações de estendedura, tal como a utilizada para polipropileno orientado.

Outras técnicas de fabrico em camadas múltiplas para aplicações em embalagens alimentares são descritas em Packaging Foods With Plastics, por Wilmer A. Jenkins and James P. Harrington (1991), pp. 19-27, e em "Coextrusion Basics" por Thomas I. Butler, Film Extrusion Manual: Process. Materials Properties, pp. 31-80 (publicado por a TAPPI Press (1992)).

As películas podem ser películas de uma ou múltiplas camadas. A película fabricada usando este invento também pode ser coextrudida com a(s) outra(s) camada(s) ou ser laminada sobre outra(s) camada(s) numa segunda operação, tal como descrito em Packaging Foods With Plastics, por Wilmer A. Jenkins and James P. Harrington (1991) ou a descrita em "Coextrusion For Barrier Packaging" por W.J. Schrenk and C.R. Finch, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, Junho 15-17 (1981), pp. 211-229. Se uma película de monocamada for produzida por via tubular (ou seja por meio de técnicas de produção de película por sopro) ou por matriz plana (isto é, película vazada) tal como é descrito por K.R. Osborn and W.A. Jenkins em "Plastic Films, Technology and Packaging Applications" (Technomic Publishing Co., Inc., 1992), então a película deverá passar por uma etapa adicional de pós-extrusão de laminação adesiva ou por extrusão com outras camadas de material de embalagem para formar uma estrutura com múltiplas camadas. Se a película for uma coextrusão de duas ou mais camadas (também descrita por Osborn and Jenkins), a película poderá ainda ser laminada dando origem a camadas adicionais de materiais de embalagem, dependendo dos outros requisitos físicos da película final. "Lamination vs. Coextrusion" por D. Dumbleton (Converting Magazine (September 1992), também discute a laminação em função da coextrusão. Películas de uma única camada e submetidas a coextrusão podem

também ser submetidas a outras técnicas de pós extrusão, tais como um processo de orientação biaxial.

O revestimento por extrusão constitui ainda outra técnica para a produção de estruturas de película de múltiplas camadas usando as novas composições aqui descritas. As novas composições compreendem pelo menos uma camada da estrutura da película. De um modo semelhante à película vazada, o revestimento por extrusão constitui uma técnica de matriz plana. Um agente de selagem pode ser revestido por extrusão sobre um substrato quer sob a forma de uma monocamada quer sob a forma de um extrudido coextrudido.

Geralmente para uma estrutura de película de múltiplas camadas, as novas composições aqui descritas compreendem pelo menos uma camada da estrutura total de película com múltiplas camadas. Outras camadas da estrutura de múltiplas camadas incluem mas não se limitam a camadas de barreira, e/ou camadas de ligação, e/ou camadas estruturais. Vários materiais podem ser usados para estas camadas, sendo algumas delas usadas como mais de uma camada na mesma estrutura de película. Alguns destes materiais incluem: folha de alumínio, copolímeros de álcool etileno/vinilo (EVOH), cloreto de polivinilideno (PVDC), tetraftalato de polietileno (PET), polipropileno orientado (OPP), copolímeros de acetato de etileno (EVA), copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), LLDPE, HDPE, LDPE, nylon, polímeros adesivos de enxerto (por exemplo, polietileno enxertado em anidrido maleíco), e papel. Geralmente, as estruturas de película multicamada compreendem de 2 a 7 camadas.

Tais artigos compreendendo o polímero de reologia modificada deste invento podem ser fabricados por processamento no estado fundido do polímero de reologia modificada de acordo com este invento. Esse processo pode

incluir o processamento de peletes ou grânulos de polímero que tenha sido de reologia modificada de acordo com este invento. Num modo de realização preferido, as peletes ou grânulos apresentam-se substancialmente livres de agente de ligação cruzada não reagido quando o agente de ligação cruzada compreende um agente de ligação cruzada activado pelo calor.

Esses artigos podem também ser fabricados por processamento no estado fundido de um intermediário compreendendo um polímero homogéneo que não se encontra substancialmente livre de agente de ligação cruzada não reagido. Esses produtos intermédios são de preferência tratados com um agente de ligação cruzada, mas não são submetidos a subsequente processamento no estado fundido até o polímero ser fundido para produzir um artigo. O agente de ligação cruzada pode ser radiação ou um agente de ligação cruzada activado pelo calor.

Os polímeros de reologia modificada e produtos intermédios usados para o fabrico de polímeros de reologia modificada podem ser usados isoladamente ou em combinação com um ou mais polímeros adicionais numa mistura de polímeros. Quando estão presentes polímeros adicionais, eles poderão ser seleccionados a partir de quaisquer uns dos polímeros homogéneos modificados ou não modificados anteriormente descritos para este invento e/ou quaisquer uns dos polímeros heterogéneos modificados ou não modificados.

Os polietilenos heterogéneos que podem ser combinados com os polímeros de reologia modificada de acordo com este invento situam-se em duas amplas categorias, os preparados com um iniciador radicais livres a uma temperatura elevada e pressão elevada, e os preparados com um catalisador de coordenação a temperatura elevada e pressão relativamente baixa. Os primeiros são geralmente conhecidos como polietilenos de baixa densidade (LDPE) e são

caracterizados por cadeias ramificadas de unidades de monômero polimerizado pendentas da estrutura do polímero. Polímeros LDPE têm geralmente uma densidade que varia entre cerca de 0,910 e 0,935 g/cc. Polímeros e copolímeros de etileno preparados pela utilização de um catalisador de coordenação, tal como um catalisador de Ziegler ou Phillips, são geralmente conhecidos como polímeros lineares devido à ausência substancial de cadeias ramificadas de unidades de monômero polimerizadas pendentas da estrutura. Polietileno de elevada densidade (HDPE), geralmente tendo uma densidade entre cerca de 0,941 e cerca de 0,965 g/cc., é tipicamente um homopolímero de etileno, e contém relativamente poucas cadeias ramificadas em relação aos vários copolímeros de etileno lineares e uma α -olefina. HDPE é bem conhecido, encontrando-se comercialmente disponível em vários graus, e pode ser usado neste invento.

Copolímeros de etileno lineares e pelo menos uma α -olefina com 3 a 12 átomos de carbono, de preferência 4 a 8 átomos de carbono, são também bem conhecidos e encontram-se comercialmente disponíveis. Como é bem sabido nesta técnica, a densidade de um copolímero de etileno/ α -olefina linear é uma função tanto do comprimento da α -olefina como da quantidade desse monômero no copolímero em relação à quantidade de etileno, quanto maior for o comprimento da α -olefina e quanto maior for a quantidade de α -olefina presente, tanto menor será a densidade do copolímero. Polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) é tipicamente um copolímero de etileno e uma α -olefina com 3 a 12 átomos de carbono, de preferência 4 a 8 átomos de carbono (por exemplo, 1-buteno, 1-octeno, etc.), que tem um conteúdo suficiente de α -olefina para reduzir a densidade do copolímero para a de LDPE. Quando o copolímero contém ainda mais α -olefina, a densidade irá descer abaixo de cerca de 0,91 g/cc e estes copolímeros são conhecidos como polietileno de densidade ultra baixa (ULDPE) ou polietileno de muito baixa densidade (VLDPE). As densidades destes polímeros lineares variam geralmente entre cerca de 0,87 e 0,91 g/cc.

Ambos os materiais produzidos pelos catalisadores de radicais livres e pelos catalisadores de coordenação são bem conhecidos nesta técnica, tal como os seus métodos de preparação. Polímeros de etileno lineares heterogêneos estão disponíveis a partir de The Dow Chemical Company como resinas Dowlex™ LLDPE e como Attane™ ULDPE. Polímeros de etileno lineares heterogêneos podem ser preparados por meio da polimerização em solução, pasta ou fase gasosa de etileno e de um ou mais α -olefina comonómeros facultativos na presença de um catalisador Ziegler Natta, por processos tais como os apresentados na patente U.S. 4.076.698 por Anderson et al. De preferência, polímeros de etileno heterogêneos são tipicamente caracterizados como tendo distribuições de peso molecular, M_p/M_n , variando entre 3,5 e 4,1. Discussões relevantes de ambas estas classes de materiais, e seus métodos de preparação são encontrados na patente U.S. 4.950.541 e nas patentes às quais ela diz respeito.

