



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

(11) PI 1010091-1 B1



(22) Data do Depósito: 30/06/2010

(45) Data de Concessão: 15/12/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO BASEADO EM ETILENO, FORMULAÇÃO TERMOPLÁSTICA E PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO

(51) Int.Cl.: C08L 23/08; C08F 10/02; G01N 30/30; G01N 30/54.

(30) Prioridade Unionista: 01/07/2009 US 61/222,371.

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

(72) Inventor(es): MEHMET DEMIRORS; SARAH HAYNE; RONGJUAN CONG; THERESA HERMEL-DAVIDOCK.

(86) Pedido PCT: PCT US2010040575 de 30/06/2010

(87) Publicação PCT: WO 2011/002868 de 06/01/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/12/2011

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO BASEADO EM ETILENO, ARTIGO FABRICADO, FORMULAÇÃO TERMOPLÁSTICA E PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO A presente invenção provê uma composição de polímero baseado em etileno identificado por uma Constante de Distribuição de Como na faixa de 45 a menos que 400, sendo que a composição tem menos que 120 unidades de insaturação totais / 1.000.000C, e um método para produzi-la.

“COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO BASEADO EM ETILENO, FORMULAÇÃO TERMOPLÁSTICA E PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO”

Campo da invenção

[0001] A presente invenção se refere a uma composição de polímero baseado em etileno, e ao método para produzir a mesma.

Antecedentes da invenção

[0002] Tem havido muitas variedades de polímeros de polietileno polimerizadas ao longo dos anos, incluindo aqueles feitos usando química de radical livre de alta pressão (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) mais tradicional tipicamente feito usando catalisadores de Ziegler-Natta e polietileno catalisado por metaloceno ou geometria constrita, alguns polietilenos lineares, mas também alguns polietilenos substancialmente lineares contendo ligeira quantidade de ramificação de cadeia longa. Conquanto esses polímeros tenham aspectos positivos e negativos variáveis, dependendo da aplicação ou uso final, ainda é desejado um maior controle sobre a estrutura do polímero.

[0003] Descobrimos agora que catalisadores pós-metaloceno podem eficientemente polimerizar etileno a polímeros e composições de polímeros tendo perfis de distribuição de comonômero controlados, enquanto que também controlando níveis de insaturação no polímero.

Sumário da invenção

[0004] A presente invenção provê uma composição de polímero baseado em etileno, e ao método para produzir a mesma. Em uma concretização, a presente invenção provê uma composição de polímero baseado em etileno identificada por uma Constante de Distribuição de Comonômero maior que cerca

de 45, mais preferivelmente maior que 50, mais preferivelmente maior que 95, e tão alta quanto 400, preferivelmente tão alta quanto 200, sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva tem menos que 120 unidades totais de insaturação/1.000.000 C. Preferivelmente, as composições de polímeros baseados em etileno compreendem até cerca de 3 ramificações de cadeia longa por 1000 carbonos, mais preferivelmente de cerca de 0,01 a cerca de 3 ramificações de cadeia longa/1000 carbonos. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ter uma ZSVR de pelo menos 2. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ser adicionalmente identificadas por compreenderem menos que 20 unidades de insaturação de vinilideno/1.000.000 C. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ter uma distribuição de peso molecular (MWD) bimodal ou uma MWD multimodal. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ter um perfil de distribuição de comonomero compreendendo uma distribuição mono ou bimodal na faixa de temperatura de 35°C a 120°C, excluindo purga. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão compreender um único pico de fusão por DSC. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão compreender um peso molecular médio ponderal (M_w) de cerca de 17.000 a cerca de 220.000.

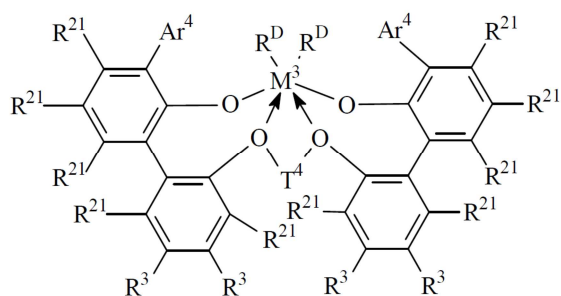
[0005] Artigos fabricados compreendendo as composições de polímeros baseados em etileno também são contemplados, especialmente na forma de pelo menos uma camada de película. Outras concretizações incluem formulações termoplásticas compreendendo as composições de polímeros baseados em etileno inventivas e pelo menos um polímero sintético ou natural.

[0006] As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ser pelo menos parcialmente reticuladas (pelo menos 5% (peso) de gel).

[0007] Em uma outra concretização, a presente invenção é um processo compreendendo:

(A) polimerizar etileno e opcionalmente uma ou mais α -olefinas na presença de um primeiro catalisador de maneira a formar um polímero baseado em etileno semi-cristalino em um primeiro reator ou uma primeira parte de um reator multi-parte; e

(B) reagir etileno frescamente suprido e opcionalmente uma ou mais α -olefinas na presença de um segundo catalisador compreendendo um catalisador organometálico formando assim uma composição de polímero baseado em etileno em pelo menos um outro reator ou uma parte posterior de um reator multi-parte, sendo que o catalisador de (A) e (B) poderá ser igual ou diferente, e cada qual é um complexo metálico de um



ariloxiéter polivalente correspondente à fórmula:

[0008] onde M^3 é Ti, Hf, ou Zr, preferivelmente Zr;

[0009] Ar^4 é independentemente em cada ocorrência um grupo arila C_{9-10} substituído, sendo que os substituintes, independentemente em cada ocorrência, são selecionados do grupo consistindo de grupos alquila, cicloalquila, ou arila; e derivados substituídos com halo, trihidrocarbilsilila e

halohidrocarbila destes, com a ressalva de que a pelo menos um substituinte falte co-planaridade com o grupo arila ao qual esteja ligado;

[0010] T^4 é independentemente em cada ocorrência um grupo alquilenos, cicloalquilenos, ou cicloalquilenos C_{2-20} , ou um derivado inertemente substituído deste;

[0011] R^{21} é independentemente em cada ocorrência hidrogênio, halo, um grupo hidrocarbila, trihidrocarbilsilila, trihidrocarbilsililhidrocarbila, alcóxi ou di(hidrocarbilo)amino de até 50 átomos não contando hidrogênio;

[0012] R^3 é independentemente em cada ocorrência hidrogênio, halo, hidrocarbila, trihidrocarbilsilila, trihidrocarbilsililhidrocarbila, alcóxi ou amino de até 50 átomos não contando hidrogênio, ou dois grupos R^3 no mesmo anel de arileno em conjunto ou um grupo R^3 e um R^{21} no mesmo ou outro grupo arileno em conjunto formam um grupo ligante divalente ligado ao grupo arileno em duas posições ou ligam entre si dois grupos arileno diferentes; e

[0013] R^D é independentemente em cada ocorrência halo ou um grupo hidrocarbila ou trihidrocarbilsilila de até 20 átomos sem contar hidrogênio, ou dois grupos R^D em conjunto são um grupo hidrocarbilenos, hidrocarbadiila, dieno, ou poli(hidrocarbilo)silileno.

[0014] Em ainda uma outra concretização, a presente invenção é um método para caracterizar um polímero baseado em etileno para distribuição de composição de comonômero (CDC), e onde CDC é calculada a partir de um perfil de distribuição de comonômero por CEF, e a CDC é definida como o Índice de Distribuição de Comonômero dividido pelo Fator de Formato de

Distribuição de Comonômero multiplicando por 100 conforme mostrado na equação 1, figura 1, e sendo que o índice de distribuição de comonômero corresponde à fração em peso total de cadeias de polímero com o teor de comonômero variando de 0,5 do teor de comonômero mediano (C_{mediano}) e 1,5 do C_{mediano} de 35,0 a 119,0°C, e sendo que o Fator de Formato de Distribuição de Comonômero é definido como uma razão da meia largura do perfil de distribuição de comonômero dividido pelo desvio padrão de perfil de distribuição de comonômero da temperatura pico (T_p), e sendo que o método compreende as seguintes etapas:

(A) Obter uma fração em peso de cada temperatura (T) ($p/p(T)$) de 35,0°C a 119,0°C com um degrau de aumento de temperatura de 0,200°C de CEF de acordo com a equação 2, conforme mostrado na figura 2;

(B) Calcular a temperatura mediana (T_{mediana}) à fração em peso cumulativa de 0,500, de acordo com a equação 3, conforme mostrado na figura 3;

(C) Calcular o correspondente teor de comonômero mediano em moles% (C_{mediano}) na temperatura mediana (T_{mediana}) usando a curva de calibração de teor de comonômero de acordo com a equação 4, conforme mostrado na figura 4;

(D) Construir uma curva de calibração de teor de comonômero usando uma série de materiais de referência com quantidade conhecida de teor de comonômero, i.é, onze materiais de referência com distribuição de comonômero estreita (distribuição de comonômero monomodal em CEF de 35,0 a 119,0°C) com M_w médio ponderal de 35.000 a 115.000 (medido por GPC convencional) a um teor de comonômero variando de 0,0 mol% a 7,0 moles% conforme analisado com CEF sob as mesmas

condições experimentais especificadas em seções experimentais de CEF;

(E) Calcular a calibração do teor de comonômero usando a temperatura pico (T_p) de cada material de referência e seu teor de comonômero; a calibração é calculada a partir de cada material de referência conforme mostrado na fórmula 4, figura 4, onde: R^2 é a constante de correlação;

(F) Calcular o Índice de Distribuição de Comonômero a partir da fração em peso total com um teor de comonômero variando de $0,5 * C_{mediana}$, e caso $T_{mediana}$ seja mais alta que 98°C , o Índice de distribuição de comonômero é definido como 0,95;

(G) Obter a altura pico máxima a partir do perfil de distribuição de comonômero de CEF buscando cada ponto de dado para o pico mais alto de $35,0^{\circ}\text{C}$ a $119,0^{\circ}\text{C}$ (caso os dois picos sejam idênticos, então o pico de temperatura mais baixo é selecionado); a meia largura é definida como a diferença de temperatura entre a temperatura anterior e a temperatura posterior no meio da altura máxima de pico, a temperatura anterior na metade do pico máximo sendo buscada para adiante a partir de $35,0^{\circ}\text{C}$, enquanto que a temperatura posterior na metade do pico máximo é buscada para trás a partir de $119,0^{\circ}\text{C}$, no caso de uma distribuição bimodal bem definida onde a diferença entre as temperaturas pico seja igual a ou maior que 1,1 vezes a soma da meia largura de cada pico, a meia largura da composição de polímero baseado em etileno inventiva é calculada como a média aritmética da meia largura de cada pico;

(H) Calcular o desvio padrão de temperatura ($Stdev$) de acordo com a equação 5, conforme mostrado na figura 5.

Breve descrição dos desenhos

[0015] Para fins de ilustrar a invenção é mostrada nos desenhos uma forma que é exemplificativa, sendo entendido, entretanto, que esta invenção não está limitada aos arranjos precisos e ilustrações precisas mostradas.

[0016] As figuras 1-18 ilustram fórmulas 1-18, respectivamente;

[0017] A figura 19 é uma ilustração gráfica de cálculo de CDC obtendo temperatura pico, meia largura e temperatura mediana a partir de CEF, mostrando o perfil de distribuição de comonômero do exemplo 3;

[0018] A figura 20 é um gráfico ilustrando limites de integração para a insaturação do exemplo 3, a linha tracejada significando que a posição poderá ser ligeiramente diferente dependendo da amostra/catalisador;

[0019] A figura 21 ilustra sequências para insaturação com espectrômetro Bruker AVANCE 400 MHz;

[0020] A figura 22 ilustra representações de estruturas químicas de insaturações; e

[0021] A figura 23 é um gráfico ilustrando as sobreposições de CEF.

Descrição detalhada da invenção

[0022] A presente invenção provê uma composição de polímero baseado em etileno, e ao método para produzir a mesma. A composição de polímero baseado em etileno de acordo com a presente invenção é identificada por uma Constante de Distribuição de Comonômero maior que cerca de 45, mais preferivelmente maior que 50, o mais preferivelmente maior que 95, e tão alta quanto 400, preferivelmente tão alta quanto 200, sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva tem menos que 120 unidades de insaturação

totais/1.000.000 C. Preferivelmente, as composições de polímeros baseados em etileno inventivas compreendem até cerca de 3 ramificações de cadeia longa/1000 carbonos, mais preferivelmente de cerca de 0,01 a cerca de 3 ramificações de cadeia longa/1000 carbonos. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ter uma ZSVR de pelo menos 2. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ser adicionalmente identificadas por compreenderem menos que 20 unidades de insaturação de vinilideno/1000 carbonos. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ter uma MWD multimodal. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ter um perfil de distribuição de comonômero compreendendo uma distribuição mono ou bimodal na faixa de temperatura de 35°C a 120°C, excluindo purga. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão compreender um único pico de fusão por DSC. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão compreender um peso molecular médio ponderal (M_w) de cerca de 17.000 a cerca de 220.000.

[0023] As composições de polímeros baseados em etileno inventivas são feitas usando um complexo metálico de um ariloxiéter polivalente.

[0024] Em uma concretização, a composição de polímero baseado em etileno inventiva é identificada por uma Constante de Distribuição de Comonômero maior que cerca de 45, mais preferivelmente maior que 50, o mais preferivelmente maior que 95, e tão alto quanto 400, preferivelmente tão alta quanto 200, sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva tem menos que 120 unidades de insaturação

totais/1.000.000 C.

[0025] Em uma concretização, a composição de polímero baseado em etileno inventiva é identificada por uma Constante de Distribuição de Comonômero maior que cerca de 45, mais preferivelmente maior que 50, o mais preferivelmente maior que 95, e tão alto quanto 400, preferivelmente tão alta quanto 200, sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva tem menos que 120 unidades de insaturação totais/1.000.000 C, e sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva compreende até cerca de 3 ramificações de cadeia longa/1000 carbonos, preferivelmente de cerca de 0,01 a cerca de 3 ramificações de cadeia longa/1000 carbonos.

[0026] Em uma concretização, a composição de polímero baseado em etileno inventiva é identificada por uma Constante de Distribuição de Comonômero maior que cerca de 45, mais preferivelmente maior que 50, o mais preferivelmente maior que 95, e tão alto quanto 400, preferivelmente tão alta quanto 200, sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva tem menos que 120 unidades de insaturação totais/1.000.000 C, e sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva tem uma ZSVR de pelo menos 2, e opcionalmente a composição de polímero baseado em etileno inventiva é identificada por compreender menos que 20 unidades de insaturação de vinilideno/1000 C.

[0027] Em uma concretização, a composição de polímero baseado em etileno inventiva é identificada por uma Constante de Distribuição de Comonômero maior que cerca de 45, mais preferivelmente maior que 50, o mais preferivelmente maior que 95, e tão alto quanto 400, preferivelmente tão alta

quanto 200, sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva tem menos que 120 unidades de insaturação totais/1.000.000 C, e sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva tem uma distribuição de peso molecular (MWD) bimodal.

[0028] Em uma concretização, a composição de polímero baseado em etileno inventiva é identificada por uma Constante de Distribuição de Comonômero maior que cerca de 45, mais preferivelmente maior que 50, o mais preferivelmente maior que 95, e tão alto quanto 400, preferivelmente tão alta quanto 200, sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva tem menos que 120 unidades de insaturação totais/1.000.000 C, e sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva tem uma MWD multi-modal.

[0029] Em uma concretização, a composição de polímero baseado em etileno inventiva é identificada por uma Constante de Distribuição de Comonômero maior que cerca de 45, mais preferivelmente maior que 50, o mais preferivelmente maior que 95, e tão alto quanto 400, preferivelmente tão alta quanto 200, sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva tem menos que 120 unidades de insaturação totais/1.000.000 C, e sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva tem um único pico de fusão por DSC.