A mistura polimérica deste invento pode ainda incluir materiais reciclados e de sucata e polímeros diluentes (ambos abrangidos pela expressão "materiais diluentes") num grau tal que sejam mantidas as propriedades de rendimento desejadas. Materiais diluentes exemplificativos incluem, por exemplo, elastômeros, borrachas e polietilenos modificados com anidrido (por exemplo, polibutileno e LLDPE e HDPE enxertados com anidrido maleico) assim como com polietilenos de elevada pressão tais como, por exemplo, polietileno de baixa densidade (LDPE). Interpolímeros EAA, interpolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA) e interpolímeros de etileno/metacrilato (EMA), e suas combinações. Nalguns casos, é preferível que a mistura polimérica deste invento contenha menos de 50 por cento em peso, com maior preferência menos de 30 por cento em peso e ainda com maior preferência menos de 10 por cento em peso de material diluente, particularmente quando o material diluente é um copolímero de estireno, mais particularmente quando o material diluente é uma borracha estireno/butadieno e ainda mais particularmente quando o material diluente é um

copolímero de bloco estireno/butadieno/estireno (SBS).

A razão em peso entre polímero de reologia modificada de acordo com este invento e um ou mais polímeros homogêneos não modificados, polímeros heterogêneos, materiais fragmentados reciclados e de sucata, e polímeros diluentes anteriormente descritos pode variar entre 1:99 e 99:1. Num modo de realização, a razão em peso varia entre 10:90 e 90:10. Num outro modo de realização, a razão em peso varia entre 30:70 e 70:30.

Aditivos, tais como antioxidantes (por exemplo, fenólicos impedidos tais como Irganox™ 1010 ou Irganox™ 1076 fornecidos pela Ciba Geigy e fosfatos (por exemplo, Irgafos™ também fornecido pela Ciba Geigy, Sandostab PEPQ™ fornecido pela Sandoz), aditivos ligados (por exemplo, PIB), agentes de pegajosidade, plastificantes, óleos, peróxidos (tais como para aplicações de revestimento de arame e de cabo), pigmentos, corantes e agentes de enchimento podem também ser incluídos nas composições e artigos poliméricos compreendendo um polímero de reologia modificada de acordo com o presente invento. Embora geralmente não requerido, revestimentos e peças moldadas formadas a partir da mistura de polímeros do presente invento podem também conter aditivos para melhorar as características de anti-formação de blocos, de libertação do molde e de coeficiente de fricção incluindo, mas não se limitando a, dióxido de silício não tratado e tratado, talco, carbonato de cálcio, e argila, assim como amidas de ácido gordo primárias, secundárias e substituídas, agentes de libertação, revestimentos de silicone, etc. Ainda outros aditivos, tais como compostos de amónio quaternário isoladamente ou em combinação com copolímeros de ácido etileno-acrílico (EAA) ou outros polímeros funcionais, podem ser adicionados a fim de melhorar as características antistáticas de películas, revestimentos e peças moldadas formadas a partir da mistura de polímeros do invento e permitem a utilização destas misturas de polímeros, por

Alberto Carlos

exemplo, nas embalagens altamente resistentes de artigos electronicamente sensíveis.

Os exemplos que se seguem são ilustrativos de certos modos de realização específicos deste invento.

4. Experimentação

Os polímeros identificados no Quadro 1 são processados no estado fundido e são testados quanto à modificação do índice de fusão e da viscosidade de corte baixa e alta. Além disso, estes polímeros são tratados com peróxido como agente de ligação (e no caso de Amostras 1, 4 e 5 também tratados com energia radiante como agente de ligação cruzada).

Quadro 1

Amostra	Polímero	Percentagem Comonomero	I ₂ (g/10 min)	Densidade (g/cm ³)	I ₁₀ /I ₂	M _p /M _n
1	SLEP	12,5	16,30	0,8828	7,08	2,00
2	SLEP	23,5	14,70	0,8731	7,39	2,04
3	SLEP	22,5	4,90	0,8736	7,38	1,99
4	SLEP	25,0	0,90	0,8694	6,88	1,91
5	SLEP	23,5	0,47	0,8709	7,57	2,00
6	SLEP	12,5	0,80	0,9015	8,60	2,04
7	Exact™ 3028	NM	1,09	0,9026	5,57	NM
8	Tafmer™ A 4085	NM	3,60	0,8800	NM	NM
9*	Attane™ 4403	13,5	0,76	0,9035	9,09	3,88

* Apenas exemplo de comparação; não um exemplo do invento

Exact™ é uma marca de produto fabricado por Exxon Chemical

Tafmer™ é uma marca de produto fabricado por Mitsui Petrochemical

Attane™ é uma marca de produto fabricado pela The Dow Chemical Company

Os SLEPs são todos copolímeros de etileno/1-octeno produzidos usando Dow Insite™ Technology. A resina Exact™ 3028 é uma resina de etileno/buteno ramificado de um modo homogêneo linear (6,6 moles por cento de buteno) e tem uma embalagem antioxidante compreendendo 170 ppm de Irganox 1076™ e 378 ppm de fosfito de trisnonilfenilo, enquanto que Tafmer™ A 4085 é uma resina de copolímero de etileno ramificado de um modo homogêneo linear. O Attane™ 4403 é um copolímero de etileno-1-octeno linear ramificado de um modo homogêneo com densidade ultra baixa que tem não somente uma embalagem antioxidante compreendendo 200 ppm de Irganox™, mas são-lhe também adicionados 2.000 ppm de PEPQ. Todas as resinas SLEP têm uma embalagem antioxidante compreendendo 500 ppm de Irganox 1076™ e 800 ppm de PEPQ.

Exemplo 1: Exemplos Processados no Estado Fundido

Amostras 2-4, 6 e 9* são medidas quanto ao índice de fusão e à viscosidade a uma velocidade de corte baixa e alta, sendo depois reextrudidas numa extrusora de fuso duplo Werner and Pfleiderer ZSK-53. Após extrusão, as amostras são de novo testadas quanto ao índice de fusão e à viscosidade a velocidades de corte baixa e alta. A viscosidade é determinada usando um espectrómetro mecânico dinâmico, o Rheometrics RMS-800 equipado com placas paralelas de 25 mm de diâmetro no modo de corte oscilatório. Curvas de frequência são realizadas em relação à gama de corte de 0,1 a 100 radianos/segundo com uma deformação de 15 por cento a 190°C numa atmosfera de azoto. Dados de velocidade de corte elevado são medidos num reómetro de extrusão por gás (GER) com pressão constante na gama de velocidade de corte de cerca de 10-1.000 seg^{-1} . O GER é igual ao anteriormente descrita. Os resultados são apresentados mais abaixo no Quadro 2:

Quadro 2

Amostra	Processada no Estado Fundido	I ₂ Final (g/10 min)	Viscosidade a 0,1 rad/seg (poise (Pa·seg))	Viscosidade a 100 rad/seg (poise (Pa·seg))
2	não	14,4	5740 (574)	3440 (344)
2	sim	14,0	5860 (586)	3510 (351)
4	não	0,90	96900 (9690)	18800 (1880)
4	sim	0,95	92300 (9230)	18100 (1810)
6	não	0,80	132000 (13200)	17300 (1730)
6	sim	0,89	122000 (12200)	15820 (1582)
9*	não	0,76	105000 (10500)	17400 (1740)
9*	sim	0,55		17300 (1730)

* Apenas exemplo de comparação; não um exemplo do invento

Tal como os dados no Quadro 2 indicam, as resinas SLEP ramificadas de um modo homogéneo, após processamento no estado fundido, têm viscosidade mais baixa ou equivalente com corte baixo (0,1 rad/sec) após reextrusão em comparação com o polímero virgem, enquanto que o polietileno com ramificação heterogénea apresenta viscosidade mais elevada a velocidade de corte mais baixa, indicando que o polietileno ramificado de um modo heterogéneo apresenta uma estrutura significativamente modificada durante a reextrusão dando origem a uma processabilidade mais difícil com corte baixo. Estes efeitos são particularmente acentuados ao comparar amostras 6 e 9* (tendo um índice de fusão e uma densidade semelhantes aos dos polímeros virgem ("processados sem ser no estado fundido")).

Exemplos 1-3: Modificação por Radiação

Exemplo 1: Efeito de uma irradiação γ sobre as propriedades da Amostra 1

O Quadro 3 apresenta dados sobre as propriedades da Amostra 1 antes e após irradiação usando partículas γ .

Quadro 3

Propriedade Física	Amostra 1	Amostra 1a	Amostra 1b	Amostra 1c
Mrads	0	3	6	10,5
I_2 (g/10 min)	16,3	9,19	2,48	0,35
I_{10}/I_2	7,08	9,01	11,34	17,37
Densidade (g/cc)	0,8828	0,8821	0,8814	0,8820
M_n	54300	62900	92000	117600
M_w	27300	28100	29900	27900
M_w/M_n	1,989	2,238	3,076	4,215
η (0,1 Hz) Poise (Pa·seg)	6030 (603)	11800 (1180)	57500 (5750)	165000 (16500)
η (100 Hz) Poise (Pa·seg)	3460 (346)	3670 (367)	5340 (534)	6470 (647)
Razão de $\log \eta$	0,07	0,14	0,28	0,37
$\Delta \log \eta$ (0,1 Hz)	NA	0,29	0,98	1,44
$\Delta \log \eta$ (100 Hz)	NA	0,03	0,19	0,27
DRI	0,20	0,69	7,73	43,4
MS^{150} (cN)	0,75	2,40	14,00	NM
Melhoria MS (cN)	NA	0,35	5,77	NM
Dureza (Shore A)	81,4	79,4	80,2	81,0
Rotura à Tracção (psi (MPa))	1000 6,9	1112 (7,7)	1238 (8,8)	1179 (8,1)
Deformação na Rotura (por cento)	1164	1147	1117	1099

$$\text{Razão de } \log \eta = (\log \eta_{0,1} - \log \eta_{100}) / \log \eta_{100}$$

$$\Delta \log \eta(0,1 \text{ Hz}) = \log \eta_{0,1}^m - \log \eta_{0,1}^v$$

$$\Delta \log \eta(100 \text{ Hz}) = \log \eta_{100}^m - \log \eta_{100}^v$$

$$\text{Melhoria MS} = MS^{150c} - 72,079 (\log M_p)^2 + 66628 (\log M_p) - 1539,5$$

"NA" significa "não aplicável"

Exemplo 2: Efeito de uma irradiação com feixe de electrões sobre a viscosidade a velocidade de corte baixa e alta da Amostra 4

O Quadro 4 descreve a modificação do índice de fusão e a modificação da viscosidade de corte baixa e alta da Amostra 4 antes e após uma irradiação com um feixe de electrões (com dosagens 0 e 2,5 Mrad). As amostras são sob a forma de peletes esféricas de polímero sólido com um diâmetro

nominal de 1/8 de polegada (0,3 cm) que foram movidas através do feixe de electrões em carros com 60 polegadas (150 cm) por 50 polegadas (1.130 cm). Os carros foram carregados com 25 libras (11 kg) de peletes por cada experiência. A potência do feixe de electrões foi fixada em 34 miliamperes, 4,5 MeV e 86 por cento de varrimento.

Quadro 4

Propriedade Física	Amostra 4	Amostra 4a
Mrads	0,0	2,50
η (0,1 Hz) Poise (Pa·seg)	96850 (9685)	942000 (94200)
η (100 Hz) Poise (Pa·seg)	18820 (1882)	16740 (1674)
Razão de $\log \eta$	0,17	0,41
$\Delta \log \eta(0,1 \text{ Hz})$	NA	1,0
$\Delta \log \eta(100 \text{ Hz})$	NA	-0,04

$$\text{Razão de } \log \eta = (\log \eta_{0,1} - \log \eta_{100}) / \log \eta_{100}$$

$$\Delta \log \eta(0,1 \text{ Hz}) = \log \eta_{0,1}^m - \log \eta_{0,1}^v$$

$$\Delta \log \eta(100 \text{ Hz}) = \log \eta_{100}^m - \log \eta_{100}^v$$

"NA" significa "não aplicável"

Exemplo 3

O Quadro 5 descreve a modificação do índice de fusão e a modificação da viscosidade de corte elevado antes e após irradiação com feixe de electrões (dosagens a 0,75 e 1,0 Mrad) da Amostra 5. Tal como no Exemplo 2 as amostras apresentavam-se sob a forma de peletes esféricas polímero sólido com um diâmetro nominal de 1/8 de polegada (0,3 cm) que foram movidas através do feixe de electrões em carros de 60 polegadas (150 cm) por 50 polegadas (130 cm) a 25 libras (11 kg) de peletes por experiência. A potência do feixe de electrões e o varrimento foram os mesmos que no Exemplo 2.

Foi realizada uma dosagem de 0,75 Mrad movendo o carro através do feixe a 49 pés por minutos (FPM) (15 metros por minuto), sendo realizada uma dosagem de 0,1 Mrad movendo o carro através do mesmo feixe a uma taxa de 46 FPM (14 metros por minuto).

Quadro 5

Propriedade Física	Amostra 5	Amostra 5a	Amostra 5b
Mrads	0,00	0,75	1,00
η (0,1 Hz) Poise (Pa·seg)	187,200 (18720)	376,800 (37680)	507,700 (50770)
η (100 Hz) Poise (Pa·seg)	24,540 (2454)	22,360 (2336)	23,400 (2340)
Razão de log η	0,20	0,28	0,31
$\Delta \text{Log } \eta$ (0,1 Hz)	NA	0,30	0,43
$\Delta \text{Log } \eta$ (100 Hz)	NA	-0,04	-0,02

$$\text{Razão de log } \eta = (\log \eta_{0,1} - \log \eta_{100}) / \log \eta_{100}$$

$$\Delta \log \eta (0,1 \text{ Hz}) = \log \eta_{0,1}^m - \log \eta_{0,1}^v$$

$$\Delta \log \eta (100 \text{ Hz}) = \log \eta_{100}^m - \log \eta_{100}^v$$

$$\text{Melhoria MS} = \text{MS}^{150c} - 72,079 (\log M_p)^2 + 66628 (\log M_p) - 1539,5$$

"NA" significa "não aplicável"

Exemplos 4-15: Modificação por Peróxido

A modificação por peróxido é realizada usando uma extrusora de fuso duplo Werner and Pfleiderer ZSK-53 que é uma extrusora com engrenamento completo com co-rotação que utiliza elementos de fuso com três lobos e que é capaz de velocidades de fuso até 450 rotações por minuto (rpm). A extrusora tem uma secção de alimentação com 4,0 diâmetros (212 mm) e quatro secções adicionais de cilindro com um comprimento de 7,5 diâmetros (400 mm) cada. A extrusora ZSK-53 é equipado com uma válvula de desvio, bomba de

carretos, permutador de crivos e peletizador subaquático. A produção máxima para este sistema é de 300 libras/hora (140 kg/hora). A taxa de produção para as amostras aqui descritas é de 100 libras/hora (45 kg/hora).

Os Exemplos 4-15 são modificados por peróxido usando a extrusora de fuso duplo ZSK-53. Para os Exemplos 4-14, o peróxido é Lupersol 130 e para o Exemplo 15, o peróxido é Lupersol 575. Uma solução do peróxido seleccionado é misturada com metil etil cetona (fornecida pela Southwest Solvents and Chemicals) com várias razões em peso, a fim de permitir um caudal alvo de 4 libras/hora (1,8 kg/hora) para todas as amostras e é fornecida à extrusora com uma bomba doseadora de diafragma (Pulsa Feeder model no. 7120-S-E). Esta bomba tem uma capacidade máxima de 25 libras/hora (11 kg/hora) a com uma contrapressão de 1.500 psig (10,3 MPa). A solução é fornecida a partir de tanques de alimentação em aço inoxidável com 1,5 galões (5,7 litros), sendo cada um deles cheio com 5-10 psig (0,03-0,07 MPa) de azoto. A solução é bombeada a partir dos tanques de alimentação através de um aparelho para medir o fluxo de micromovimento calibrado a 0-15 libras/hora (0-6,8 kg/hora). A solução é fornecida à extrusora através de um injector de aço inoxidável fornecido pela Werner and Pfleiderer, que é capaz de proporcionar pressões de base ajustáveis de 0-3000 psi (0 a 2,1 MPa). A pressão de operação é de 1.200 psi (4,1 a 8,3 MPa). Solvente e subprodutos de peróxido são removidos por um sistema de desvolatização consistindo em dois recipientes de aço inoxidável que deverão ser retirados arrefecidos por cloreto de metileno a uma temperatura de -40°C a -50°C. A bomba de vácuo usada consiste numa bomba rotativa de vácuo elevado Beach Russ que utiliza um sistema de óleo de atravessamento apenas uma vez para criar a selagem. O sistema de vácuo é capaz de atingir um vácuo absoluto de 16 a 29 polegadas de mercúrio (0,054 a 0,098 MPa).