[0030] Em uma concretização, a composição de polímero baseado em etileno inventiva é identificada por uma Constante de Distribuição de Comonômero maior que cerca de 45, mais preferivelmente maior que 50, o mais preferivelmente maior que 95, e tão alto quanto 400, preferivelmente tão alta quanto 200, sendo que a composição de polímero baseado em

etileno inventiva tem menos que 120 unidades de insaturação totais/1.000.000 C, e sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva foi pelo menos parcialmente reticulada (pelo menos 5% de Gel).

[0031] Em uma concretização, a composição de polímero baseado em etileno inventiva é identificada por uma Constante de Distribuição de Comonômero maior que cerca de 45, mais preferivelmente maior que 50, o mais preferivelmente maior que 95, e tão alto quanto 400, preferivelmente tão alta quanto 200, sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva tem menos que 120 unidades de insaturação totais/1.000.000 C, e sendo que a composição de polímero baseado em etileno inventiva tem um perfil de distribuição de comonômero compreendendo uma distribuição mono ou bimodal na faixa de temperatura de 35°C A 120°C, excluindo purga.

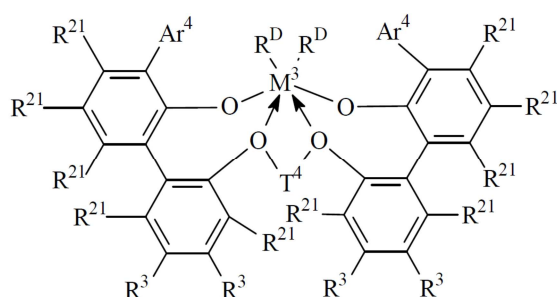
[0032] A presente invenção provê adicionalmente uma formulação termoplástica compreendendo a composição de polímero baseado em etileno inventiva, conforme descrita aqui, e pelo menos um polímero natural ou sintético.

[0033] A presente invenção adicionalmente provê um artigo fabricado compreendendo a composição de polímero baseado em etileno inventiva, conforme descrita aqui.

[0034] Em uma outra concretização, a invenção é um processo compreendendo:

(A) polimerizar etileno e opcionalmente uma ou mais α -olefinas na presença de um primeiro catalisador de maneira a formar um polímero baseado em etileno semi-cristalino em um primeiro reator ou uma primeira parte de um reator multi-parte; e

(B) reagir etileno frescamente suprido e opcionalmente uma ou mais α -olefinas na presença de um segundo catalisador compreendendo um catalisador organometálico formando assim uma composição de polímero baseado em etileno em pelo menos um outro reator ou uma parte posterior de um reator multi-parte, sendo que o catalisador de (A) e (B) poderá ser igual ou diferente, e cada qual é um complexo metálico de um



ariloxiéter polivalente correspondente à fórmula:

[0035] onde M^3 é Ti, Hf, ou Zr, preferivelmente Zr;

[0036] Ar^4 é independentemente em cada ocorrência um grupo arila C_{9-10} substituído, sendo que os substituintes, independentemente em cada ocorrência, são selecionados do grupo consistindo de grupos alquila, cicloalquila, e arila; e derivados substituídos com halotrihidrocarbilsilila e halohidrocarbila destes, com a ressalva de que a pelo menos um substituinte falta co-planaridade com o grupo arila ao qual esteja ligado;

[0037] T^4 é independentemente em cada ocorrência um grupo alquilenos, cicloalquilenos, ou cicloalquenilenos C_{2-20} , ou um derivado inertemente substituído deste;

[0038] R^{21} é independentemente em cada ocorrência hidrogênio, halo, um grupo hidrocarbila, trihidrocarbilsilila, trihidrocarbilsililhidrocarbila, alcóxi ou di(hidrocarbilo)amino de até 50 átomos não contando

hidrogênio;

[0039] R^3 é independentemente em cada ocorrência hidrogênio, halo, hidrocarbila, trihidrocarbilsilila, trihidrocarbilasililhidrocarbila, alcóxi ou amino de até 50 átomos não contando hidrogênio, ou dois grupos R^3 no mesmo anel de arileno em conjunto ou um grupo R^3 e um R^{21} no mesmo ou outro grupo arileno em conjunto formam um grupo ligante divalente ligado ao grupo arileno em duas posições ou ligando entre si dois grupos arileno diferentes; e

[0040] R^D é independentemente em cada ocorrência halo ou um grupo hidrocarbila ou trihidrocarbilsilila de até 20 átomos sem contar hidrogênio, ou dois grupos R^D em conjunto são um grupo hidrocarbilenos, hidrocarbadiila, dieno, ou poli(hidrocarbilsilileno).

[0041] Em ainda uma outra concretização, a presente invenção é um método para caracterizar um polímero baseado em etileno para distribuição de composição de comonômero (CDC), a onde CDC é calculada a partir de um perfil de distribuição de comonômero por CEF, e a CDC é definida como Índice de Distribuição de Comonômero dividido pelo Fator de Formato de Distribuição de Comonômero multiplicando por 100 conforme mostrado na equação 1, figura 1, e sendo que o índice de distribuição de comonômero corresponde à fração em peso total de cadeias de polímero com o teor de comonômero variando de 0,5 do teor de comonômero mediano (C_{mediano}) e 1,5 do C_{mediano} de 35,0 a 119,0°C, e sendo que o Fator de Formato de Distribuição de Comonômero é definido como uma razão da meia largura do perfil de distribuição de comonômero dividido pelo desvio padrão de perfil de distribuição de comonômero da temperatura pico (T_p), e sendo que o método compreende as

seguintes etapas:

(A) Obter uma fração em peso de cada temperatura (T) ($p/p(T)$) de 35,0°C a 119,0°C com um degrau de aumento de temperatura de 0,200°C de CEF de acordo com a equação 2, conforme mostrado na figura 2;

(B) Calcular a temperatura mediana ($T_{mediana}$) à fração em peso cumulativa de 0,500, de acordo com a equação 3, conforme mostrado na figura 3;

(C) Calcular o correspondente teor de comonômero mediano em moles% ($C_{mediano}$) na temperatura mediana ($T_{mediana}$) usando a curva de calibração de teor de comonômero de acordo com a equação 4, conforme mostrado na figura 4;

(D) Construir uma curva de calibração de teor de comonômero usando uma série de materiais de referência com quantidade conhecida de teor de comonômero, i.é, onze materiais de referência com distribuição de comonômero estreita (distribuição de comonômero monomodal em CEF de 35,0 a 119,0°C) com M_w médio ponderal de 35.000 a 115.000 (medido por GPC convencional) a um teor de comonômero variando de 0,0 mol% a 7,0 moles% conforme analisado com CEF sob as mesmas condições experimentais especificadas em seções experimentais de CEF;

(E) Calcular a calibração do teor de comonômero usando a temperatura pico (T_p) de cada material de referência e seu teor de comonômero; a calibração é calculada a partir de cada material de referência conforme mostrado na fórmula 4, figura 4, onde: R^2 é a constante de correlação;

(F) Calcular o Índice de Distribuição de Comonômero a partir da fração em peso total com um teor de comonômero variando de $0,5 * C_{mediana}$, e caso $T_{mediana}$ seja mais alta que 98°C, o Índice de

distribuição de comonômero é definido como 0,95;

(G) Obter a altura pico máxima a partir do perfil de distribuição de comonômero de CEF buscando cada ponto de dado para o pico mais alto de 35,0°C a 119,0°C (caso os dois picos sejam idênticos, então o pico de temperatura mais baixo é selecionado); a meia largura sendo definida como a diferença de temperatura entre a temperatura anterior e a temperatura posterior no meio da altura máxima de pico, a temperatura anterior na metade do pico máximo sendo buscada para adiante a partir de 35,0°C, enquanto que a temperatura posterior na metade do pico máximo é buscada para trás a partir de 119,0°C, no caso de uma distribuição bimodal bem definida onde a diferença entre as temperaturas pico seja igual a ou maior que 1,1 vezes a soma da meia largura de cada pico, a meia largura da composição de polímero baseado em etileno inventiva sendo calculada como a média aritmética da meia largura de cada pico;

(H) Calcular o desvio padrão de temperatura (*Stdev*) de acordo com a equação 5, conforme mostrado na figura 5.

[0042] Em alguns processos, adjuvantes de processamento, tais como plastificantes, também poderão ser incluídos nas composições de polímeros baseados em etileno inventivas. Esses adjuvantes incluem, mas não estão limitados a, os ftalatos, tais como ftalato de dioctila, óleos naturais, tais como lanolina, e parafina, óleos naftênicos e aromáticos obtidos da refinação do petróleo, e resinas líquidas de breu ou matérias-primas do petróleo. Classes exemplificativas de óleos úteis como adjuvantes de processamento incluem óleo mineral branco, tal como o óleo KAYDOL (Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.) e óleo naftênico SHELLFLEX 371 (Shell

Lubricants, Houston, tex.). Um outro óleo adequado é o óleo TUFFLO (Lyondell Lubricants, Houston, Tex.)

[0043] Em alguns processos, composições de polímeros baseados em etileno inventivas são tratadas com um ou mais estabilizantes, por exemplo, antioxidantes, tais como IRGANOX 1010 e IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals, Glattbrugg, Suíça). Em geral, polímeros são tratados com um ou mais estabilizantes antes de uma extrusão ou outros processos com fusão. Em processos de outras concretizações, outros aditivos poliméricos incluem, mas não estão limitados a, absorventes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, corantes, agentes nucleantes, cargas, agentes de deslizamento, retardantes de chamas, plastificantes, adjuvantes de processamento, lubrificantes, estabilizantes, inibidores de fumaça, agentes controladores de viscosidade, e agentes anti-blocagem. A composição de polímero baseado em etileno poderá, por exemplo, compreender menos que 10 por cento do peso combinado de um ou mais aditivos, com base no peso da composição de polímero baseado em etileno e tais aditivos. Um benefício particular dos polímeros reivindicados é a ausência de agentes desativadores de catalisadores, diferentes de água, eliminando assim a necessidade de estearato de cálcio.

[0044] As composições de polímeros baseados em etileno inventivas produzidas poderão adicionalmente ser formuladas. Em algumas concretizações, um ou mais antioxidantes poderão ser formulados com as composições de polímeros baseados em etileno inventivas e as composições de polímeros baseados em etileno inventivas formuladas sendo então pelletizadas. A composição de polímero baseado em etileno formulada poderá

conter qualquer quantidade de um ou mais antioxidantes. Por exemplo, composições de polímeros baseados em etileno inventivas formuladas poderão compreender de cerca de 200 a cerca de 600 partes de um ou mais antioxidantes fenólicos por um milhão de partes das composições de polímeros baseados em etileno inventivas. Adicionalmente, a composição de polímero baseado em etileno inventiva poderá compreender de cerca de 800 a cerca de 1200 partes de um antioxidante baseado em fosfito por milhão de partes das composições de polímeros baseados em etileno inventivas. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas formuladas poderão compreender de cerca de 300 a cerca de 1250 partes de estearato de cálcio por um milhão de partes das composições de polímeros baseados em etileno inventivas.

Usos

[0045] As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ser empregadas em uma variedade de processos de fabricação convencionais para produzir artigos úteis, incluindo objetos compreendendo pelo menos uma camada de película, tal como uma película em monocamada, ou pelo menos uma camada em uma película em multicamada preparada por processos de fundição, sopro, calandragem, ou extrusão, artigos moldados, tais como artigos moldados por sopro, moldados por injeção, ou rotomoldados; extrusões; fibras; e panos tecidos e não tecidos. Composições termoplásticas compreendendo as composições de polímeros baseados em etileno inventivas incluem misturas com outros materiais naturais ou sintéticos, polímeros, aditivos, agentes de reforço, aditivos resistentes à ignição, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, extensores, reticulantes, agentes de sopro, e

plastificantes.

[0046] As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ser empregadas para produzir fibras e outras aplicações. Fibras que poderão ser preparadas a partir das composições de polímeros baseados em etileno inventivas ou misturas destas incluem fibras filamentosas, estopas, multicomponentes, núcleo/envoltório, torcidos e monofilamentos. Processos de formação de fibras adequados incluem técnicas de spunbonded e sopro de fundido, conforme divulgado nas patentes U.S. nºs 3.340.563 (Appel, et al.), 4.663.200 (Wisneski, et al.), 4.668.566 (Nohr, et al.), e 4.322.027 (Reba), fibras gel spun, conforme divulgado na patente U.S. nº 4.413.110 (Kavesh, et al.), panos tecidos e não tecidos, conforme divulgado na patente U.S. nº 3.845.706 (May), ou estruturas feitas de tais fibras, incluindo misturas com outras fibras, tais como de poliéster, náilon ou algodão, artigos termoformados, formas extrudadas, incluindo extrusões e co-extrusões de perfis, artigos calandrados e filamentos ou fibras estirados, torcidos ou frisados.

[0047] Aditivos e adjuvantes poderão ser adicionados às composições de polímeros baseados em etileno inventivas pós-formação. Aditivos adequados incluem cargas, tais como partículas orgânicas ou inorgânicas, incluindo argilas, talco, dióxido de titânio, zeólitos, materiais pulverizados, fibras orgânicas e inorgânicas, incluindo fibras de carbono, fibras de nitreto de silício, arame ou trama de aço, e encordoamentos de náilon ou poliéster. Partículas nano-dimensionadas, argilas, e assim por diante; secativos, extensores de óleo, incluindo óleos parafínicos ou naftênicos; e outros polímeros naturais ou sintéticos,

incluindo outros polímeros que sejam ou possam ser feitos de acordo com os métodos da concretização.

[0048] Misturas e mesclas das composições de polímeros baseados em etileno inventivas com outras poliolefinas poderão ser executadas. Polímeros adequados para misturar com as composições de polímeros baseados em etileno inventivas incluem polímeros termoplásticos e não termoplásticos, incluindo polímeros naturais e sintéticos. Polímeros exemplificativos para misturar incluem polipropileno (tal como polipropileno modificador de impacto, polipropileno isotático, polipropileno atático, e copolímeros de etileno/propileno aleatórios), diversos tipos de polietileno, incluindo PEBD via radical livre, de alta pressão, PEBDL de Ziegler-Natta, PE de metalloceno, incluindo PE de reatores múltiplos (misturas "intra-reator de PE de Ziegler-Natta e PE de metalloceno), tais como produtos divulgados nas patentes U.S. n^{os} 6.545.088 (Kolthammer, et al.); 6.538.070 (Cardwell, et al.); 6.566.446 (Parikh, et al.); 5.844.045 (Kolthammer, et al.); 5.869.575 (Kolthammer, et al.); e 6.448.341 (Kolthammer, et al.)), copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA), etileno/álcool vinílico, poliestireno, poliestireno modificado para impacto, ABS, copolímeros em bloco de estireno/butadieno, e derivados hidrogenados destes (SBS e SEBS), e poliuretanos termoplásticos. Polímeros homogêneos tais como plastômeros e elastômeros de olefinas, copolímeros baseados em etileno e propileno (por exemplo, polímeros comercialmente disponíveis sob a designação comercial VERSIFY^{MR} (The Dow Chemical Company), SURPASS^{MR} (Nova Chemicals), e VISTAMAXX^{MR} (ExxonMobil Chemical Co.)) também poderão ser úteis como componentes em misturas

compreendendo as composições de polímeros baseados em etileno inventivas.