Exemplo 4. Efeito da Adição de Peróxido sobre as Propriedades da Amostra 2

O Quadro 6 apresenta dados sobre as propriedades da Amostra 2 antes e após tratamento com peróxido.

Quadro 6

Propriedade Física	Amostra 2*	Amostra 2A	Amostra 2B	Amostra 2C	Amostra 2D
Percentagem em peso de Lupersol™ 130	0,000	0,099	0,302	0,573	1,030
Eqs. ROOR/1.000°C	0,000	0,097	0,296	0,561	1,010
I ₂ (g/10 min)	15,91	12,58	8,01	3,18	0,57
I ₂ /I ₂	7,39	7,79	9,15	11,77	12,96
Densidade (g/cc)	0,8733	0,8732	0,8729	0,8730	0,8731
Mp	59700	62900	71400	93100	131600
Mn	29200	30600	29400	30900	30400
Mp/Mn	2,04	2,06	2,43	3,01	4,33
η(0,1 Hz) Poise (Pa·seg)	5740 (574)	7410 (741)	14600 (1460)	52770 (5277)	154000 (15400)
η (100 Hz) Poise (Pa·seg)	3440 (344)	3640 (364)	4090 (409)	5114 (511)	6430 (643)
Razão de log η	0,063	0,087	0,153	0,273	0,362
ΔLog η (0,1 Hz)	NA	0,11	0,40	0,96	1,43
ΔLog η (100 Hz)	NA	0,02	0,07	0,17	0,27
DRI	0,19	0,29	0,85	7,10	38,24
Tensão no estado fundido (g)	NM	0,12	2,75	3,66	NA
MS ^{150C} (cN)	0,81	NM	3,79	16,45	66,75
Melhoria MS (cN)	NA	NM	0,15	8,00	49,15
Dureza (Tipo D)	22	22	22	22	22
Rotura à Tracção (psi (MPa))	763,9 (5,3)	739,7 (5,1)	839,2 (5,8)	924,4 (6,4)	915,5 (6,3)
Deformação na Rotura (por cento)	1118	1177	1241	1203	1039

* Amostra 2 não foi submetida a reextrusão

"NM" significa "não medido"

"NA" significa "não aplicável"

Razão de log η = (log η_{0,1} - log η₁₀₀)/log η₁₀₀

$$\Delta \log \eta(0,1 \text{ Hz}) = \log \eta_{0,1}^m - \log \eta_{0,1}^v$$

$$\Delta \log \eta(100 \text{ Hz}) = \log \eta_{100}^m - \log \eta_{100}^v$$

$$\text{Melhoria MS} = \text{MS}^{150c} - 72,079 (\log M_p)^2 + 66628 (\log M_p) - 1539,5$$

Exemplo 5: Efeito da adição de peróxido sobre a viscosidade com velocidade de corte baixa e alta da Amostra 4

O Quadro 7 descreve o índice de fusão e a modificação da viscosidade com velocidade de corte baixa e alta antes e após tratamento da Amostra 4 com peróxido:

Quadro 7

Propriedade Física	Amostra 4	Amostra 4B	Amostra 4C	Amostra 4C
percentagem em peso Lupersol™ 130	0,00	0,30	0,60	1,0
Eqs ROOR/1.000°C	0,00	0,29	0,69	0,98
I ₂ final(g/10 min)	0,90	0,13	0,03	NM
η (0,1 Hz) Poise (Pa·seg)	96900 (9690)	518000 (51800)	850000 (85000)	1480000 (148000)
η (100 Hz) Poise (Pa·seg)	18800 (1880)	17600 (1760)	16320 (1632)	14700 (1470)
Razão de log η	0,17	0,35	0,41	0,48
ΔLog η (0,1 Hz)	NA	0,72	0,94	1,18
ΔLog η (100 Hz)	NA	-0,03	-0,06	-0,11

NM = Não Medido

NA - Não Aplicável

$$\text{Razão de log } \eta = (\log \eta_{0,1} - \log \eta_{100}) / \log \eta_{100}$$

$$\Delta \log \eta(0,1 \text{ Hz}) = \log \eta_{0,1}^m - \log \eta_{0,1}^v$$

$$\Delta \log \eta(100 \text{ Hz}) = \log \eta_{100}^m - \log \eta_{100}^v$$

Exemplo 6: Efeito da adição de peróxido sobre a viscosidade com velocidade de

corte baixa e alta da Amostra 5

O Quadro 8 descreve a modificação do índice de fusão e a modificação da viscosidade antes e após tratamento da Amostra 5 com peróxido:

Quadro 8

Propriedade Física	Amostra 5	Amostra 5A	Amostra 5B	Amostra 5C	Amostra 5D	Amostra 5E
Porcentagem em peso Lupersol™ 130	0,00	0,10	0,30	0,60	1,00	1,50
Eqs ROOR/1.000°C	0,00	0,10	0,29	0,59	0,98	1,47
I ₂ Final (g/10 min)	0,47	0,39	0,13	0,03	NM	NM
η(0,1 Hz) Poise (Pa·seg)	187000 (18700)	302000 (30200)	608000 (60800)	1000000 (100000)	1650000 (165000)	2060000 (206000)
η(100 Hz) Poise (Pa·seg)	24500 (2450)	21400 (2140)	19800 (1980)	17520 (1752)	14400 (1440)	13000 (1300)
Razão de log η	0,19	0,26	0,35	0,41	0,50	0,53
ΔLog η (0,1 Hz)	NA	0,24	0,51	0,73	0,95	1,04
ΔLog η (100 Hz)	NA	-0,01	-0,09	-0,15	-0,23	-0,28

NM = Não Medido

NA = Não Aplicável

Razão de log η = (log η_{0,1} - log η₁₀₀)/log η₁₀₀

Δ log η(0,1 Hz) = log η_{0,1}^m - log η_{0,1}^v

Δ log η(100 Hz) = log η₁₀₀^m - log η₁₀₀^v

Exemplo 7: Efeito da adição de peróxido sobre a viscosidade com velocidade de corte baixa e alta das Amostras 4 e 6

O Quadro 9 descreve a modificação do índice de fusão e modificação da viscosidade com velocidade de corte baixa e alta antes e após tratamento das Amostras 4 e 6 com peróxido (tendo um índice de fusão

semelhante mas de densidade diferente):

Quadro 9

Propriedade Física	Amostra 4	Amostra 4A	Amostra 6	Amostra 6A
Percentagem em peso Lupersol™ 130	0,00	0,10	0,00	0,10
Eqs ROOR/1.000°C	0,00	0,10	0,00	0,10
I ₂ Final (g/10 min)	0,90	0,80	0,80	0,40
Densidade (g/cm ³)	0,8694	NM	0,9015	NM
η (0,1 Hz) Poise (Pa·seg)	96900 (9690)	138000 (13800)	132000 (13200)	285000 (28500)
η (100 Hz) Poise (Pa·seg)	18.800 (1880)	15.900 (1590)	17.300 (1730)	17.300 (1730)
Razão de log η	0,17	0,22	0,21	0,28
ΔLog η (0,1 Hz)	NA	0,18	NA	0,36
ΔLog η (100 Hz)	NA	-0,06	NA	0,05

NM = Não Medido

NA = Não Aplicável

Razão de log η = (log η_{0,1} - log η₁₀₀)/log η₁₀₀

Δ log η (0,1 Hz) = log η_{0,1}^m - log η_{0,1}^v

Δ log η (100 Hz) = log η₁₀₀^m - log η₁₀₀^v

Exemplo 8: Efeito da adição de peróxido sobre a taxa de viscosidade com velocidade de corte baixa e alta das Amostras 6 e 9*