[0049] As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ser empregadas como uma resina selante. Surpreendentemente, certas Distribuições de Ramificações de Cadeia Curta (SCBDs), conforme mostradas por CDC, em combinação com certas MWDs, e um certo nível de ramificação de cadeia longa (LCB) mostraram melhorar o desempenho de adesividade a quente e selagem térmica, incluindo adesividade a quente e selagem térmica aumentadas, temperaturas de iniciação de adesividade a quente e selagem térmica mais baixas, bem como ampliação da janela de adesividade a quente. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ser empregadas como uma resina para canos e tubulações por meio da otimização da SCBD e da MWD, com baixos níveis de insaturação para ESCR (resistência ao trincamento ambiental) melhorada e PENT (Ensaio de Tração de Entalhe de Borda Pensilvânia ("Pennsylvania Edge-Notch Tensile Test") mais alto. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ser empregadas em aplicações onde estabilidade a UV, resistência às intempéries, sejam desejadas pela otimização das SCBD e MWD em combinação com baixos níveis de insaturação, bem como baixos níveis de oligômeros de baixo peso molecular e alta incorporação de comonômero. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ser empregadas em aplicações onde baixos níveis de decapagem ("plate-out"), esbranquiçamento, obstrução de matriz, formação de fumaça, extraíveis, gosto, e odor, sejam desejados por uma otimização das SCBD e MWD com baixos níveis de peso molecular bem como

oligômeros com alta incorporação de comonômero. As composições de polímeros baseados em etileno inventivas poderão ser empregadas em aplicações de películas estiráveis. Surpreendentemente, certas SCBDs em combinação com certas MWDs e certos níveis de ramificações de cadeia longa (LCBs) exibem estirabilidade e resistência à perfuração dinâmica melhoradas.

Definições

[0050] O termo "composição", conforme usado aqui, inclui uma mistura de materiais que compreenda a composição bem como produtos de reação e produtos de decomposição formados pela interação e reação entre os materiais da composição.

[0051] Os termos "mistura" ou "mistura de polímeros", conforme usados aqui, referem-se a uma mistura física íntima (isto é, sem reação) de dois ou mais polímeros. Uma mistura poderá ou não ser miscível (não separada em fases em nível molecular). Uma mistura poderá ou não estar separada em fases. Uma mistura poderá ou não conter uma ou mais configurações de domínio, conforme determinado por espectroscopia eletrônica de transmissão, dispersão de luz, dispersão de raios-X, e outros métodos conhecidos na técnica. A mistura poderá ser obtida fisicamente misturando dois ou mais polímeros no nível macro (por exemplo, misturando ou formulando resinas fundidas) ou no nível micro (por exemplo, formando simultaneamente dentro do mesmo reator).

[0052] O termo "linear", conforme usado aqui, refere-se a um composto polimérico preparado polimerizando a um composto polimérico onde a cadeia principal do polímero seja faltante de ramificações de cadeia longa mensuráveis ou demonstráveis, por exemplo, o polímero poderá ser substituído com uma média

de 0,01 ramificação longa por 1000 carbonos.

[0053] O termo "polímero", conforme usado aqui, refere-se a um composto polimérico preparado polimerizando monômeros, de mesmo tipo ou diferentes. O termo genérico polímero portanto engloba o termo "homopolímero", usualmente empregado para se referir a polímeros preparados a partir de apenas um tipo de monômero, e o termo "interpolímero" conforme definido abaixo. O termo "polímero de etileno/ α -olefina" é indicativo de interpolímeros conforme descritos.

[0054] O termo "interpolímero", conforme usado aqui, refere-se a polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois diferentes tipos de monômeros. O termo genérico interpolímero inclui copolímeros, geralmente empregado para se referir a polímeros preparados a partir de dois diferentes monômeros, e polímeros feitos a partir de mais que dois diferentes tipos de monômeros.

[0055] O termo "polímero baseado em etileno" refere-se a um polímero que contenha mais que 50 moles por cento de monômero de etileno polimerizado (com base na quantidade total de monômeros polimerizáveis), e, opcionalmente, poderá conter pelo menos um comonômero.

[0056] O termo "interpolímero de etileno/ α -olefina" refere-se a um interpolímero que contenha mais que 50 moles por cento de monômero de etileno (com base na quantidade total de monômeros polimerizáveis) e pelo menos uma α -olefina.

Produção de Resina

[0057] Todos os materiais (etileno, 1-octeno) e o solvente de processo (um solvente isoparafínico de alta pureza e faixa de ebulição estreita comercialmente disponível sob a

designação comercial Isopar E da ExxonMobil Corporation) são purificados com peneiras moleculares antes da introdução no ambiente de reação. Hidrogênio é suprido em cilindros pressurizados a um grau de alta pureza e não é adicionalmente purificado. A corrente de alimentação de monômero (etileno) ao reator é pressurizada por um compressor mecânico até uma pressão que seja superior à pressão de reação, a aproximadamente 750 psig. A alimentação de solvente e de comonômero (1-octeno) é pressurizada por meio de uma bomba de deslocamento positivo mecânica até uma pressão que seja superior à pressão de reação, a aproximadamente 750 psig. Os componentes de catalisador individuais são manualmente diluídos em batelada até as concentrações de componentes especificadas com solvente (Isopar E) purificado e pressurizado até uma pressão que seja superior à pressão de reação, a aproximadamente 750 psig. Todos os fluxos de alimentação são medidos com medidores de fluxo de massa, independentemente controlados com sistemas de controle de válvulas automatizados controlados por computador.

[0058] O sistema de reator de polimerização em solução contínuo de acordo com a presente invenção consiste de dois laços cheios de líquido, não adiabáticos, isotérmicos, circulantes, e independentemente controlados operando segundo uma configuração em série. Cada reator tem controle independente de alimentações dos componentes solvente, monômero, comonômero, hidrogênio, totalmente frescos. A alimentação combinada de solvente, monômero, comonômero, e hidrogênio a cada reator é independentemente controlada em qualquer temperatura entre 5°C e 50°C e tipicamente 40°C passando a corrente de alimentação através de um trocador de

calor. A alimentação de comonômero fresco aos reatores de polimerização poderá ser manualmente alinhada de maneira a adicionar comonômero a uma de três opções: ao primeiro reator, ao segundo reator, ou o solvente comum e então dividi-lo entre os dois reatores proporcionalmente à repartição da alimentação de solvente. A alimentação fresca total a cada reator de polimerização é injetada no reator em dois locais por reator grosso modo com volumes de reator iguais entre cada local de injeção. A alimentação fresca é tipicamente controlada com cada injetor recebendo a metade do fluxo de massa de alimentação fresca total. Os componentes de catalisador são injetados no reator de polimerização através de stingers de injeção especialmente projetados e cada qual sendo injetado separadamente para dentro do mesmo local relativo no reator sem tempo de contato antes do reator. A alimentação do componente catalisador primário é controlada por computador de maneira a manter a concentração do monômero do reator em uma meta especificada. Os dois componentes cocatalisadores são alimentados baseados em razões molares especificadas calculadas para o componente catalisador primário. Imediatamente seguinte ao local de injeção fresca (quer alimentação, quer catalisador), as correntes de alimentação são misturadas com o conteúdo circulante do reator de polimerização com elementos misturadores estáticos Kenics. O conteúdo de cada reator é continuamente circulado através de trocadores de calor responsáveis por remover grande parte do calor de reação e com a temperatura do lado de resfriamento sendo responsável por manter um ambiente de reação isotérmico a uma temperatura especificada. A circulação em torno de cada laço de reator é provida por uma

bomba de rosca. O efluente do primeiro reator de polimerização (contendo solvente, monômero, comonômero, hidrogênio, componentes de catalisador, e polímero fundido) sai do primeiro laço e passa através de uma válvula de controle (responsável por manter a pressão do primeiro reator em um alvo especificado) e é injetado em um segundo reator de polimerização de mesmo projeto. À medida que a corrente sai do reator, ele é contatada com água para interromper a reação. Adicionalmente, diversos aditivos, tais como antioxidantes, poderão ser adicionados neste ponto. A corrente então passa através de um conjunto de elementos misturadores estáticos Kenics para uniformemente dispersar o desativador de catalisador e aditivos.

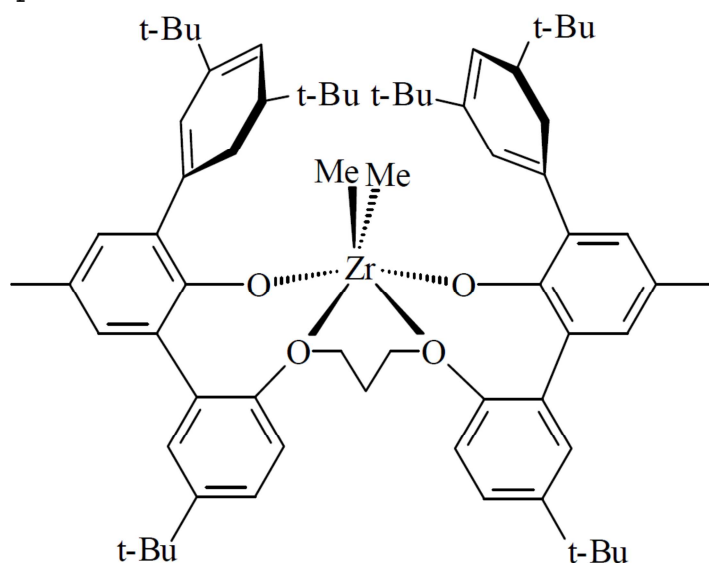
[0059] Seguente à adição de aditivos, o efluente (contendo solvente, monômero, comonômero, hidrogênio, componentes de catalisador, e polímero fundido) passa através de um trocador de calor para elevar a temperatura da corrente em preparação para separação do polímero dos outros componentes de reação com pontos de ebulição mais baixos. A corrente então entra em um sistema de separação e desvolatilização de dois estágios onde o polímero é removido do solvente, hidrogênio, e monômero e comonômero não reagidos. A corrente reciclada é purificada antes de entrar novamente no reator. O polímero separado e desvolatilizado é bombeado através de uma matriz especialmente projetada para pelletização subaquática, cortado em pelotas uniformes, secadas e transferidas para uma tremonha. As propriedades do polímero são então validadas.

[0060] As porções não poliméricas removidas na etapa de desvolatilização passam através de diversas peças de equipamento, que separam a maioria do etileno que é removido

do sistema para uma unidade de destruição de ventilação (ele é, entretanto, reciclado para unidades de manufatura). A maioria do solvente é reciclado novamente ao reator após passar através de leitos de purificação. Este solvente poderá ainda conter comonômero não reagido que é reforçado com comonômero fresco antes da re-entrada no reator. Este reforço do comonômero é uma parte essencial do método de controle da densidade do produto. Este solvente de reciclagem poderá ainda ter algum hidrogênio que é então reforçado com hidrogênio fresco antes de alcançar o peso molecular alvo do polímero. Uma quantidade muito pequena de solvente deixa o sistema como co-produto devido ao portador solvente nas correntes de catalisador e uma pequena quantidade de solvente que faz parte dos comonômeros de grau comercial.

[0061] Composições de Polímeros Baseados em Etileno Inventivas (Exemplos Inventivos 1-3);

[0062] Composições de polímeros baseados em etileno inventivas, i.é, exemplos inventivos 1-3 são preparadas de acordo com o procedimento acima. As condições de processo são reportadas na tabela 1 e tabela 2. Os exemplos inventivos 1-3 foram testados para diversas propriedades de acordo com os métodos de ensaio descritos abaixo, e estas propriedades estão reportadas nas tabelas 3-8. Com referência à tabela 2,



MMAO é metil aluminoxano modificado, RIBS-2 é bis(alquil sebo hidrogenado)metila, tetraquis(pentafluorfenilborato) (1-)amina; e catalisador baseado em zircônio é [2,2'''-[1,3-propanodiilbis(oxi-κO)]bis[3'',5,5'''-tris(1,1-dimetiletíl)-5'-metil[1,1',3',1''-terfenil]-2'-olato-κO]]dimetil-, (OC-6-33)-Zircônio, representado pela seguinte fórmula:

[0063] Composições Baseadas em Etileno Comparativas (Exemplos Comparativos 1-3):

[0064] O exemplo, comparativo 1 é uma mistura a 50:50 de um copolímero de etileno/hexano tendo um I₂ de 1 g/10 minutos e uma densidade de 0,918 g/cm³, que é provida pela The Dow Chemical Company sob a designação comercial EXCEED^{MR}1018, e um copolímero de etileno/hexano tendo um I₂ de 3,5 g/10

minutos e uma densidade de 0,912 g/cm³, que também é provido pela The Dow Chemical Company sob a designação comercial EXCEED^{MR}3512.

[0065] O exemplo comparativo 2 é um copolímero de etileno/octano tendo um I₂ de 1 g/10 minutos e uma densidade de 0,916 g/cm³, que é provido pela The Dow Chemical Company sob a designação comercial ELITE^{MR}5400G.

[0066] O exemplo comparativo 3 é um copolímero de etileno/octano tendo um I₂ de 1,5 g/10 minutos e uma densidade de 0,914 g/cm³, que é provido pela The Dow Chemical Company sob a designação comercial ELITE^{MR}5500.

[0067] Os exemplos comparativos 1-3 foram testados para diversas propriedades de acordo com os métodos descritos abaixo, e estas propriedades estão reportadas nas tabelas 3-8.

Películas Inventivas 1 e 3

[0068] Composições de polímeros baseados em etileno, exemplos inventivos 1 e 2 são sopradas como películas em monocamada inventivas 1 e 3 em uma linha de películas sopradas de três camadas. A linha de película soprada consiste de três extrusoras alimentadas por ranhuras com roscas helicoidais ("flight screws") (25:30:25 mm). A razão de comprimento/diâmetro das roscas é de 25:1. A linha de película soprada tem uma matriz de 60 mm com sistema de resfriamento a ar de lábio duplo, com uma configuração pacote de telas de malhas 20:40:60:80:20, onde são produzidas as películas inventivas 1 e 3 com 1 mil de espessura. As condições de fabricação das películas estão reportadas na tabela 9. As películas inventivas 1 e 3 são testadas para suas diversas propriedades de acordo com os métodos de ensaio

descritos abaixo, e estas propriedades estão reportadas na tabela 10.

Películas Comparativas 2 e 3

[0069] Composições de polímeros baseados em etileno comparativas, 2 e 3 são sopradas como películas em monocamada comparativas 2 e 3 em uma linha de película soprada de três camadas. A linha de película soprada consiste de uma extrusora alimentada por três ranhuras com roscas helicoidais unitárias (25:30:25 mm). A razão de comprimento/diâmetro (L/D) para todas as roscas é de 25:1. A linha de película soprada tem um sistema de resfriamento por anel de ar de lábios duplos, com uma configuração de pacote de telas de malhas de 20:40:60:80:20. As películas comparativas 2 e 3 são produzidas a uma espessura de 1 mil. As condições de fabricação da película estão reportadas na tabela 9. As películas comparativas 2 e 3 são testadas para suas diversas propriedades de acordo com os métodos de ensaio descritos abaixo e estas propriedades estão reportadas na tabela 10.

[0070] Com referência às tabelas 11A e 11B, as películas de três camadas A e B são fabricadas de acordo com o seguinte procedimento. As condições de fabricação estão reportadas nas tabelas 12 e 13.

[0071] A película de três camadas inventiva A compreende (1) uma camada de selagem compreendendo 96,75 por cento em peso das composições de polímeros baseados em etileno inventivas do exemplo inventivo 3, 1000 partes por milhão (ppm) em peso de um agente de deslizamento (erucamida), e 2500 partes em peso de um agente anti-blocagem (anti-blocagem de terras de diatomáceas) com o peso remanescente sendo PEBD como o portador para o agente de deslizamento e o agente

anti-blocagem; (2) uma camada de núcleo compreendendo 72,1 por cento em peso de DOWLEX^{MR} 2045 11G, um copolímero de etileno (copolímero de etileno-octeno) tendo uma densidade de aproximadamente 0,922 g/cm³ e um índice de fusão (medido a 190°C e 2,16 kg) de aproximadamente 1,0 g/10 minutos, 25 por cento em peso de INSPIRE^{MR} 114, um polímero baseado em propileno tendo uma densidade de aproximadamente 0,900 g/cm³ e uma taxa de fluxo de fundido (medida a 230°C e 2,16 kg) de aproximadamente 0,50 g/10 minutos, 120 partes por milhão (ppm) em peso de um agente de deslizamento (erucamida), e 3000 ppm em peso de um agente anti-blocagem (anti-blocagem de terras de diatomáceas) com o restante sendo PEBD como portador para o agente de deslizamento e o agente anti-blocagem, (3) uma camada de pele compreendendo 96,1 por cento em peso de DOWLEX^{MR} 2045 11G, um copolímero de etileno (copolímero de etileno-octeno) tendo uma densidade de aproximadamente 0,922 g/cm³ e um índice de fusão (medido a 190°C e 2,16 kg) de aproximadamente 1,0 g/10 minutos, 1200 partes por milhão (ppm) em peso de um agente de deslizamento (erucamida), e 3000 ppm em peso de um agente anti-blocagem (anti-blocagem de terras de diatomáceas) com o restante sendo PEBD como portador para o agente de deslizamento e o agente anti-blocagem.

[0072] As películas co-extrudadas de três camadas são fabricadas em uma linha de película soprada co-extrudada de três camadas consistindo de duas extrusoras Egan de 2,5 polegadas com L/D de 24:1 (extrusoras A e B) e uma extrusora Johnson de 2 polegadas com L/D de 24:1 (extrusora C). Todas as extrusoras são de perfuração lisa ("smooth bore") com aquecimento e resfriamento de cilindro (sistema de

resfriamento líquido de laço fechado). As extrusoras são equipadas com motores de CC de 60, 75 e 20 HP, respectivamente. As extrusoras são controladas por um microprocessador Extrol 6032. O reação de extrusão é monitorado por transdutores de pressão, três nos cilindros de 2 ½", um antes e um após cada placa portadora bem como 4 zonas de aquecimento em cada cilindro, uma para cada um dentre o adaptador e o bloco e duas zonas na matriz. O microprocessador também monitora RPM, FLC%, HP, Velocidade, Layflat e temperatura de fundido em cada extrusora. A matriz é uma Battenfeld-Gloucester de 6 polegadas com uma razão de camadas de 15:75:15% e uma folga de matriz de 70 mils. As roscas padrão são roscas New Castle monohelicoidais de alto cisalhamento com uma razão de compressão de 2,88 na extrusora A; Feed Screw's Modified Double Mix com uma razão de compressão de 3,64 na extrusora B, e Johnson monohelicoidal com razão de compressão de 2,5 na extrusora C. A estrutura de película da película co-extrudada de 2,5 mil (selante 1,0 mil/camada de pele 0,5 mil/núcleo 1,0 mil), folga para 21,5", cortada rente com o núcleo, foi produzida a BUR de 25:1. A configuração do pacote de telas de malhas era de 20:40:60:80:20.

[0073] As películas de três camadas inventivas A e B são avaliadas em um ensacador ("bagger") da Weigh Pack Systems XPDIUS ELITE series VFS, e os resultados são mostrados na tabela 14. o equipamento de embalagem Weigh Pack VFFS usava garras de poli selagem, garras falsas + garras de selagem, onde o dorso das garras de selagem são côncavas e a frente da garra é convexa. As placas de pega têm formato em V imediatamente acima das garras de selagem. A força da garra é

ajustada em 180 unidades, com base no servo motor. A garra de selagem em barbatana ("fin seal jaw") é ajustada a uma pressão de retenção de 50 psi.

[0074] Sacos foram testados usando 2 lbs medidas de feijão vermelho seco como produto de enchimento. Quantidades pré-pesadas de 2 lbs de feijão vermelho seco são manualmente despejadas nos sacos de VFFS através da boca formadora. Os produtos são avaliados para temperatura de selagem mínima e tempo de aplicação mínimo, dois parâmetros críticos para a maximização da velocidade de produção do VFFS. A temperatura de selagem mínima é determinada enchendo os sacos de VFFS com o equivalente de 2 lbs de feijão seco a um tempo de aplicação constante (1,35 s), e abaixando a temperatura de selagem até que os sacos de VFFS não retivessem mais o feijão seco. Para determinar o tempo de aplicação mínimo são feitas fronhas (sacos de VFFS sem produto). Os ensaios são iniciados a 5°C acima da temperatura de selagem mínima requerida para reter 2 lbs de feijão seco. O tempo de aplicação da barra seladora é então encurtado até que o saco de VFFS não retenha mais uma selagem.

[0075] Para a determinação da temperatura de selagem mínima, após feitos os pacotes, estes são permitidos "formar" durante aproximadamente 30 segundos, sendo então vigorosamente sacudidos para assegurar o conteúdo retido dos pacotes de 2 lbs de feijão. Para a determinação da temperatura de aplicação mínima as fronhas cheias apenas com ar são deixadas formar durante aproximadamente 30 segundos para permitir que a selagem se forme e então pressão manual é aplicada aos pacotes para assegurar que eles não estourariam na selagem ou houvesse um grande vazamento tipo "canal". Um

vazamento tipo canal é um grande buraco formado no ponto onde qualquer uma das selagens nas extremidades do pacote se sobrepusessem com a selagem longa na borda comprida do pacote. Uma selagem hermética (estanque) não é necessária para a maioria dos alimentos sólidos, incluindo alimentos congelados. Os resultados são reportados na tabela 14.

[0076] Película de Três Camadas Comparativa A

[0077] Com referência à tabela 11C, a película de três camadas comparativa A é fabricada de acordo com o seguinte procedimento. As condições de fabricação estão reportadas nas tabelas 12 de 13.

[0078] A película de três camadas comparativa A compreende (1) uma camada de selagem compreendendo 96,75 por cento em peso de ELITE^{MR}5400G, um copolímero de etileno/octano tendo um I₂ de 1,5 g/10 minutos e uma densidade de 0,914 g/cm³, 1000 partes por milhão (ppm) em peso de um agente de deslizamento (erucamida), e 2500 ppm em peso de um agente anti-blocagem (anti-blocagem de terras de diatomáceas) com o restante sendo PEBD como portador para o agente de deslizamento e o agente anti-blocagem; (2) uma camada de núcleo compreendendo 72,1 por cento em peso de DOWLEX^{MR} 2045 11G, um copolímero de etileno (copolímero de etileno-octeno) tendo uma densidade de aproximadamente 0,922 g/cm³ e um índice de fusão (medido a 190°C e 2,16 kg) de aproximadamente 1,0 g/10 minutos, 25 por cento em peso de INSPIRE^{MR} 114, um polímero baseado em propileno tendo uma densidade de aproximadamente 0,900 g/cm³ e uma taxa de fluxo de fundido (media a 230°C e 2,16 kg) de aproximadamente 0,50 g/10 minutos, 120 partes por milhão (ppm) em peso de um agente de deslizamento (erucamida), e 3000 ppm em peso de um agente

anti-blocagem (anti-blocagem de terras de diatomáceas) com o restante sendo PEBD como portador para o agente de deslizamento e o agente anti-blocagem; (3) uma camada de pele compreendendo 96,1 por cento em peso de DOWLEX^{MR} 2045 11G, um copolímero de etileno (copolímero de etileno-octeno) tendo uma densidade de aproximadamente 0,922 g/cm³ e um índice de fusão (medido a 190°C e 2,16 kg) de aproximadamente 1,0 g/10 minutos, 1200 partes por milhão (ppm) em peso de um agente de deslizamento (erucamida), e 3000 ppm em peso de um agente anti-blocagem (anti-blocagem de terras de diatomáceas) com o restante sendo PEBD como portador para o agente de deslizamento e o agente anti-blocagem.

[0079] A película de três camadas comparativa A é fabricada em uma linha de película soprada co-extrudada de três camadas consistindo de duas extrusoras Egan de 2,5 polegadas com L/D de 24:1 (extrusoras A e B) e uma extrusora Johnson de 2 polegadas com L/D de 24:1 (extrusora C). Todas as extrusoras são de perfuração lisa ("smooth bore") com aquecimento e resfriamento de cilindro (sistema de resfriamento líquido de laço fechado). As extrusoras são equipadas com motores de CC de 60, 75 e 20 HP, respectivamente. As extrusoras são controladas por um microprocessador Extrol 6032. O processo de extrusão é monitorado por transdutores de pressão, três nos cilindros de 2 ½", um antes e um após cada placa portadora bem como 4 zonas de aquecimento em cada cilindro, uma para cada um dentre o adaptador e o bloco e duas zonas na matriz. O microprocessador também RPM, FLC%, HP, Velocidade, Layflat e temperatura de fundido em cada extrusora. A matriz é uma Battenfeld-Gloucester de 6 polegadas com uma razão de camadas

de 15:75:15% e uma folga de matriz de 70 mils. As roscas padrão são roscas New Castle monohelicoidais de alto cisalhamento com uma razão de compressão de 2,88 na extrusora A; Feed Screw's Modified Double Mix com uma razão de compressão de 3,64 na extrusora B, e Johnson monohelicoidal com razão de compressão de 2,5 na extrusora C. A estrutura de película da película co-extrudada de 2,5 mil (selante 1,0 mil/camada de pele 0,5 mil/núcleo 1,0 mil), folga para 21,5", cortada rente com o núcleo, foi produzida a BUR de 25:1. A configuração do pacote de telas de malhas era de 20:40:60:80:20.

[0080] A película de três camadas comparativa A foi avaliada em um ensacador da Weigh Pack Systems XPDIUS ELITE series VFS. O equipamento de embalagem Weigh Pack VFFS usava garras de poli selagem, garras falsas + garras de selagem, onde o dorso das garras de selagem é côncavo e a frente da garra é convexa. As placas de pega têm formato em V imediatamente acima das garras de selagem. A força da garra é ajustada em 180 unidades, com base no servo motor. A garra de selagem em barbatana ("fin seal jaw") é ajustada a uma pressão de retenção de 50 psi.

[0081] Os sacos foram testados usando 2 lbs medidas de feijão vermelho seco como produto de enchimento. Quantidades pré-pesadas de 2 lbs de feijão vermelho seco são manualmente despejadas nos sacos de VFFS através da boca formadora. Os produtos são avaliados para temperatura de selagem mínima e tempo de aplicação mínimo, dois parâmetros críticos para a maximização da velocidade de produção do VFFS. A temperatura de selagem mínima é determinada enchendo os sacos de VFFS com o equivalente de 2 lbs de feijão seco a um tempo de aplicação

constante (1,35 s), e abaixando a temperatura de selagem até que os sacos de VFFS não retivessem mais o feijão seco. Para determinar o tempo de aplicação mínimo são feitas fronhas (sacos de VFFS sem produto). Os ensaios são iniciados a 5°C acima da temperatura de selagem mínima requerida para reter 2 lbs de feijão seco. O tempo de aplicação da barra seladora é então encurtado até que o saco de VFFS não retenha mais uma selagem.

[0082] Para a determinação da temperatura de selagem mínima, após feitos os pacotes, estes são permitidos "formar" durante aproximadamente 300 segundos, sendo então vigorosamente sacudidos para assegurar o conteúdo retido dos pacotes de 2 lbs de feijão. Para a determinação da temperatura de aplicação mínima as fronhas cheias apenas com ar são deixadas formar durante aproximadamente 30 segundos para permitir que a selagem se forme e então pressão manual é aplicada aos pacotes para assegurar que eles não estourariam na selagem ou tivessem um grande vazamento de "canal". Um vazamento de canal é um grande buraco formado no ponto ou onde uma das selagens nas extremidades do pacote se sobrepusesse com a selagem longa na borda comprida do pacote. Uma selagem hermética (estanque) não é necessária para a maioria dos alimentos sólidos, incluindo alimentos congelados. Os resultados são reportados na tabela 14.

Tabela 1

	Unidades	Exemplo 1 Inventivo	Exemplo 2 Inventivo	Exemplo 1 Inventivo
Temperatura de Alimentação do Reator Primário	°C	20	20	20
Fluxo de Solvente Total do Reator Primário	lbs/h	1161	1160	1159
Fluxo de Etileno Total do Reator Primário	lbs/h	178	199	220
Fluxo de Comonômero Total do Reator Primário	lbs/h	76	15	92
Razão de alimentação de Solvente/Etileno do Reator Primário	-	6,9	6,9	5,5
Fluxo de Hidrogênio Fresco ao Reator Primário	cm ³ padrões/min	3.383	701	6.485
Temperatura de Alimentação do Reator Secundário	°C	21	32	20
Fluxo de Solvente Total do Reator Secundário	lbs/h	510	340	400
Fluxo de Etileno Total do Reator Secundário	lbs/h	196	127	153
Fluxo de Comonômero Total do Reator Secundário	lbs/h	13,5	1,8	16,1
Razão de alimentação de Solvente/Etileno do Reator Secundário	-	2,7	2,8	2,7
Fluxo de Hidrogênio Fresco ao Reator Secundário	cm ³ padrões/minuto	4.990	21.857	2.047
Temperatura de Controle do Reator Primário	°C	140	180	155
Pressão do Reator Primário	psig	725	725	725
Conversão de Etileno no Reator Primário	%	92	91	81
Percentual de sólidos no Reator Primário	%	16	13	16
Coefficiente de Transferência Térmica do Reator Secundário	BTU/h pé ³ °F	6,7	9,1	7,6
Tempo de Residência do Polímero no Reator primário	h	0,27	0,29	0,25

Temperatura de Controle do Reator Secundário	°C	190	190	190
Pressão do Reator Secundário	psig	731	730	729
Conversão de Etileno no Reator Secundário	%	87	85	87
Percentual de sólidos no Reator Secundário	%	21	17	22
Coeficiente de Transferência Térmica do Reator Secundário	BTU/h pé ³ °F	51	44	80
Tempo de Residência do Polímero no Reator Secundário	h	0,10	0,12	0,10
Repartição do Reator Primário	%	50	56	53
Taxa de Produção do Reator Primário	lbs/h	212	160	226
Taxa de Produção do Reator Secundário	lbs/h	215	127	201
Taxa de Produção Total a Partir de MB	lbs/h	426	287	427
Eficiência de catalisador no Reator Primário	10 ⁶ lbs	8,6	2,3	10,9
Eficiência de catalisador no Reator Secundário	10 ⁶ lbs	1,6	1,1	1,4

Tabela 2

	Unidades	Exemplo 1 Inventivo	Exemplo 2 Inventivo	Exemplo 1 Inventivo
Fluxo de Catalisador do Reator Primário	lbs/h	1,81	1,962134	1,52
Concentração de Catalisador no Reator Primário	ppm	13,67	34,95987	13,67
Eficiência de Catalisador no Reator Primário	10 ⁶ lbs	8,56	2,309096	10,87
Catalisador Tipo 1 Reator Primário	-	Catalisador baseado em Zircônio	Catalisador baseado em Zircônio	Catalisador baseado em Zircônio
Fluxo de Catalisador-1 Reator Primário	lbs/h	1,81	1,96	1,52
Concentração Catalisador -1 Reator Primário	ppm	13,67	34,96	13,67
Catalisador-1 Reator Primário	Peso Molar	90,86	90,86	90,86
Catalisador-1 Reator Primário	Razão Molar	1,48	1,42	1,77
Tipo Catalisador-1 Reator Primário	-	MMAO	MMAO	MMAO
Fluxo Catalisador-1 Reator Primário	lbs/h	0,81	1,19	0,81
Concentração Cocatalisador-1 Reator Primário	ppm	598	1.094	596
Cocatalisador-2 Reator Primário	Razão Molar	6,91	6,97	7,11
Tipo Cocatalisador-2 Reator Primário	-	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2
Fluxo Cocatalisador-2 Reator Primário	lbs/h	0,52	0,72	0,44
Concentração Cocatalisador-2 Reator Primário	ppm	99,6	199	99,6
Tipo Catalisador Reator Secundário	-	Catalisador baseado em Zircônio	Catalisador baseado em Zircônio	Catalisador baseado em Zircônio
Fluxo Catalisador Reator Secundário	lbs/h	2,30	1,54	3,52
Concentração Catalisador Reator Secundário	ppm	60	76	40
Eficiência Catalisador Reator Secundário	10 ⁶ lbs	1,56	1,08	1,43
Cocatalisador-1 Reator Secundário	Razão Molar	1,50	1,21	