O Quadro 10 descreve a modificação do índice de fusão e a modificação da viscosidade com velocidade de corte baixa e alta antes e após tratamento das Amostras 6 e 9* com peróxido (comparando a performance de um LLDPE ramificado de um modo heterogêneo com um SLEP tendo mais ou menos o mesmo índice de fusão e a mesma densidade):

Quadro 10

Propriedade Física	Amostra 6	Amostra 6A	Amostra 9*	Amostra 9*
Percentagem em peso Lupersol™ 130	0,00	0,10	0,00	0,10
Eqs ROOR/1.000°C	0,00	0,10	0,00	0,10
I ₂ final (g/10 min)	0,80	0,43	0,76	0,03
Densidade (g/cm ³)	0,9015	NM	0,9035	NM
η (0,1 Hz) Poise (Pa·seg)	132000 (13200)	285000 (28500)	134000 (13400)	1060000 (106000)
η (100 Hz) Poise (Pa·seg)	17300 (1730)	17800 (1780)	17400 (1740)	20300 (2030)
Razão de log η	0,21	0,28	0,25	0,40
ΔLog η (0,1 Hz)	NA	0,36	NA	0,73
ΔLog η (100 Hz)	NA	0,05	NA	0,07

NM = Não Medido

NA = Não Aplicável

Razão de log η = (log η_{0,1} - log η₁₀₀)/log η₁₀₀

Δ log η(0,1 Hz) = log η_{0,1}^m - log η_{0,1}^v

Δ log η(100 Hz) = log η₁₀₀^m - log η₁₀₀^v

Exemplo 9: Efeito da adição de peróxido sobre a viscosidade com velocidade de corte baixa e alta antes e após tratamento com peróxido das Amostras 7 e 8

Quadro 11

Propriedade Física	Amostra 7	Amostra 7A	Amostra 8	Amostra 8A
Percentagem em peso Lupersol™ 130	0,00	0,20	0,00	0,20
Eqs ROOR/1.000°C	0,00	0,19	0,00	0,19
η (0,1 Hz) Poise (Pa·seg)	74900 (7490)	4727000 (472700)	20530 (2053)	38080 (3808)
η (100 Hz) Poise (Pa·seg)	27800 (2780)	35000 (3500)	12220 (1222)	16700 (1670)
Razão de log η	0,10	0,47	0,06	0,08
ΔLog η (0,1 Hz)	NA	1,80	NA	0,27
ΔLog η (100 Hz)	NA	0,10	NA	0,13

NM = Não Medido

NA = Não Aplicável

Razão de log η = (log η_{0,1} - log η₁₀₀)/log η₁₀₀

Δ log η(0,1 Hz) = log η_{0,1}^m - log η_{0,1}^v

Δ log η(100 Hz) = log η₁₀₀^m - log η₁₀₀^v

Arthur C. Silva

Exemplo 10: Dados de Binário da Amostra 8 após tratamento de peróxido com iniciação da temperatura baixa

O Quadro 12 descreve a resposta de binário a 120°C num equipamento da série Haake Rheocord 9000 antes e após tratamento da Amostra 8 com peróxido:

Quadro 12

Percentagem Lupersol TM 575 (percentagem em peso)	rpm Haake	Haake Inicial	Binário aos 5 minutos
0**	NM	NM	NM
0,16	10	1525	1600
4	20	2170	2270

** Produto Processado no Estado Fundido

NM = Não Medido

Exemplo 11: Pressão de matriz da Amostra 3 após tratamento com peróxido

O Quadro 13 descreve a modificação da pressão de matriz antes e após tratamento da Amostra 3 com peróxido:

Quadro 13

Propriedade Física	Amostra 3	Amostra 3A	Amostra 3B	Amostra 3C
Percentagem em peso de Lupersol TM 130	0,00	0,10	0,30	0,60
Eqs ROR/1.000°C	0,00	0,10	0,29	0,59
I ₂ Final (g/10 min)	4,90	3,50	1,56	0,49
Pressão de matriz (psi (MPa))	1300 (9,0)	1350 (9,3)	1400 (9,7)	1450 (10,0)
Temp. fusão na Matriz (°C)	128	128	133	133

Arthur Carlos

Exemplo 12: Pressão de matriz da Amostra 4 após tratamento com peróxido

O Quadro 14 descreve a modificação da pressão de matriz antes e após tratamento da Amostra 4 com peróxido:

Quadro 14

Propriedade Física	Amostra 4	Amostra 4A	Amostra 4B
Percentagem em peso Lupersol™130	0,00	0,10	0,30
Eqs ROOR/1.000°C	0,00	0,10	0,29
I ₂ final (g/10 min)	0,90	0,84	0,13
Pressão Matriz (psi (MPa))	1700 (11,7)	1700 (11,7)	1750 (12,1)
Temp. Fusão na Matriz (°C)	159	159	160

Exemplo 13: Comparação da pressão de moldagem de Amostras 6 e 9* após tratamento com peróxido

O Quadro 15 descreve a modificação da pressão de moldagem antes e após tratamento com peróxido das Amostras 6 e 9* (comparando a performance de um LLDPE ramificado de um modo heterogéneo com um SLEP tendo mais ou menos o mesmo índice de fusão de partida e a mesma densidade):

Quadro 15

Propriedade Física	Amostra 6	Amostra 6A	Amostra 9*	Amostra 9*A
Percentagem em peso Lupersol™ 130	0,00	0,10	0,00	0,10
Eqs ROOR/1.000°C	0,00	0,10	0,00	0,10
I ₂ Final (g/10 min)	0,80	0,43	0,76	0,03
Pressão Matriz (psi (MPa))	1400 (9,7)	1500 (10,3)	1600 (11,0)	1850 (12,8)
Temp. Fusão na Matriz (°C)	212	212	174	174

Revised 1-1

Estes dados indicam que quando 0,1 por cento em peso de agente de ligação cruzada é adicionado à Amostra 6 de acordo com este invento, existe apenas um aumento na pressão de moldagem de 100 psi (0,7 MPa), enquanto que a mesma quantidade de agente de ligação cruzada peróxido adicionada à Amostra 9* (Attane™, um polímero de etileno heterogéneo) dá origem a um aumento de 250 psi (1,7 MPa) na pressão de moldagem. Este aumento da pressão de moldagem geralmente constitui uma indicação de uma maior viscosidade com velocidade de corte alta, visto que a extrusão de polímero constitui um fenómeno com corte elevado.

Exemplo 14: Determinação da percentagem de gel para a Amostra 5 a um nível de 1,5 por cento de peróxido

A percentagem de gel é determinada para a Amostra 5 após modificação usando peróxido a 1,5 por cento (tal como é descrito no Exemplo 6). A percentagem de gel é determinada usando o Procedimento A da ASTM D 2765, cuja divulgação é aqui incorporada como referência. Esta amostra apresentava o índice de fusão de partida mais baixo e como tal, após reacção com a percentagem mais elevada de peróxido, seria de esperar que tivesse a percentagem mais elevada de gel (isto é, a fracção com peso molecular mais elevado que se converteu em gel). De um modo surpreendente, a Amostra 5, após modificação com 1,5 por cento de peróxido, ainda tem menos de 0,5 por cento de gel (que é o limite de teste mais baixo para este método). Consequentemente, todos os outros exemplos do invento que são modificados por peróxido (ou irradiação) apresentam menos de 0,5 por cento de gel, visto que todos os outros exemplos usaram menos peróxido e/ou apresentavam índices de fusão mais elevados (ou seja, peso molecular mais baixo, significando que provavelmente deverá haver uma menor formação de gel, sendo todos os outros parâmetros relativamente os mesmos).

Exemplo 15: Comparação do Efeito de Radiação e Modificação com Peróxido sobre o Perfil de Extrusão

O Quadro 16 apresenta dados obtidos sobre o perfil de extrusão de juntas de vedação da parede de um refrigerador usando Amostra 1 modificada por bombardeamento com partículas γ , bombardeamento com partículas β (ou seja, feixe de electrões), e peróxido. Em cada caso, a Amostra 1 foi modificada para reduzir o seu índice de fusão até 10. Para bombardeamento com partículas γ a Amostra 1 foi exposta a uma dose de 2 Mrad de uma radiação γ a partir de uma fonte ^{60}Co , para bombardeamento com partículas β da Amostra 1 foi exposta a uma dose de 2 Mrad de radiação β sob a forma de um feixe de electrões e para modificação por peróxido Lupersol 130 foi processado no estado fundido com a Amostra 1 tal como foi anteriormente descrito para os Exemplos 2-12 numa quantidade suficiente para reduzir o índice de fusão das Amostras 1 a 10.

Quadro 16

Agente ligação cruzada	MI	Densidade (g/cc)	Tempo fusão (°F(°C))	Produção (lb/hr/(kg/hr))	Velocidade linear (pés/min (m/min))	Velocidade de corte (s ⁻¹)	Qualidade Superfície	Suficiente Resistência no Estado Fundido
γ	10	0,88	290 (143)	90,0 (40,5)	51,9 (15,8)	6226	Aceitável	Sim
γ	10	0,88	250 (121)	92,6 (41,7)	54,0 (16,5)	6485	Ligeiro MF*	Sim
β	10	0,88	290 (143)	88,2 (39,8)	50,8 (15,5)	6101	Aceitável	Sim
β	10	0,88	250 (121)	86,6 (39,0)	49,9 (15,2)	5994	Aceitável	Sim
ROOR	10	0,88	295 (146)	87,7 (39,5)	50,6 (15,4)	6068	Aceitável	Sim
ROOR	10	0,88	260 (127)	97,2 (43,7)	56,0 (17,1)	6724	Aceitável	Sim

* Ligeira fractura no estado fundido (MF) em linhas de matriz.

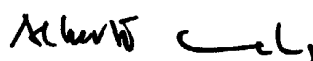
** Resistência no estado fundido suficiente significa que a resistência no estado fundido foi suficiente para manter a forma do perfil de extrusão depois do polímero sair da matriz da extrusora.

Estes dados revelam que um fornecimento semelhante é conseguido para uma determinada velocidade de corte, qualidade de superfície e resistência no estado fundido quando se usam diferentes agentes de ligação cruzada para modificar a reologia da Amostra 1. Não foi possível fazer a extrusão de um perfil usando a Amostra 1 não modificada, visto ter pouca resistência no estado fundido para manter um perfil. A combinação da elevada velocidade de corte, da qualidade da superfície e da velocidade linear com uma suficiente resistência no estado fundido é particularmente surpreendente para um polímero livre de auxiliares de processamento externo tal como neste caso.

Os dados do Quadro 6 ilustram que as vantagens deste invento são proporcionadas a diferentes temperaturas de fusão. Isto indica uma ampla janela de parâmetros de processamento, permitindo mais flexibilidade nas condições de extrusão.

Apesar do invento ter sido descrito com considerável pormenor nos modos de realização específicos aqui anteriormente apresentados, deverá compreender-se que estes modos de realização têm apenas fins ilustrativos.

Lisboa, 21 de Dezembro de 2001



ALBERTO CANELAS
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Um processo para melhorar a processabilidade de um polímero de etileno termoplástico compreendendo o tratamento de pelo menos um polímero de etileno termoplástico tendo uma distribuição de peso molecular inferior a ou igual a 3,0, uma densidade numa gama até 0,94 g/cm³ e um Composition Distribution Branch Index (CDBI) superior a 50 por cento com um agente de ligação cruzada numa quantidade inferior à quantidade que poderia causar uma formação de gel superior ou igual a 0,5% tal como é medido por meio da ASTM D 2765, Procedimento A, em condições de processamento no estado fundido em que o processo satisfaz a condição (1), (2) ou (3) como se segue:

$$(1) \quad \log \eta_{0,1}^m \geq \log \eta_{0,1}^v + x \quad (IV) \text{ e}$$

$$\log \eta_{100}^m \leq \log \eta_{100}^v + y \quad (V)$$

em que $\eta_{0,1}^m$ e η_{100}^m são as viscosidades do polímero modificado em poises medidas a 190°C e velocidades de corte de 0,1 a 100 radianos/segundo, respectivamente, $\eta_{0,1}^v$ e η_{100}^v são as viscosidades do polímero não modificado (isto é, o polímero "virgem") em poise medidas a 190°C e velocidades de corte de 0,1 e 100 radianos/segundo, respectivamente, x é um número tendo um valor de 0,50 e y é um número tendo um valor de 0,10;

$$(2) \quad \log \tau_0^m \geq \log \tau_0^v + 0,1 \quad (VI)$$

em que $\log \tau_0^m$ e $\log \tau_0^v$ são os log dos tempos de relaxação do polímero de reologia modificada e do polímero antes da modificação, respectivamente; ou

$$(3) \quad MS^m \geq MS^v + 0,5 \text{ cN} \quad (VII)$$

em que MS^m e MS^v são resistências no estado fundido em cN a 150°C do polímero de reologia modificada e o mesmo polímero antes da modificação, respectivamente.

2. Um processo para a preparação de um polímero de etileno

tendo uma distribuição do peso molecular inferior a 4,0 e inferior a 0,5% em peso de gel tal como é medido por meio da ASTM D2765, Procedimento A, por ligação cruzada de um polímero de etileno termoplástico tendo menos de 0,30 de insaturação de vinilo/1.000 átomos de carbono, uma densidade variando entre 0,85 e 0,94 g/cm³ e um Composition Distribution Branch Index (CBDI) superior a 50 por cento com um agente de ligação cruzada.

3. O processo de acordo com a reivindicação 2, em que o polímero de etileno submetido a ligação cruzada é um polímero de etileno homogêneo termoplástico linear apresentando um pico de fusão único entre - 30°C e 150° C e uma distribuição do peso molecular inferior a ou igual a 3.

4. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que o polímero de etileno de ligações cruzadas tem um peso molecular médio superior a 30.000 e uma razão de fluxo no estado fundido, I_{20}/I_2 de pelo menos 7,0.

5. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, em que o polímero de etileno submetido a ligação cruzada tem uma densidade que pode ir até 0,92 g/cm³.

6. O processo de acordo com a reivindicação 5, em que o polímero submetido a ligação cruzada tem uma densidade que pode ir até 0,90 g/cm³.

7. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, em que o polímero de etileno submetido a ligação cruzada tem de 0,05 a 1 ramificações de cadeia longa/1.000 átomos de carbono.

8. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que o polímero de etileno submetido a ligação cruzada tem um Composite Distribution Branch Index (CDBI) superior a 70 por cento.

9. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, em que x é igual a 0,7 e y é igual a 0,01, o log dos tempos de relaxação é aumentado numa quantidade variando entre 0,2 e 6,0 unidades e/ou a resistência no estado fundido do polímero é aumentada em 40 por cento.

10. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, que satisfaz a totalidade das três condições especificadas na reivindicação 1.

11. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, em que o agente de ligação cruzada é um agente de ligação cruzada activado pelo calor.

12. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, em que o agente de ligação cruzada é radiação.

13. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, em que pelo menos um polímero de etileno termoplástico é um polímero de etileno substancialmente linear.

14. O processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, compreendendo ainda a mistura de pelo menos um polímero não modificado com o polímero de reologia modificada.

15. O processo de acordo com qualquer uma das reivindica-

ções 1 a 14, compreendendo ainda:

- (a) aquecer o pelo menos um polímero de etileno termoplástico até uma temperatura apropriada para processamento no estado fundido;
- (b) processar no estado fundido o polímero aquecido;
- (c) enformar o polímero processado no estado fundido, de maneira a conferir-lhe uma forma e
- (d) permitir que o polímero moldado arrefeça.

16. Um polímero de etileno tendo menos de 0,5% em peso de gel tal como é medido por meio da ASTM D2765, Procedimento A, um Composition Distribution Branch Index (CDBI) superior a 50 por cento, uma densidade que pode ir até 0,94 g/cm³ e uma distribuição do peso molecular inferior a 4,0, que se pode caracterizar por pelo menos uma das equações que se seguem:

$$Z \leq (\log \eta_{0.1} - \log \eta_{100}) / \log \eta_{100} \quad (I)$$

$$\log \tau_0 = m \cdot \log (\eta_0) - b \quad (II)$$

$$K \leq MS^{150C} - 72,079 \times (\log M_p)^2 + 666,28 \times (\log M_p) - 1539,5 \quad (III)$$

em que η_0 é a viscosidade com velocidade de corte zero do polímero, $\eta_{0.1}$ é a viscosidade do polímero medida a 190°C e uma velocidade de corte de 0,1 radiano/segundo, η_{100} é a viscosidade do polímero com uma velocidade de corte de 100 radianos/segundo, τ_0 é o tempo de relaxação do polímero, Z é um número tendo um valor de 0,30, m é um número tendo um valor superior a ou igual a 1,070, b é um número tendo um valor inferior a ou igual a 5,950, K , é um número igual a 0,50, MS^{150C} é a resistência no estado fundido do polímero em cN medida a 150°C e M_p é o peso molecular médio do polímero e pode ser obtido pelo processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15.