Tipo Cocatalisador-1 Reator Secundário	-	MMAO	MMAO	MMAO
Fluxo Cocatalisador-2 Reator Secundário	lbs/h	4,59	1,68	4,62
Cocatalisador-2 Reator Secundário	Razão Molar	7,02	6,96	6,99
Tipo Cocatalisador-2 Reator Secundário	-	RIBS-2	RIBS-2	RIBS-2
Fluxo Cocatalisador-2 Reator Secundário	lbs/h	2,88	1,22	2,93
Concentração Cocatalisador-2 Reator Secundário	ppm	100	199	100

Tabela 3

	Densidade (g/cm ³)	I ₁₀ (g/10 min)	I ₂ (g/10 min)	I ₁₀ /I ₂
Exemplo Inventivo 1	0,912	11,5	1,5	7,7
Exemplo Inventivo 2	0,937	7,1	0,4	16,1
Exemplo Inventivo 3	0,912	11,5	1,6	7,4
Exemplo Comparativo 1	0,916	9,1	1,6	5,9
Exemplo Comparativo 2	0,916	8,5	1,0	8,4
Exemplo Comparativo 3	0,914	11,2	1,5	7,3

Tabela 4

			Unid. Insat./1.000.000 C		
			Vinileno	Tris- substituído	Vinilideno
Exemplo Inventivo 1	6	2	47	7	62
Exemplo Inventivo 2	5	1	59	6	71
Exemplo Inventivo 3	9	2	55	12	78
Exemplo Comparativo 1	21	46	54	24	145
Exemplo Comparativo 2	52	51	171	40	314
Exemplo Comparativo 3	41	32	149	30	252

Tabela 5

	Índice Distr. Comonom.	Stdev, C	Meia Largura	Meia Largura/ Stdev	CDC (Constante Distr. Comonom.)
Exemplo Inventivo 1	0,873	12,301	16,823	1,368	63,8
Exemplo Inventivo 2	0,838	6,250	3,721	0,595	140,9
Exemplo Inventivo 3	0,802	11,003	5,788	0,526	152,4
Exemplo Comparativo 1	0,662	10,508	25,270	2,405	27,5
Exemplo Comparativo 2	0,515	18,448	36,739	1,991	25,9
Exemplo Comparativo 3	0,246	27,884	42,670	1,530	16,1

Tabela 6

	Dados Curva de resfriamento		Dados Curva de aquecimento	
	T _c (°C)	ΔH Cristalização (J/g)	T _m (°C)	ΔH Fusão (J/g)
Exemplo Inventivo 1	95,21	130,7	110,82	132,2
Exemplo Inventivo 2	112,97	179,6	123,79	178,4
Exemplo Inventivo 3	93,97	130,4	108,33	131,7
Exemplo Comparativo 1	103,92	126,7	117,55	129,5
Exemplo Comparativo 2	105,1	141,6	123,63	143
Exemplo Comparativo 3	106,55	137,5	124	137,4

Tabela 7

Identificação	Método de Ensaio	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
Exemplo Inventivo 1	GPC Convencional	32.370	86.200	170.500	2,7
Exemplo Inventivo 2	GPC Convencional	14.630	103.100	282.600	7,0
Exemplo Inventivo 3	GPC Convencional	33.750	84.080	159.600	2,5
Exemplo Comparativo 1	GPC Convencional	36.780	95.950	174.500	2,6
Exemplo Comparativo 2	GPC Convencional	24.600	101.900	238.200	4,1
Exemplo Comparativo 3	GPC Convencional	28.800	105.100	374.900	3,6

Tabela 8

Taxa Cisalhamento (1/seg.) @ 190°C	G' (Pa)				G'' (Pa)				Eta* (Pa-s)			
	0.1	1	10	100	0.1	1	10	100	0.1	1	10	100
Exemplo Inventivo 1	66	1.221	12.621	85.376	620	4.696	27.476	102.830	6.240	4.825	3.024	1.337
Exemplo Inventivo 2	1.764	7.855	30.375	111.000	2.756	9.716	33.986	87.314	32.724	12.494	4.558	1.412
Exemplo Inventivo 3	52	1.054	11.539	84.139	569	4.411	26.910	103.850	5716	4.535	2.928	1.337
Exemplo Comparativo 1	8	270	8.214	97.443	378	3.670	29.450	128.860	3.781	3.679	3.057	1.616
Exemplo Comparativo 2	199	2.134	18.203	102.500	957	6.275	32.869	104.710	9.775	6.628	3.757	1.465
Exemplo Comparativo 3	34	892	11.631	86.949	529	4.404	27.610	104.400	5.296	4.493	2.996	1.359

Tabela 9

Parâmetros	Unidade	Película Inventiva 1		Película Comparativa 2		Película Comparativa 3		Película Inventiva 3	
Velocidade Efetiva	m/min	17,3		22,2		17,4		17,3	
Taxa Efetiva	kg/hr	27,6		10,9		13,2		14,7	
Carga Motor	Amp	6		6		6		6	
Velocidade Rosca	rpm	50		50		50		50	
Pressão	Bar	289		306		300		287	
Temperatura do Fusão	°C	186		N/D (Falha de instrumentação)		185		185	
Largura Achatada	cm	23,8		23,5		23,8		23,8	
Perfil Temperatura		Set	Atual	Set	Atual	Set	Atual	Set	Atual
Cilindro Núcleo 1	°C	180	180	170	170	180	180	180	180
Cilindro Núcleo 2	°C	195	196	220	220	195	195	195	194
Cilindro Núcleo 3	°C	190	189	175	175	190	189	190	189
Cilindro Núcleo 4	°C	190	189	175	175	190	191	190	191
Temperatura Adaptador	°C	210	210	225	225	210	210	210	210
Tubo	°C	210	210	225	225	210	210	210	210
Temperatura Matriz 5	°C	210	210	225	225	210	210	210	210
Temperatura Matriz 4	°C	210	210	225	225	210	210	210	210
Temperatura Matriz 3	°C	210	210	225	225	210	210	210	210
Temperatura Matriz 2	°C	210	210	225	226	210	210	210	210
Temperatura Matriz 1	°C	210	210	225	225	210	210	210	210
Folga Matriz	mil	2		2		2		2	
Linha Congelamento	pol	7		7		7		7	
BUR		2,5		2,5		2,5		2,5	

Tabela 10

	Película Inventiva 1	Película Inventiva 2	Película Comparativa 2	Película Comparativa 2
Brilho 45 graus (%)	76	83	78	91
Turvação Película (%)	7	5	6	4
Turvação Interna (%)	0,6	0,5	1,3	1,3
Dardo A (g)	850	850	850	703
Daro B (g)	580	676	666	-
Rasgadura Elmendorf DM Normalizada (g/mil)	334	378	256	376
Rasgadura Elmendorf DT Normalizada (g/mil)	465	521	535	614
Perfuração (pé*lb ³ /pol)	237	342	399	146
Tensional -DT- tensão de Ruptura (psi)	6.336	6.811	7.039	6.419
Tensional- DT- Energia na Ruptura (pé*lb ³)	32	34	33	34
Tensional- DT- Deforma-ção na Ruptura (%)	641	670	678	666
Tensional- DT- Tensão no Limite Elástico (psi)	1.419	1.404	1.595	1.477
Tensional- DM- Energia na Ruptura (pé*lb ³)	6.830	7.417	7.320	7.046
Tensional- DM- Deformação na Ruptura (%)	26	28	24	30
Tensional- DT- Deforma-ção na Ruptura (%)	476	506	436	525
Tensional- DT- Tensão no Limite Elástico (psi)	1.713	1.684	1.607	1.654

Tabela 11A
Película de Três Camadas Inventiva A

Para camada de selagem	Exemplo Inventivo 3 + Agente de deslizamento + Agente Antiblocagem	96.75 p/p % Exemplo Inventivo 3	2.0% p/p Agente Deslizamento (base PEBD)	1.25% p/p Agente Antiblocagem (base PEBD)	1000 ppm Agente de deslizamento em camada de selagem	2500 ppm Agente Antiblocagem em camada de selagem
Para Camada de Pele	DOWLEX 2045.11G + Agente Deslizamento + Agente Antiblocagem	96.1% p/p DOWLEX 2045.11G	2.4% p/p Agente Deslizamento (base PEBD)	1.5% p/p Agente Antiblocagem (base PEBD)	1200 ppm Agente de deslizamento em camada de pele	3000 ppm Agente Antiblocagem em camada de pele
Para Camada de Núcleo	DOWLEX 2045.11G + 25 p/p% INSPIRE 114 PP + Agente de Deslizamento + Agente Antiblocagem	72.1 p/p% DOWLEX 2045G	2.4% p/p Agente Deslizamento (base PEBD)	1.5% p/p Agente Antiblocagem (base PEBD)	1200 ppm Agente de deslizamento em camada de núcleo	3000 ppm Agente Antiblocagem em camada de núcleo

Tabela 11B
Película de Três Camadas Inventiva B

Para camada de selagem	Exemplo Inventivo 1 + Agente de deslizamento + Agente Antiblocagem	96.75 p/p % Exemplo Inventivo 1	2.0% p/p Agente Deslizamento (base PEBD)	1.25% p/p Agente Antiblocagem (base PEBD)	1000 ppm Agente de deslizamento em camada de selagem	2500 ppm Agente Antiblocagem em camada de selagem
Para Camada de Pele	DOWLEX 2045.11G + Agente Deslizamento + Agente Antiblocagem	96.1% p/p DOWLEX 2045.11G	2.4% p/p Agente Deslizamento (base PEBD)	1.5% p/p Agente Antiblocagem (base PEBD)	1200 ppm Agente de deslizamento em camada de pele	3000 ppm Agente Antiblocagem em camada de pele
Para Camada de Núcleo	DOWLEX 2045.11G + 25 p/p% INSPIRE 114 PP + Agente de deslizamento + Agente Antiblocagem	72.1 p/p% DOWLEX 2045G	2.4% p/p Agente Deslizamento (base PEBD)	1.5% p/p Agente Antiblocagem (base PEBD)	1200 ppm Agente de deslizamento em camada de núcleo	3000 ppm Agente Antiblocagem em camada de núcleo

Tabela 11C
Película de Três Camadas Comparativa A

Para camada de selagem	Exemplo Inventivo 3 + Agente de deslizamento + Agente Antiblocagem	96.75 p/p % ELITE 5500G	2.0% p/p Agente Deslizamento (base PEBD)	1.25% p/p Agente Antiblocagem (base PEBD)	1000 ppm Agente de deslizamento em camada de selagem	2500 ppm Agente Antiblocagem em camada de selagem
Para Camada de Pele	DOWLEX 2045.11G + Agente Deslizamento + Agente Antiblocagem	96.1% p/p DOWLEX 2045.11G	2.4% p/p Agente Deslizamento (base PEBD)	1.5% p/p Agente Antiblocagem (base PEBD)	1200 ppm Agente de deslizamento em camada de pele	3000 ppm Agente Antiblocagem em camada de pele
Para Camada de Núcleo	DOWLEX 2045.11G + 25 p/p% INSPIRE 114 PP + Agente de deslizamento + Agente Antiblocagem	72.1 p/p% DOWLEX 2045.11G	2.4% p/p Agente Deslizamento (base PEBD)	1.5% p/p Agente Antiblocagem (base PEBD)	1200 ppm Agente de deslizamento em camada de núcleo	3000 ppm Agente Antiblocagem em camada de núcleo

Tabela 12

		Película de Três Camadas Inventiva A					
		Camada de selagem		Camada de Núcleo		Camada de Pele	
Parâmetro	Unid.						
Velocidade Efetiva	RPM	47,2		48,1		29,5	
Taxa Efetiva	lb/hr	63,6		64		32,4	
Razão de Camada	%	40		40		20	
% FLC		56,9		37,1		15,3	
HP		13		7		2	
Pressão 1	psi	-		1.060		-	
Pressão 2	psi	2.050		1.230		-	
Pressão 3	psi	5.780		2.700		-	
Pressão Tela	psi	5.310		-		4.200	
Pressão Adaptador	psi	4170		2.480		3.500	
Temperatura Fusão	°F	422		425		414	
Largura Achatada	cm	60		60		60	
		Camada A		Camada B		Camada C	
Perfis de Temperatura		Ajus- tada	Efe- tiva	Ajus- tada	Efe- tiva	Ajus- tada	Efe- tiva
Cilindro 1	°F	375	375	375	375	375	377
Cilindro 2	°F	425	425	425	425	425	426
Cilindro 3	°F	380	380	380	383	400	400
Cilindro 4	°F	380	377	380	381	400	400
Adaptador	°F	400	400	400	400	420	420
Bloco	°F			450	446		
Matriz Inferior	°F			450	450		
Matriz Superior	°F			450	450		
Matriz Interna				450	450		
Temp. Ar Externo	°C			45	45		
Temp. Ar Interno	°F			45	75		
Folga de Matriz	mil			70			
Velocidade Global	RPM			53.6			
Taxa Global	lb/hr			160			
BUR				2.5			

Tabela 13

		Película de Três Camadas Inventiva			Película de Três Camadas Comparativa		
		B			A		
		Camada de selagem	Camada de Núcleo	Camada de Pele	Camada Selagem	Camada de Núcleo	Camada de Pele
Parâmetro	Unid.						
Velocidade Efetiva	RPM	48,2	47,6	29,1	50,1	48,5	29,5
Taxa Efetiva	lb/hr	64,4	64,3	32,1	63,5	64,3	32,5
Razão de Camada	%	40	40	20	40	40	20
% FLC		57,7	36,5	15,2	58,2	37,3	15,6
HP		13	7	2	14	7	2
Pressão 1	psi	-	1.130	-	-	1.080	-
Pressão 2	psi	2.570	1.490	-	1.950	1.120	-
Pressão 3	psi	5.500	2.720	-	5.750	2.750	-
Pressão Tela	psi	5.460	-	4.120	5.460	-	4.260
Pressão Adaptador	psi	4.260	2.470	3.450	4.380	2.530	3.540
Temperatura Fusão	°F	426	424	415	425	425	413
Largura Achatada	cm	60	60	60	60	60	60

Tabela 13 (continuação)

Perfis de Temperatura		Camada A		Camada B		Camada C		Camada A		Camada B		Camada C	
		Ajustada	Efetiva	Ajustada	Efetiva	Ajustada	Efetiva	Ajustada	Efetiva	Ajustada	Efetiva	Ajustada	Efetiva
Cilindro 1	°F	375	376	375	375	375	374	375	376	375	375	375	374
Cilindro 2	°F	425	425	425	426	425	425	425	425	425	426	425	425
Cilindro 3	°F	380	382	380	376	400	400	380	380	380	381	400	400
Cilindro 4	°F	380	385	380	383	400	400	380	385	380	381	400	400
Adaptador	°F	400	400	400	399	420	420	400	400	400	400	420	421
Bloco	°F			450	448					450	447		
Matriz Inferior	°F			450	450					450	450		
Matriz Superior	°F			450	450					450	450		
Matriz Interna				450	450					450	451		
Temp. Ar Externo	°C			45	45					45	45		
Temp. Ar Interno	°C			45	75					45	74		
						Película de Três Camadas Inventiva B				Película de Três Camadas Comparativa A			
		Camada de selagem		Camada de Núcleo		Camada de Pele		Camada Selagem		Camada de Núcleo		Camada de Pele	
Parâmetro	Unid.												
Perfil de temp.													
Folga de Matriz	mil			70						70			
Velocidade Global	RPM			53,8						53,6			
Taxa Global	lb/hr			161						160			
BUR				2,5						2,5			

Tabela 14

Película	Temperatura de Selagem Mínima 2 lb de carregamento/1,35 s de tempo de residência		Tempo de Residência Mínimo Enchimento com Ar/Temperatura Mínima de Enchimento	
	HTTT (°C)	Tempo de Residência (s)	HTTT (°C)	Tempo de Residência (s)
Película Película de Três Camadas Comparativa A	Falhou	Falhou	140	2
Película de Três Camada Inventiva A	130	135	135	1,15
Película de Três Camada Inventiva B	135	135	135	1,25

MÉTODOS DE ENSAIO

Densidade:

[0085] Amostras que são medidas para densidade são preparadas de acordo com ASTM D-1928.