17. O polímero de acordo com a reivindicação 16 tendo um

valor Z igual a 0,34, um valor m superior a ou igual a 1,080, um valor b inferior a ou igual a 5,900 e/ou um valor K de 2,00 cN.

18. O polímero de acordo com a reivindicação 16, tendo um valor Z igual a 0,40, um valor m superior a ou igual a 1,090, um valor b inferior a ou igual a 5,800 e/ou um valor K de 4,00 cN.

19. O polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 18, satisfazendo pelo menos duas das equações (I), (II) e (III).

20. O polímero de acordo com a reivindicação 19, satisfazendo todas as três equações (I), (II) e (III).

21. O polímero de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 20, tendo uma densidade que pode ir até 0,90 g/cm³.

22. Um intermediário para o fabrico de artigos moldados compreendendo pelo menos um polímero de etileno termoplástico tendo uma densidade que pode ir até 0,94 g/cm³ e um CBDI superior a 50 por cento tratado com um agente de ligação cruzada numa quantidade menos do que suficiente para causar a formação de 0,5% em peso ou mais de gel em condições de processamento no estado fundido e ainda suficiente para satisfazer a condição:

$$(1) \quad \log \eta_{0,1}^m \geq \log \eta_{0,1}^v + x \quad (IV) \text{ e}$$

$$\log \eta_{100}^m \leq \log \eta_{100}^v + y \quad (V)$$

em que $\eta_{0,1}^m$ e η_{100}^m são as viscosidades do polímero modificado em poises medidos a 190°C e velocidades de corte de 0,1 e 100 radianos/segundo, respectivamente, $\eta_{0,1}^v$ e η_{100}^v são as viscosidades do polímero não modificado (isto é, o polímero "virgem") em poises medidas a 190°C e velocidades de corte de 0,1 e 100 radianos/segundo, respectivamente, x é um número tendo um valor

de 0,50 e y é um número tendo um valor de 0,10;

$$(2) \quad \log \tau_0^m \geq \log \tau_0^v + 0,1 \quad (VI)$$

em que $\log \tau_0^m$ e $\log \tau_0^v$ são os log dos tempos de relaxação do polímero de reologia modificada e do polímero antes de modificação, respectivamente; ou

$$(3) \quad MS^m \geq MS^v + 0,5 \text{ cN} \quad (VII)$$

em que MS^m e MS^v são resistências no estado fundido em cN a 150°C do polímero de reologia modificada e do mesmo polímero antes de modificação, respectivamente, depois do intermediário ser processado em condições de processamento no estado fundido.

23. O intermediário da reivindicação 22, em que o intermediário compreende pelo menos um polímero de etileno termoplástico sob a forma de peletes que foram pulverizadas, revestidas ou misturadas com um agente de ligação cruzada activado pelo calor.

24. O intermediário da reivindicação 23, em que o agente de ligação cruzada activado pelo calor está presente numa quantidade variando entre 0,30 e 1,50 equivalentes do componente que dá origem a radical livre do agente de ligação cruzada/1.000 átomos de carbono.

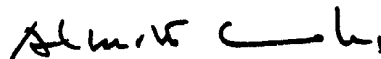
25. O intermediário de qualquer uma das reivindicações 22 a 24, em que pelo menos um polímero termoplástico tem uma densidade que pode ir até 0,90 g/cm³.

26. Um processo para utilização de um intermediário para fabricar um polímero de reologia modificada que compreende:

- (a) aquecer pelo menos um intermediário de qualquer uma das reivindicações 22 a 25 a uma temperatura apropriada para processamento no estado fundido;

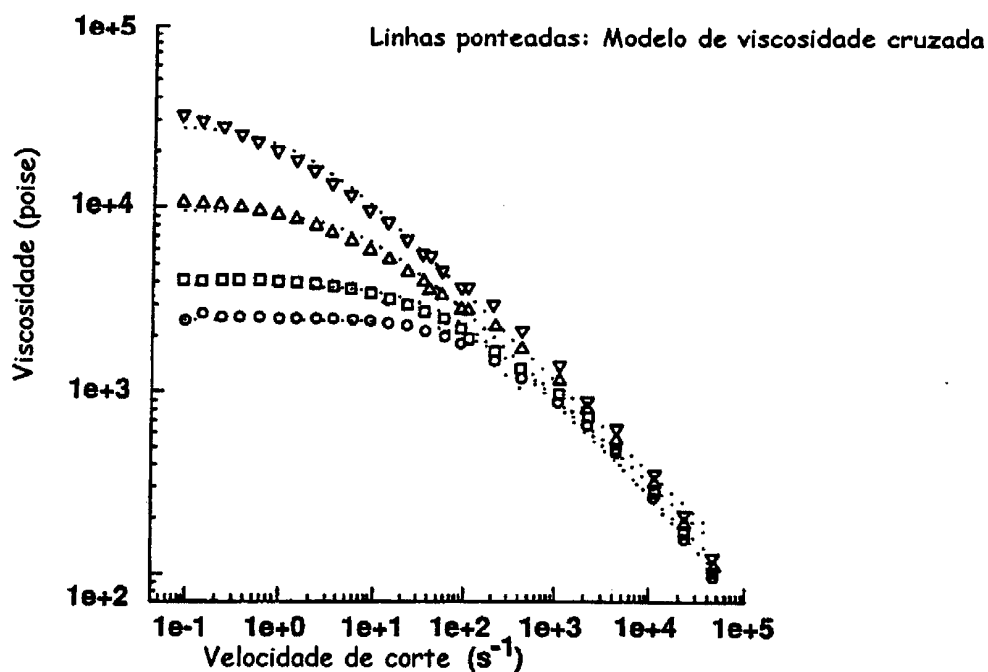
- (b) processar no estado fundido o polímero aquecido da etapa (a);
- (c) enformar o polímero processado no estado fundido da etapa (b), de maneira a conferir-lhe uma forma; e
- (d) permitir que o polímero enformado da etapa (c) arrefeça.

Lisboa, 21 de Dezembro de 2001



ALBERTO CANELAS
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA

FIG.1



▽ SM8400: 9MRad, $4.7 \times 10^{19.2} \text{ g/cc}$

△ SM8400: 5MRad, $13.3 \times 10^{13.5} \text{ g/cc}$

□ SM8400: 2MRad, $25.4 \times 10^{8.1} \text{ g/cc}$

○ SM8400 Controlo: $32.2 \times 10^{2.7} \text{ g/cc}$

$$\eta = \eta_0 (1 + (\tau_0 \gamma)^a)^{-1}$$

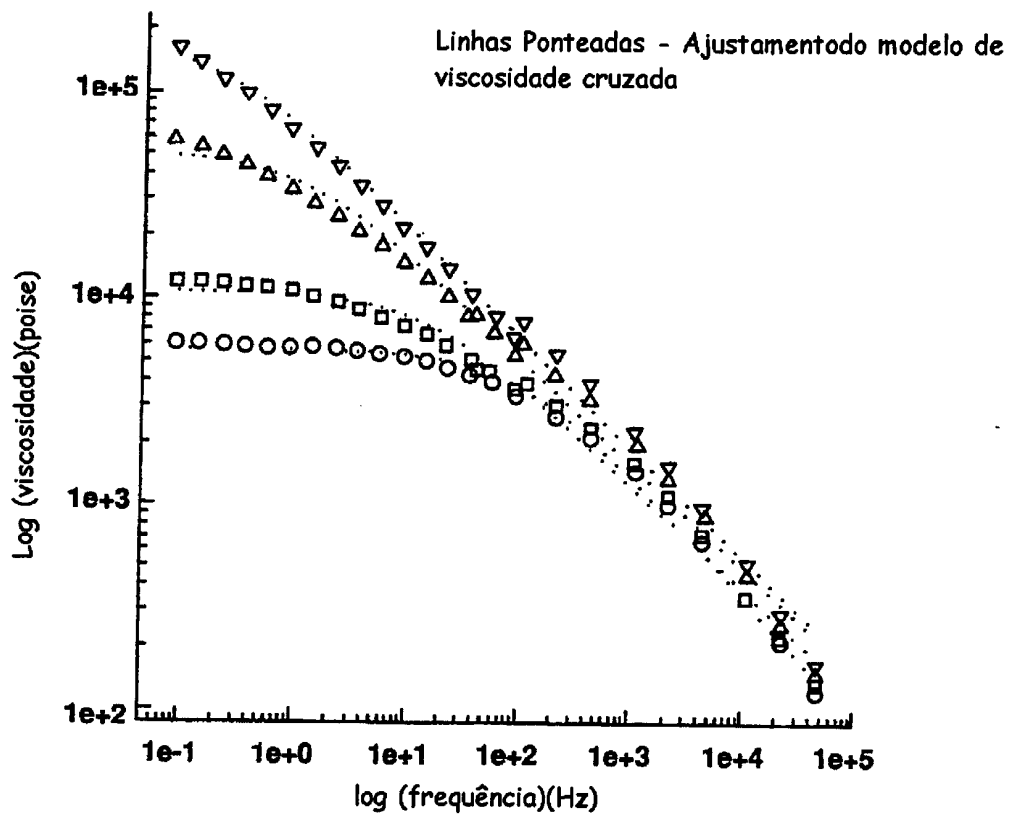
SM8400 Controlo: $\eta_0 = 2459, \tau_0 = 0.004216, a = 0.5974$

SM8400 2MRad: $\eta_0 = 3845, \tau_0 = 0.0170, a = 0.5189$

SM8400 5MRad: $\eta_0 = 9599, \tau_0 = 0.1190, a = 0.4838$

SM8400 9MRad: $\eta_0 = 28077, \tau_0 = 0.6232, a = 0.4984$

FIG. 2



▽ HM1100: 9 Mrad , 0,35 l_2 , 17,4 l_{10}/l_2 , 0,882 g/cc

△ HM1100: 5 Mrad , 2,5 l_2 , 11,3 l_{10}/l_2 , 0,881 g/cc

□ HM1100: 2 Mrad , 9,2 l_2 , 9,0 l_{10}/l_2 , 0,882 g/cc

○ HM1100: Controlo , 16,3 l_2 , 7,1 l_{10}/l_2 , 0,883 g/cc

$$\eta = \eta_0 (1 + (\tau_0 \gamma)^a)^{-1}$$

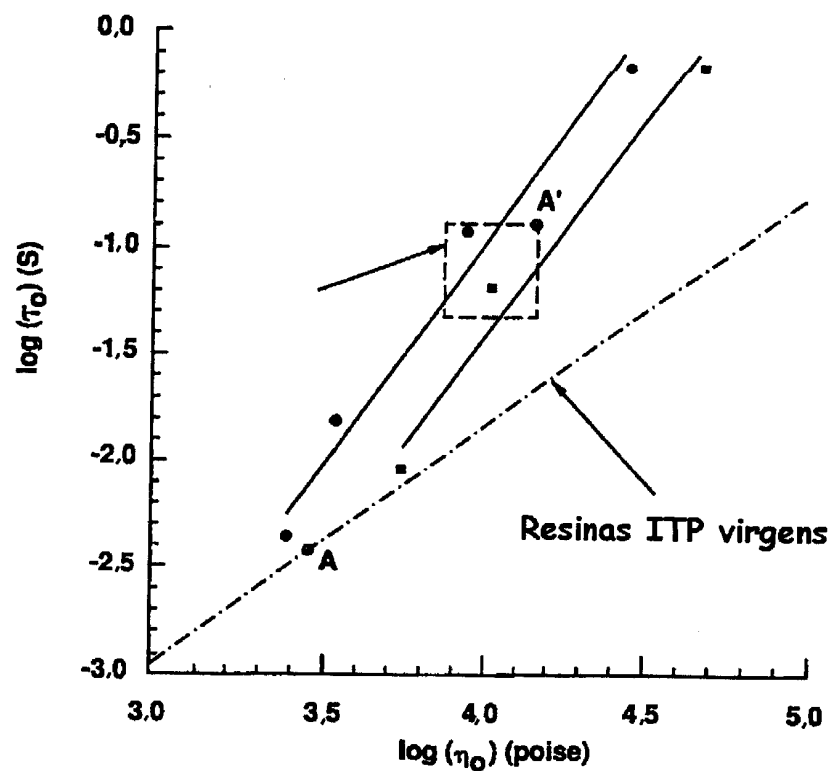
HM1100 Controlo: $\eta_0 = 5690$, $\tau_0 = 0.008591$, $a = 0.6157$

HM1100 2Mrad: $\eta_0 = 10727$, $\tau_0 = 0.0609$, $a = 0.5144$

HM1100 5Mrad: $\eta_0 = 50509$, $\tau_0 = 0.7630$, $a = 0.5157$

HM1100 9Mrad: $\eta_0 = 181027$, $\tau_0 = 4.3939$, $a = 0.5395$

FIG.3



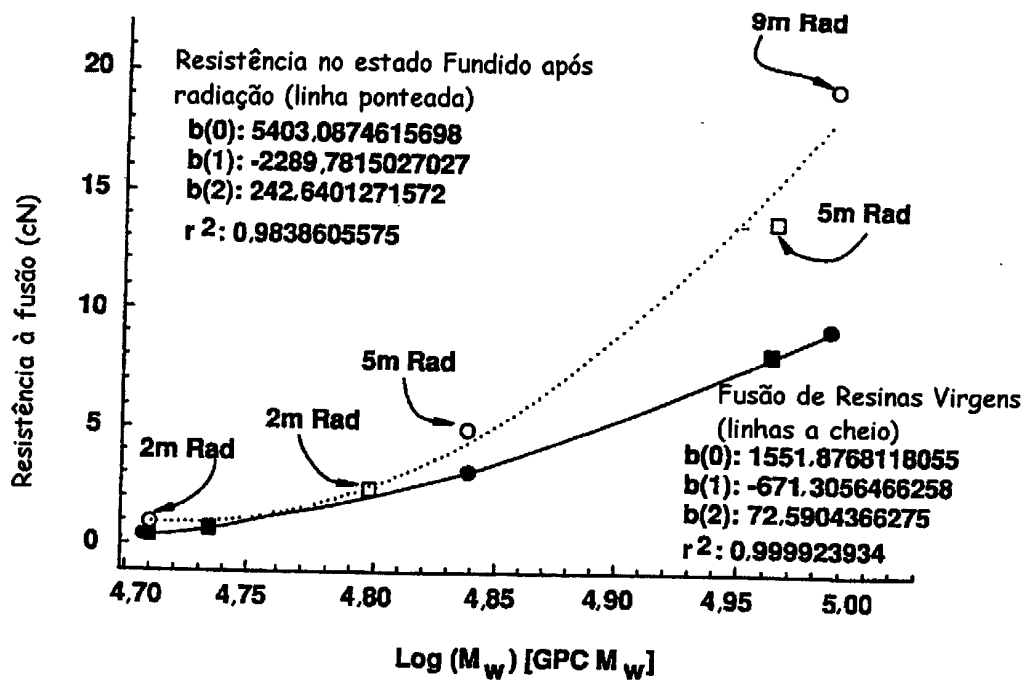
- SM8400 irradiado com γ
- HM1100 irradiado com γ

Resinas virgens
 $\log(\tau_0) = 1,0663 \times \log(\eta_0) - 6,1242$
 $r^2: 0,9427$

HM1100 irradiado com γ
 $\log(\tau_0) = 1,9755 \times \log(\eta_0) - 9,3570$
 $r^2: 0,9732$

SM8400 irradiado com γ
 $\log(\tau_0) = 2,0146 \times \log(\eta_0) - 9,0780$
 $r^2: 0,9820$

FIG.4



- SM 8400 (+Mw Shifted SM1300)
- HM1100 (+Mw shifted HM1100)
- SM1300 irradiado
- HM1100 irradiado

— Regr de ajustamento para virgem
 Regr de ajustamento para modificado