[0086] Medições são feitas uma hora após a prensagem das amostras usando ASTM D-792, Método B.

Índice de Fusão:

[0087] O índice de fusão, ou I_2 , é medido de acordo com ASTM D-1238, Condição 190°C/2,16 kg e é reportado como gramas eluídos por 10 minutos. I_{10} é medido de acordo com ASTM D-1238, Condição 190°C/10 kg e é reportado como gramas eluídos por 10 minutos.

Cristalinidade por DSC:

[0088] Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) poderá ser usada para medir o comportamento de fusão e cristalização de um polímero ao longo de uma ampla faixa de temperatura. Por exemplo, o Q1000 DSC da TA Instruments com um RCS (sistema de resfriamento refrigerado) e um autoamostrador é usado para realizar esta análise. Durante o ensaio, é usado um fluxo de purga de nitrogênio gasoso de 50 mL/min. Cada amostra é prensada sob fusão a uma película delgada a cerca de 175°C; a amostra fundida é então resfriada até a temperatura ambiente (~25°C). Um corpo de ensaio de 3-10 mg, diâmetro de 6 mm, é extraído do polímero resfriado, pesado, colocado em uma panela de alumínio leve (cerca de 50 mg), e fechado por recravamento. A análise é então realizada para determinar suas propriedades térmicas.

[0089] O comportamento térmico da amostra é determinado escalonando a temperatura da amostra para cima e para baixo para criar um perfil de fluxo contra temperatura. Primeiro, a

amostra é rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotermicamente durante 3 minutos de maneira a remover seu histórico térmico. Em seguida, a amostra é resfriada até -40°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/minuto e mantida isotermicamente a -40°C durante 3 minutos. A amostra é então aquecida até 150°C (esta é a "segunda rampa térmica") a uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto. As curvas de resfriamento e segundo aquecimento são registradas. A curva de resfriamento é analisada ajustando pontos extremos de linha base desde o início da cristalização até -20°C. A curva de aquecimento é analisada ajustando pontos extremos de linha base desde -20°C até o fim da fusão. Os valores determinados são a temperatura de fusão pico, (T_m), a temperatura de cristalização pico (T_c), o calor de fusão (H_f) (em Joules por grama), e o % de cristalinidade calculado para amostras de polietileno usando a equação 6, mostrada na figura 6.

[0090] O calor de fusão (H_f) e a temperatura de fusão pico são reportados a partir da segunda curva de aquecimento. A temperatura de cristalização pico é determinada a partir da curva de resfriamento.

Varredura de Frequência por Espectroscopia Mecânica Dinâmica (DMS):

[0091] A reologia de fusão, varreduras de frequência a temperatura constante, foram realizadas usando um reômetro TA Instruments Advanced Rheometric Expansion System (ARES) equipado com placas paralelas de 25 mm sob uma purga de nitrogênio. Varreduras de frequência foram realizadas a 190°C para todas as amostras a uma folga de 2,0 mm e a uma deformação constante de 10%. O intervalo de frequência foi de 0,1 a 100 radianos/segundo. A resposta de tensão foi

analisada em termos de amplitude e fase, a partir das quais o módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G''), e a viscosidade dinâmica de fundido (η^*) foram calculados.

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC):

[0092] O sistema de GPC consiste de um cromatógrafo de alta temperatura de 150°C da Waters (Millford, MA) (outros instrumentos de GPC de altas temperaturas adequados incluem o Modelo 210 e o Modelo 220 da Polymer Laboratories (Shropshire, UK) equipado com um refratômetro diferencial (RI) embarcado. Detectores adicionais poderão incluir um detector de infravermelho IR4 da Polymer ChAr (Valencia, Espanha), detector de dispersão de luz de laser biangular Modelo 2040 da Precision Detectors (Amherst, MA), e um viscosímetro de solução de 4 capilares 150R da Viscotek (Houston, TX). Um GPC com os últimos dois detectores independentes e pelo menos um dos primeiros detectores é às vezes referido como "GPC-3D", enquanto que "GPC" isoladamente geralmente se refere a um GPC convencional. Dependendo da amostra, ou o ângulo de 15 graus ou o ângulo de 90 graus do detector de dispersão de luz é usado para fins de cálculo. A coleta de dados é realizada usando um software Viscotek TriSEC, Versão 3, e um Viscotek Data Manager DM400 de 4 canais. O sistema também é equipado com um dispositivo desgaseificador de solvente em linha da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Colunas de GPC de alta temperatura adequadas poderão ser usadas, tais como colunas de 13 micra Shodex HT803 com 30 cm de comprimento ou um pacote de quatro colunas da Polymer Labs de 20 micra de tamanhos de poros mistos (MixA LS, Polymer Labs). O compartimento de carrossel de amostras é operado a 140°C e o compartimento de colunas é

operado a 150°C. As amostras são preparadas a uma concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente. O solvente cromatográfico e o solvente de preparação de amostras contém 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambos os solventes são aspergidos com nitrogênio. As amostras de polietileno são suavemente agitadas a 160°C durante quatro horas. O volume de injeção é de 200 microlitros. A taxa de fluxo através do GPC é ajustada em 1 mL/minuto.

[0093] O jogo de colunas de GPC é calibrado antes de processar os exemplos processando vinte padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita. O peso molecular (MW) dos padrões varia de 580 a 8.400.000 gramas por mol, e os padrões estão contidos em misturas de 6 "coquetéis". Cada mistura de padrões tem pelo menos uma década de separação entre pesos moleculares individuais. As misturas padrão são adquiridas da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados a 0,025 g em 50 mL de solvente para pesos moleculares iguais a ou maiores que 1.000.000 gramas por mol e de 0,05 g em 50 mL de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 por mol. Os padrões de poliestireno foram dissolvidos a 80°C com agitação suave durante 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são processadas primeiro de maneira a reduzir o componente de maior peso molecular de maneira a minimizar a degradação. Os pesos moleculares pico dos padrões de poliestireno são convertidos para M_w de polietileno usando o K de Marc-Houwink e valores de a (às vezes referidos como a) mencionados mais tarde para poliestireno e polietileno. Vide a seção de exemplos para demonstração deste procedimento.

[0094] Com GPC-3D, também são obtidos independentemente a partir de padrões de polietileno estreitos adequados o peso molecular médio absoluto por (" $M_{w,Abs}$ ") e a viscosidade intrínseca usando as mesmas condições mencionadas anteriormente. Esses padrões de polietileno linear estreitos poderão ser obtidos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK, Peças n^{os} PL-2650-0101 e PL-2650-0102).

[0095] A abordagem sistemática para a determinação de desvios de multi-detector é realizada de uma maneira consistente com aquela publicada por Balke, Mourey, *Chromatography Polym*, Capítulo 12 (1992) (Balke, Thitirasakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym*, Capítulo 13, (1992)), otimizando resultados de $\log(M_w$ e viscosidade intrínseca) de detector triplo de poliestireno amplo Dow 1683 (American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH) ou seu equivalente aos resultados de calibração de coluna padrão estreito, são obtidos de maneira consistente com aquela publicada por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) e Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). A concentração injetada global usada na determinação do peso molecular é obtida da área do detector de massa e da constante de detector de massa derivada de um homopolímero de polietileno linear adequado, ou de um dos padrões de polietileno. Os pesos moleculares calculados são obtidos usando uma constante de dispersão de luz derivada de um ou mais dos padrões de polietileno mencionados e um coeficiente de concentração de índice refrativo, dn/dc , de 0,104. Geralmente, a resposta do detector de massa e a constante de dispersão de luz deverão ser determinadas a partir de um

padrão linear com um peso molecular em excesso de 50.000 daltons. A calibração do viscosímetro poderá ser alcançada usando os métodos descritos pelo fabricante ou, alternativamente, usando os valores publicados de padrões lineares adequados tais como Standard Reference Materials (SRM) 1475a, 1482a, 1483, ou 1484a. As concentrações cromatográficas são assumidas suficientemente baixas para eliminar preocupações com efeitos de 2º coeficiente viral (efeitos da concentração no peso molecular).

g' por GPC-3D:

[0096] O índice (g') para o polímero amostra é determinado primeiramente calibrando os detectores de dispersão de luz, viscosidade, e concentração descritos no método de Cromatografia de Permeação em Gel *supra* com homopolímero de polietileno SRM 1475a (ou uma referência equivalente). Os desvios de dispersão de luz e viscosímetro são determinados relativamente ao detector de concentração conforme descrito na calibração. As linhas base são subtraídas dos cromatogramas de dispersão de luz, viscosímetro, e concentração e janelas de integração são então ajustadas assegurando integrar toda a faixa de volume de baixo peso molecular nos cromatogramas de dispersão de luz e viscosímetro que indicam a presença de polímero detectável do cromatograma de índice refrativo. Um polietileno homopolímero linear é usado para estabelecer uma linha de referência linear de Mark-Houwink (MH) injetando uma referência de polietileno de amplo peso molecular tal como um padrão SRM 1475a, calculando o arquivo de dados, e registrando a viscosidade intrínseca (IV) e o peso molecular (M_w), cada qual derivado dos detectores de dispersão de luz e

viscosidade respectivamente, e a concentração conforme determinada pela constante de massa do detector do RI para cada fatia cromatográfica. Para a análise de amostras o procedimento para cada fatia cromatográfica é repetido para obter uma linha de Mark-Houwink. Note-se que para algumas amostras os baixos pesos moleculares, a viscosidade intrínseca e os dados de peso molecular poderão necessitar ser extrapolados de maneira tal que o peso molecular e a viscosidade intrínseca medidos aproximem-se assintoticamente de uma curva de calibração por GPC de homopolímero linear. Para este fim, muitas amostras de polímeros baseados em etileno altamente ramificados requererão que a linha de referência linear seja deslocada ligeiramente para contar pela contribuição de ramificações de cadeia curta antes de proceder com o cálculo do índice de ramificação de cadeia longa (g').

[0097] Um g -primário (g_1') é calculado para cada fatia cromatográfica de amostra ramificada (i) e medindo o peso molecular (M_1) de acordo com a equação 7, conforme mostrado na figura 7, onde o cálculo de cada amostra utiliza $IV_{\text{referência linear } j}$ a peso molecular equivalente M_j , na amostra de referência linear. Em outras palavras, a amostra de IV da fatia (i) e a referência de IV da fatia (j) têm o mesmo peso molecular ($M_i=M_j$). Para simplicidade, as fatias de $IV_{\text{referência linear } j}$ são calculadas a partir de um ajuste polinomial de quinta ordem da Plotagem de Mark-Houwink. A razão de IV , ou g_1' , é apenas obtida para pesos moleculares maiores que 3.500 devido a limitações de sinal-para-ruído nos dados de dispersão de luz. O número de ramificações ao longo do polímero amostra (B_n) em cada fatia de dados (i) poderá ser

determinado usando a equação 8, conforme mostrada na figura 8.

[0098] Finalmente, a quantidade média de LCBf por 1000 carbonos no polímero através de todas as fatias (i) poderá ser determinada usando a equação 9, conforme mostrada na figura 9.

Índice de Ramificação GpcBR por GPC-3D

[0099] Na configuração de GPC-3D, os padrões de polietileno e poliestireno poderão ser usados para medir as constantes de Mark-Houwink, K e a , independentemente para cada um dos dois tipos de polímeros, poliestireno, e polietileno. Estes poderão ser usados para refinar os pesos moleculares equivalentes de polietileno de Williams e Ward na aplicação dos seguintes métodos.

[0100] O índice de ramificação por GpcBR é determinado primeiro calibrando os detectores de dispersão de luz, viscosidade e concentração conforme descrito anteriormente. Linhas base são então subtraídas dos cromatogramas de dispersão de luz, viscosímetro, e concentração. Janelas de integração são então ajustadas para assegurar a integração de toda faixa de volume de retenção de baixo peso molecular nos cromatogramas de dispersão de luz e viscosímetro que indiquem a presença de polímero detectável a partir do cromatograma de índice refrativo. Padrões de polietileno linear são então usados para estabelecer constantes de Mark-Houwink de polietileno e poliestireno conforme descrito anteriormente. Obtidas as constantes, os dois valores são usados para construir duas calibrações convencionais de referências lineares ("cc") para peso molecular de polietileno e viscosidade intrínseca de polietileno como uma função do

volume de eluição, conforme mostrado nas equações 10 e 11, figuras 10 e 11, respectivamente.

[0101] O índice de ramificação por gpcBR é um método robusto para a caracterização de ramificações de cadeia longa. Vide Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC-TREF for Polyolefin Characterization", *Macrom. Symp.*, 2007, 257, 29-45. O índice evita os cálculos de GPC-3D fatia-por-fatia tradicionalmente usados na determinação de valores de g' e cálculos de frequência de ramificação em favor de áreas de detector de polímero inteiras e produtos pontuais de área. A partir dos dados de GPC-3D, poder-se-á obter o M_w mássico da amostra pelo detector de dispersão de luz (LS) usando o método da área de pico. O método evita a razão fatia-por-fatia do sinal de detector de dispersão de luz para sinal de detector de concentração conforme requerido na determinação de g' .

[0102] O cálculo de área na equação 12, mostrada na figura 12, oferece mais precisão uma vez que se trata de uma área de amostra global muito menos sensível à variação causada ruído de detector e ajustes de GPC na linha base e limites de integração. De maneira mais importante, o cálculo da área de pico não é afetado pelos desvios de volume de detectores. Semelhantemente, a viscosidade intrínseca (IV) de amostra de alta precisão é obtida pelo método de área mostrado na equação 13, conforme mostrado na figura 13, onde DP_i significa sinal de pressão diferencial monitorado diretamente do viscosímetro em linha.

[0103] Para determinar o índice de ramificação por gpcBR, a área de eluição de dispersão de luz para o polímero amostra é usada para determinar o peso molecular da amostra. A área

de eluição de detector de viscosidade para o polímero amostra é usada para determinar a viscosidade intrínseca (IV ou $[\eta]$) da amostra.

[0104] Inicialmente, o peso molecular e a viscosidade intrínseca para uma amostra padrão de polietileno linear, tal como SEM 1475a ou equivalente, são determinados usando calibrações convencionais para ambos o peso molecular e a viscosidade intrínseca como uma função do volume de eluição, conforme equações 14 e 15, conforme mostradas nas figuras 14 e 15, respectivamente.

[0105] A equação 16, conforme mostrada na figura 16, é usada para determinar o índice de ramificação, onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca medida, $[\eta]_{cc}$ é a viscosidade intrínseca partindo da calibração convencional, M_w é o peso molecular médio ponderal, e $M_{w,cc}$ é o peso molecular médio ponderal da calibração convencional. O M_w por dispersão de luz (LS) usando a equação 12, conforme mostrada na figura 12, é comumente referido como o M_w absoluto; enquanto que $M_{w,cc}$ da equação 14, conforme mostrada na figura 14, usando a curva de calibração de peso molecular por GPC convencional é frequentemente referido como o M_w da cadeia polimérica. Todos os valores estatísticos com o subscrito "cc" são determinados usando seus respectivos volumes de eluição, a correspondente calibração convencional conforme anteriormente descrita, e a concentração (C_i) derivada da resposta do detector de massa. Os valores não subscritos são valores medidos com base no detector de massa, LALLS, e áreas de viscosímetro. O valor de K_{PE} é ajustado iterativamente até que a amostra de referência linear ter um valor medido de gpcBR de zero. Por exemplo, os valores finais para a e $\text{Log } K$ para a determinação do gpcBR

neste caso particular são 0,725 e -3,355, respectivamente, para polietileno, e 0,722 e -3,993 para poliestireno, respectivamente.

[0106] Uma vez determinados os valores de a e K , o procedimento é repetido usando as amostras ramificadas. As amostras ramificadas são analisadas usando as constantes de Mark-Houwink finais como os melhores valores de calibração "cc" e aplicando as equações 12-16, conforme mostradas nas figuras 12-16, respectivamente.

[0107] A interpretação de gpcBR é direta. Para polímeros lineares, o gpcBR calculado a partir da equação 16, conforme mostrada na figura 16, será próximo de zero, uma vez que os valores medidos por LS e viscosimetria estarão próximos do padrão de calibração convencional. Para polímeros ramificados, o gpcBR será maior que zero, especialmente com altos níveis de LCB, uma vez que o M_w medido do polímero será mais alto que o $M_{w,cc}$ calculado e o IV_{cc} calculado será mais alto que a viscosidade intrínseca (IV) medida do polímero. Aliás, o valor de gpcBR representa a mudança fracionária da IV devido ao efeito de contração molecular como resultado da ramificação do polímero. Um valor de gpcBR de 0,5 a 2,0 significaria um efeito de contração de tamanho molecular no nível de 50% e 200%, respectivamente, contra um peso molecular equivalente de polímero linear.

[0108] Para estes exemplos particulares, a vantagem de usar gpcBR em comparação com os cálculos de índice g' e frequência de ramificação se deve à maior precisão do gpcBR. Todos os parâmetros usados na determinação do índice por gpcBR são obtidos com boa precisão e não são afetados detrimentalmente pela baixa resposta do detector de GPC-3D

com pesos moleculares altos do detector de concentração. Erros no alinhamento de volume do detector também não afetam a precisão da determinação do índice por gpcBR. Em outros casos particulares, outros métodos para determinar momentos de M_w poderão ser preferíveis à técnica acima mencionada.

Método de CEF

[0109] A análise de distribuição de comonomero é realizada por Fracionamento de Eluição de Cristalização (CEF) (Polymer Char na Espanha) (B. Monrabal et al., Macrom. Symp. 257, 71-79 (2007)). Orto-diclorobenzeno (ODCB) com 600 ppm de antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT) é usado como solvente. A preparação da amostra é feita por autoamostrador a 160°C durante 2 horas sacudindo a 4 mg/mL (salvo especificação em contrário). O volume de injeção é de 300 µL. O perfil de temperatura do CEF é: cristalização a 3°C/min. de 110°C a 30°C, o equilíbrio térmico a 30°C durante 5 minutos, eluição a 3°C/min. de 30°C a 140°C. A taxa de fluxo durante a cristalização é de 0,052 mL/min. A taxa de fluxo durante a eluição é de 0,50 mL/min. Os dados são coletados a um ponto de dado/segundo.

[0110] A coluna de CEF é preenchida pela The Dow Chemical Company com contas de vidro de 125 µm ± 6% (MO-SCI Specialty Products) com tubagem de 1/8 de polegada. As contas de vidro são lavadas com ácido pela MO-SCI Specialty a pedido da The Dow Chemical Company. O volume da coluna é de 2,06 mL. A calibração de temperatura da coluna é realizada usando uma mistura de NIST Standard Reference Material Linear Polyethylene 1475a (1,0 mg/mL) e Eicosano (2 mg/mL) em ODCB. A temperatura é calibrada ajustando a taxa de aquecimento de eluição de maneira tal que o polietileno linear NIST 1475a

tenha uma temperatura pico em 101,0°C, e o Eicosano tenha uma temperatura pico de 30,0°C. A resolução da coluna de CEF é calculada com uma mistura de polietileno linear NIST 1475a (1,0 mg/mL) e hexacontano (Fluka, purum, $\geq 97.0\%$, 1 mg/mL). Uma separação por linha base de hexacontano e polietileno NIST 1475a é obtida. A área de hexacontano (de 35,0°C a 67,0°C) para a área de NIST 1475a de 67,0 a 110,0°C é de 50 para 50, a quantidade fracionária de solúveis abaixo de 35,0°C é <1,8% p/p. A resolução da coluna de CEF é definida na equação 17, conforme mostrada na figura 17, onde a resolução da coluna é de 6,0.

Método de CDC

[0111] A Constante de Distribuição de Comonômero (CDC) é calculada a partir do perfil de distribuição de comonômero por CEF. CDC é definida como Índice de Distribuição de Comonômero dividido pelo Fator de Formato de Distribuição de Comonômero dividido por 100, conforme mostrado na equação 1, figura 1.

[0112] O índice de distribuição de comonômero significa a fração em peso total de cadeias poliméricas com o teor de monômero variando de 0,5 do teor de comonômero mediano (C_{mediano}) e 1,5 do C_{mediano} de 35,0 a 119,0°C. O Fator de Formato de Distribuição de Comonômero é definido como a razão da meia largura do perfil de distribuição de comonômero dividida pelo desvio padrão do perfil de distribuição de comonômero da temperatura pico (T_p).

[0113] A CDC é calculada a partir do perfil de distribuição de comonômero por CEF, e a CDC é definida como o Índice de Distribuição de Comonômero dividido pelo Fator de Formato de Distribuição de Comonômero multiplicado por 100,

conforme mostrado na equação 1, figura 1, e sendo que o índice de distribuição de comonômero significa a fração em peso total de cadeias poliméricas com o teor de monômero variando de 0,5 do teor de comonômero mediano (C_{mediano}) e 1,5 do C_{mediano} de 35,0 a 119,0°C, e sendo que o fator de Formato de Distribuição de Comonômero é definido como a razão da meia largura do perfil de distribuição de comonômero dividida pelo desvio padrão do perfil de distribuição de comonômero da temperatura pico (T_p).

[0114] A CDC é calculada de acordo com as seguintes etapas:

(A) Obter uma fração em peso a cada temperatura (T) ($p/p(T)$) de 35,0°C a 119,0°C com um aumento escalonado de temperatura de 0,200°C a partir do CEF de acordo com a equação 2, conforme mostrado na figura 2;

(B) Calcular a temperatura mediana (T_{mediana}) à fração em peso cumulativa de 0,500, de acordo com a equação 3, conforme mostrada na figura 3;

(C) Calcular o correspondente teor de comonômero mediano em moles% (C_{mediano}) na temperatura mediana (T_{mediana}) usando a curva de calibração de teor de comonômero de acordo com a equação 4, conforme mostrada na figura 4;

(D) Construir uma curva de calibração de teor de comonômero usando uma série de materiais de referência com quantidade conhecida de teor de comonômero, i.é, onze materiais de referência com distribuição de comonômero estreita (distribuição de comonômero mono-modal em CEF de 35,0 a 119,0°C) com M_w médio ponderal de 25.000 a 115.000 (medido por GPC convencional) a um teor de comonômero variando de 0,0 mol% a 7,0 moles% são analisados por CEF sob as mesmas

condições experimentais especificadas nas seções experimentais de CEF;

(E) Calcular a calibração do teor de comonômero usando a temperatura pico (T_p) de cada material de referência e seu teor de comonômero; a calibração é calculada de cada material de referência conforme mostrado na fórmula 4, figura 4, onde R^2 é a constante de correlação;

(F) Calcular o Índice de Distribuição de Comonômero a partir da fração em peso total com um teor de comonômero variando de $0,5 \cdot C_{\text{mediano}}$ a $1,5 \cdot C_{\text{mediano}}$. Caso T_{mediana} seja mais alta que $98,0^\circ\text{C}$, o Índice de Distribuição de Comonômero é definido como 0,95;

(G) Obter a altura de pico máxima do perfil de distribuição de comonômero por CEF buscando cada ponto de dado para o pico mais alto de $35,0^\circ\text{C}$ a $119,0^\circ\text{C}$ (caso os dois picos sejam idênticos, então é selecionado o pico da temperatura mais baixa); a meia largura é definida como a diferença de temperatura entre a temperatura anterior e a temperatura posterior no meio da altura máxima de pico, a temperatura anterior na metade do pico máximo é buscada para adiante a partir de $35,0^\circ\text{C}$, enquanto que a temperatura posterior na metade do pico máximo é buscada para trás a partir de $119,0^\circ\text{C}$, no caso de uma distribuição bimodal bem definida onde a diferença entre as temperaturas pico é igual a ou maior que 1,1 vezes a soma da meia largura de cada pico, a meia largura da composição de polímero baseado em etileno inventiva é calculada como a média aritmética da meia largura de cada pico;

(H) Calcular o desvio padrão de temperatura ($Stdev$) de acordo com a equação 5, conforme mostrada na figura 5.

[0115] Método de medição de deformação ("creep") a viscosidade a cisalhamento zero:

[0116] Viscosidades a cisalhamento zero são obtidas por ensaios de deformação que são conduzidos em um reômetro controlado por tensão G2 (TA Instruments, New Castle, Del) usando placas paralelas com 2 mm de diâmetro a 190°C. A estufa do reômetro é ajustada na temperatura do ensaio durante pelo menos 30 minutos, para zerar históricos. Na temperatura de ensaio um disco de amostra moldado por compressão é inserido entre as placas e deixado atingir o equilíbrio por 5 minutos. A placa superior é então abaixada até 50 µm acima da folga para ensaio desejado (1,5 mm). Qualquer material supérfluo é aparado e a placa superior é abaixada até a folga desejada. Medições são feitas sob purga de nitrogênio a uma taxa de 5 L/min. O tempo de deformação padrão é ajustado em 2 horas.

[0117] Uma constante de baixa tensão de cisalhamento de 20 Pa é aplicada para todas as amostras para assegurar que a taxa de cisalhamento estacionária esteja suficientemente baixa para estar na região Nep/poniana. As taxas de cisalhamento em estado estacionário estão na faixa de 10^{-3} a 10^{-4} s^{-1} para as amostras neste estudo. O estado estacionário é determinado tomando uma regressão linear para todos os dados na última janela de tempo de 10% da plotagem de $\log(t)$, onde $J(t)$ é a compliância de deformação e t é o tempo de deformação. Caso a inclinação da regressão linear seja maior que 0,97, se considerarmos que o estado estacionário tenha sido atingido, então o ensaio de deformação é interrompido. Em todos os casos neste estudo a inclinação atenderá o critério dentro de 2 horas. A taxa de cisalhamento de estado

estacionário é determinada pela inclinação da regressão linear de todos os pontos de dados na última janela de tempo de 10% da plotagem de ϵ contra t , onde ϵ é a deformação. A viscosidade de cisalhamento zero é determinada como a razão da deformação aplicada para a taxa de cisalhamento de estado estacionário.

[0118] Para determinar se a amostra foi degradada durante o ensaio de deformação, um ensaio de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude é conduzido antes e após o ensaio de deformação no mesmo corpo de ensaio de 0,1 a 100 rad/s. Os valores de viscosidade complexa dos dois ensaios são comparados. Caso a diferença dos valores de viscosidade a 0,1 rad/s seja maior que 5%, a amostra é considerada como tendo sido degradada durante o ensaio de deformação, e o resultado é descartado.

[0119] A razão de viscosidade a cisalhamento zero (ZSVR) é definida como a razão da viscosidade a cisalhamento zero (ZSV) do material de polietileno ramificado para a ZSV do material de polietileno linear no peso molecular médio ponderal equivalente (M_w -gpc) conforme mostrado na equação 18, conforme mostrada na figura 18.

[0120] O valor de ZSV é obtido do ensaio de deformação a 190°C pelo método descrito acima.

[0121] O valor de M_w -gpc é determinado pelo método de GPC convencional. A correlação entre a ZSV de um polietileno linear e seu M_w -gpc foi estabelecida com base em uma série de materiais de referência de polietileno linear. A descrição da correlação entre ZSV- M_w poderá ser encontrada no registro da ANTEC: Karjala, Teresa P.; Sammler Robert L.; Mangnus, Marc A.; Hazlitt, Lonnie G.; Johnson, Mark S.; Hagen, Charles M.,

Jr.;Huang, Joe W.L.; Reichek, Kenneth N. Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins. Annual Technical Conference _ Society of Plastics Engineers (2008), 66^a 887-891.

Método de NMR de H¹

[0122] 3,26 g de solução de estoque são adicionados a 0,133 g de amostra de poliolefina em um tubo de NMR de 10 mm. A solução de estoque é uma mistura de tetracloroetano-d₂ (TCE) e percloroetileno (50:50 p/p) com Cr³⁺ 0,001 M. A solução no tubo é purgada com N₂ durante 5 minutos para reduzir a quantidade de oxigênio. O tubo de amostra tampado é deixado à temperatura ambiente da noite para o dia para intumescer a amostra de polímero. A amostra é dissolvida a 110°C com agitação. As amostras estão livres de aditivos que possam contribuir para insaturação, p.ex., agentes de deslizamento tais como a erucamida.

[0123] Os NMR de H¹ são executados com uma criossonda a 120°C em um espectrômetro Bruker AVANCE 400 MHz.

[0124] Dois experimentos são executados para obter a insaturação: os experimentos de controle e de pressaturação dupla.

[0125] Para o experimento de controle, os dados são processados com função de janela exponencial com LB=1 Hz, a linha base foi corrigida de 7 para -2 ppm. O sinal de H¹ residual de TCE é ajustado em 100, a integral L_{total} de -0,5 a 3 ppm é usada como o sinal de polímero inteiro no experimento de controle. O número de grupos CH₂, NCH₂ no polímero é calculado conforme segue:

$$NCH_2 = L_{total} / 2$$

[0126] Para o experimento de pressaturação dupla, os dados

são processados com função de janela exponencial com LB=1 Hz, a linha base tendo sido corrigida de 6,6 para 4,5 ppm. O sinal de H¹ residual de TCE é ajustado em 100, as correspondentes integrais para insaturações (I_{vinileno}, I_{trissubstituído}, I_{vinila} e I_{vinilideno}) foram integradas com base na região mostrada na figura 2. O número de unidades de insaturação para vinileno, trissubstituído, vinila e vinilideno são calculados:

$$N_{\text{vinileno}} = I_{\text{vinileno}} / 2$$

$$N_{\text{trissubstituído}} = I_{\text{trissubstituído}}$$

$$N_{\text{vinila}} = I_{\text{vinila}} / 2$$

$$N_{\text{vinilideno}} = I_{\text{vinilideno}} / 2$$

[0127] As unidades de insaturação/1.000.000 carbonos é calculada conforme segue:

$$N_{\text{vinileno}} / 1.000.000C = (N_{\text{vinileno}} / N_{\text{CH}_2}) * 1.000.000$$

$$N_{\text{trissubstituído}} / 1.000.000C = (N_{\text{trissubstituído}} / N_{\text{CH}_2}) * 1.000.000$$

$$N_{\text{vinilao}} / 1.000.000C = (N_{\text{vinila}} / N_{\text{CH}_2}) * 1.000.000$$

$$N_{\text{vinilideno}} / 1.000.000C = (N_{\text{vinilideno}} / N_{\text{CH}_2}) * 1.000.000$$

[0128] O requisito para análise de NMR de insaturação inclui: nível de quantificação é $0,47 \pm 0,02 / 1.000.000$ carbonos para Vd2 com 200 varreduras (menos que 1 hora de aquisição de dados incluindo o tempo para efetuar o experimento de controle) com 3,9% p/p de amostra (para estrutura Vd2, vide *Macromolecules*, vol. 38, 6988, 2005), criosonda de alta temperatura de 10 mm. O nível de quantificação é definido como uma razão de sinal para ruído de 10.

[0129] A referência de deslocamento químico é ajustada em 6,0 ppm para o sinal de H do próton residual de TCT-d2. O controle é processado com pulso ZG, TD 32768, NS 4, DS 12,

SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 14s. O experimento de pressaturação dupla é operado com uma sequência de pulso modificada, 01P 1,354 ppm, 02P 0,960 ppm, PL9 57 db, PL21 70 db, TD 32768, NS 200, DS 4, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 1 s, D13 13s. As sequências de pulso modificadas para insaturação com espectrômetro Bruker AVANCE 400 MHz são mostradas na figura 21.

Teor de Gel

[0130] O teor de gel é determinado de acordo com ASTM D-2765-01 Método A em xileno. A amostra é cortada de acordo com o tamanho requerido com uma lâmina de barbear.

[0131] Condições de Ensaio de Película

[0132] As seguintes propriedades físicas são medidas nas películas produzidas:

- Turvação Total (Global), Superficial, e Interna: Amostras medidas para turvação global e turvação interna são amostradas e preparadas de acordo com ASTM D-1003. A turvação interna foi obtida por combinação de índices refrativos usando óleo mineral em ambos os lados das películas. Um Hazegard Plus (BYK-Gardner USA, Columbia, MD) é usado para os ensaios. A turvação superficial é determinada como a diferença entre a turvação global e a turvação interna (Turvação = Turvação Interna + Turvação Superficial). A turvação superficial tende a estar relacionada com a aspereza da película, onde a turvação superficial aumenta com a aspereza superficial da película. A razão da turvação superficial para a turvação interna é o valor da turvação superficial dividido pelo valor da turvação interna ($S/I = \text{Turvação Superficial} / \text{Turvação Interna}$);

- Brilho a 45°: ASTM D-2457

- Resistência à Rasgadura de Elmendorf DM e DT. Os dados reportados estão normalizados com relação à espessura da película em mils;
- Resistência ao Impacto DM e DT: ASTM D-882;
- Resistência ao Impacto de Dardo: ASTM D-1709; e
- Resistência à Perfuração: A perfuração é medida em um Instron Model 4201 com Sintech Testworks Software Version 3.10. O tamanho do corpo de ensaio é de 6"x 6" e 4 medições são feitas para determinar o valor de perfuração médio. A película é condicionada durante 40 horas após a produção da película e pelo menos 24 horas em um laboratório controlado por ASTM. Uma célula de carga de 100 lb é usada com um prendedor de corpo de ensaio redondo de 12,56"quadradas. A sonda de perfuração é uma bola de aço inoxidável polido com ½" de diâmetro com um comprimento de trajeto máximo de 7,5". Não existe comprimento de calibre; a sonda está tão próxima quanto possível a, mas sem tocar, o corpo de ensaio. A velocidade de cruzeta usada é de 10"/minuto. A espessura é medida no meio do corpo de ensaio. A espessura da película, a distância percorrida pela cruzeta, e a carga pico são usadas para determinar a perfuração pelo software. A sonda de perfuração é limpa usando um "Kim-wipe" após cada corpo de ensaio.

[0133] Salvo afirmação em contrário, implícito do contexto, ou convencional na técnica, todas as partes e percentagens são baseadas em peso.

[0134] Todos os pedidos, publicações, patentes, procedimentos de ensaio, e outros documentos citados, incluindo documentos de prioridade, estão plenamente incorporados por referência até onde tal divulgação não seja

inconsistente com as composições e métodos divulgados e para todas as jurisdições nas quais tal incorporação seja permitida.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polímero baseado em etileno, caracterizada pelo fato de conter mais que 50 mol por cento do monômero de etileno polimerizado, baseado na quantidade total de monômeros polimerizáveis, uma Constante de Distribuição de Comonômero na faixa de superior a 45 a inferior a 400, sendo que a composição tem menos que 120 unidades de insaturação totais/1.000.000 C.
2. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a composição compreender de 0,01 a 3 cadeias de ramificação longa/1000 carbonos.
3. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter uma razão de viscosidade-cisalhamento zero (ZSVR) de pelo menos 2.
4. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de compreender ainda menos que 20 unidades de insaturação de vinilideno/1.000.000C.
5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a composição ter uma distribuição de peso molecular bimodal.
6. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a com ter uma distribuição de peso molecular (MWD) multi-modal.
7. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de adicionalmente compreender um único pico de fusão por DSC.
8. Formulação termoplástica, caracterizada pelo fato de compreender a composição conforme definida na reivindicação 1 e pelo menos um outro polímero.
9. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada pelo fato de a composição ter sido pelo menos parcialmente reticulada (pelo menos 5% de gel).

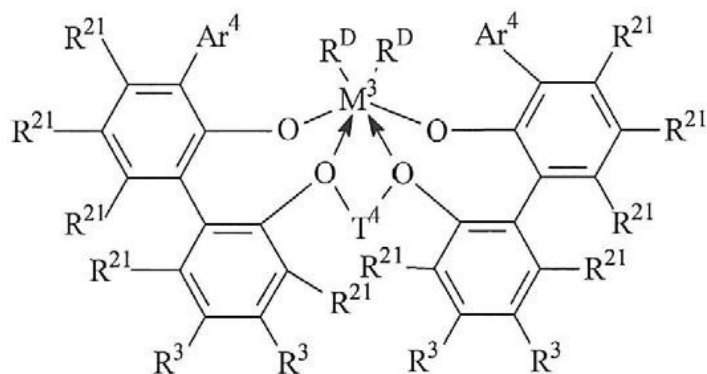
10. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a composição ter um perfil de distribuição de comonomero compreendendo uma distribuição mono- ou bimodal na faixa de temperatura de 35°C a 120°C, excluindo purga.

11. Composição de polímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender um Mw de 17.000 a 220.000.

12. Processo de polimerização, para formar a composição de polímero baseado em etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

(A) polimerizar etileno e opcionalmente uma ou mais α -olefinas na presença de um primeiro catalisador de maneira a formar um polímero baseado em etileno semi-cristalino em um primeiro reator ou uma primeira parte de um reator multi-parte; e

(B) reagir etileno frescamente suprido e opcionalmente uma ou mais α -olefinas na presença de um segundo catalisador compreendendo um catalisador organometálico formando assim uma composição de polímero baseado em etileno em pelo menos um outro reator ou uma parte posterior de um reator multi-parte, sendo que o catalisador de (A) e (B) poderá ser igual ou diferente, e cada qual é um complexo metálico de um ariloxiéter polivalente correspondente à fórmula:



onde M^3 é Ti, Hf, ou Zr;

Ar^4 é independentemente em cada ocorrência um grupo arila C_{9-10} substituído, sendo que os substituintes, independentemente em cada ocorrência, são selecionados do grupo consistindo de grupos alquila, cicloalquila, ou arila; e derivados substituídos com halotrihidrocarbilsilila e halohidrocarbila destes, com a ressalva de que a pelo menos um substituinte falta co-planaridade com o grupo arila ao qual esteja ligado; T^4 é independentemente em cada ocorrência um grupo alquileno, cicloalquileno, ou cicloalquenileno C_{2-20} , ou um derivado inertemente substituído deste;

R^{21} é independentemente em cada ocorrência hidrogênio, halo, um grupo hidrocarbila, trihidrocarbilsilila, trihidrocarbilsililhidrocarbila, alcóxi ou di(hidrocarbíl)amino de até 50 átomos não contando hidrogênio;

R^3 é independentemente em cada ocorrência hidrogênio, halo, hidrocarbila, trihidrocarbilsilila, trihidrocarbilas-sililhidrocarbila, alcóxi ou amino de até 50 átomos não contando hidrogênio, ou dois grupos R^3 no mesmo anel de arileno em conjunto ou um grupo R^3 e um R^{21} no mesmo ou outro grupo arileno em conjunto formam um grupo ligante divalente ligado ao grupo arileno em duas posições ou ligam entre si

1/6

$$\text{CDC} = \frac{\text{Índice de Distribuição de Comonômero}}{\text{Fator de Formato de Distribuição de Comonômero}} = \frac{\text{Índice de Distribuição de Comonômero} \cdot 100}{\text{Meia Largura/Stdev}}$$

Equação 1

FIG.1

$$\int_{35}^{119.0} w_T(T) dT = 1$$

Equação 2

FIG.2

$$\int_{35}^{T_{mediana}} w_T(T) dT = 0.5$$

Equação 3

FIG.3

$$\ln(1 - \text{teor de comonômero}) = - \frac{207.26}{273.12 + T} + 0.55333$$

$R^2 = 0.997$

Equação 4

FIG.4

$$\text{Stdev} = \sqrt{\sum_{35.0}^{119.0} (T - T_p)^2 * w_T(T)}$$

Equação 5

FIG.5

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

Equação 6

FIG.6

2/6

$$g_i' = (IV_{amostra,j} / IV_{referência linear,j})$$

Equação 7

FIG.7

$$\left[\frac{IV_{amostra,j}}{IV_{referência linear,j}} \right]_{M_i=j}^{1.33} = \left[\left(1 + \frac{B_{n,i}}{7} \right)^{1/2} + \frac{4}{9} \frac{B_{n,i}}{\pi} \right]^{-1/2}$$

Equação 8

FIG.8

$$LCBf = \frac{\sum_{M=3500}^i \left(\frac{B_{n,i}}{M_i / 14000} c_i \right)}{\sum c_i}$$

Equação 9

FIG.9

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

Equação 10

FIG.10

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

Equação 11

FIG.11

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

Equação 12

FIG.12

3/6

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

Equação 13

FIG.13

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

Equação 14

FIG.14

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

Equação 15

FIG.15

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

Equação 16

FIG.16

Resolução = $\frac{\text{Temperatura pico de NIST 1475a} - \text{Temperatura Pico de Hexacontano}}{\text{Largura de meia altura de NIST 1475a} + \text{Largura de meia altura de Hexacontano}}$

Equação 17

FIG.17

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2.29 \times 10^{-15} M_{w-gpc}^{3.65}}$$

Equação 18

FIG.18

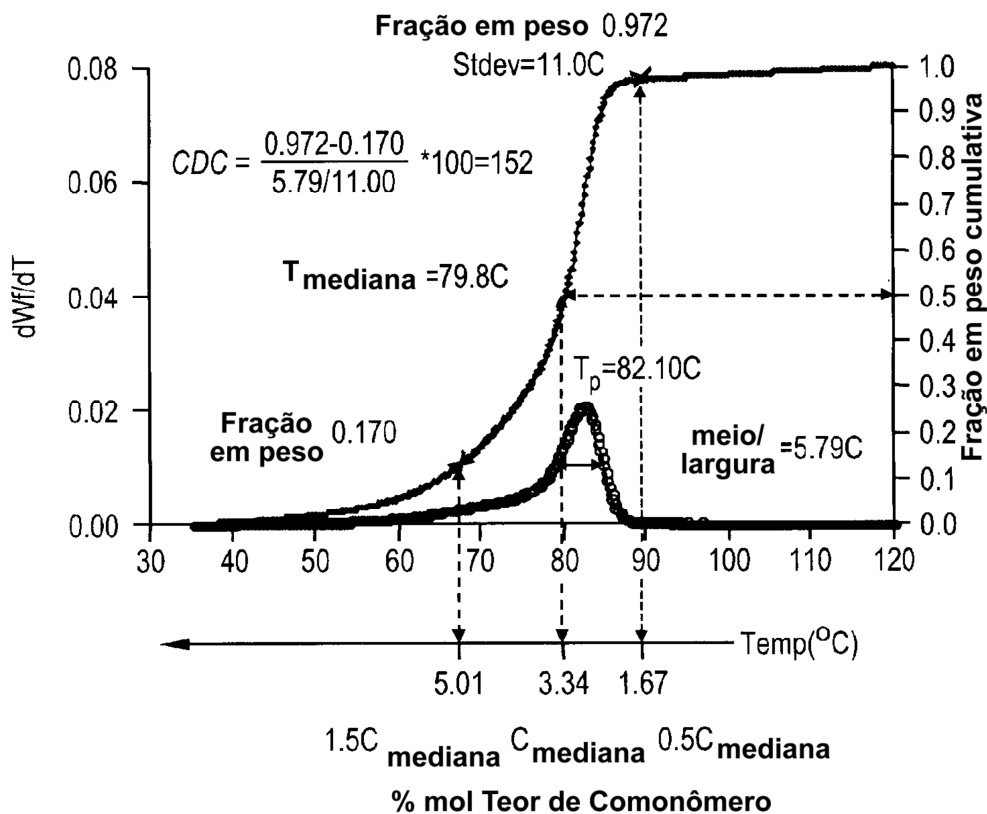


FIG.19

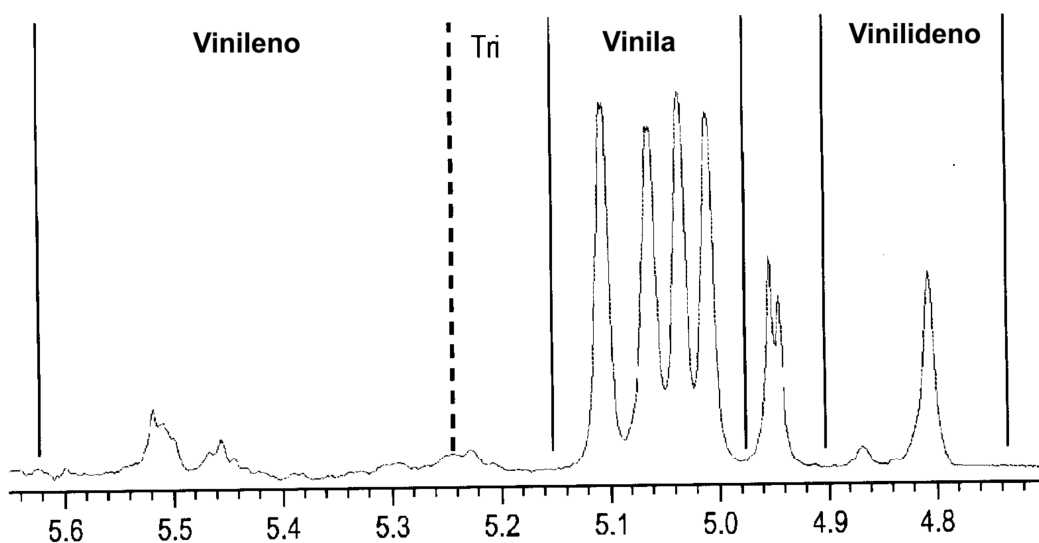


FIG.20

5/6

```
;lc1prf2_zz  
prosol relations=<lcnmr>  
#include <Avance.incl>
```

```
"d12=20u"  
"d11=4u"
```

```
1 ze  
d12 pl21:f2  
2 30m  
d13  
d12 pl9:f1  
d1 cw:f1 ph29 cw:f2 ph29  
d11 do:f1 do:f2  
d12 pl1:f1  
p1 ph1  
go=2 ph31  
30m mc #0 to 2 F0(zd)  
exit
```

```
ph1=0 2 2 0 1 3 3 1  
ph29=0  
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1
```

FIG.21

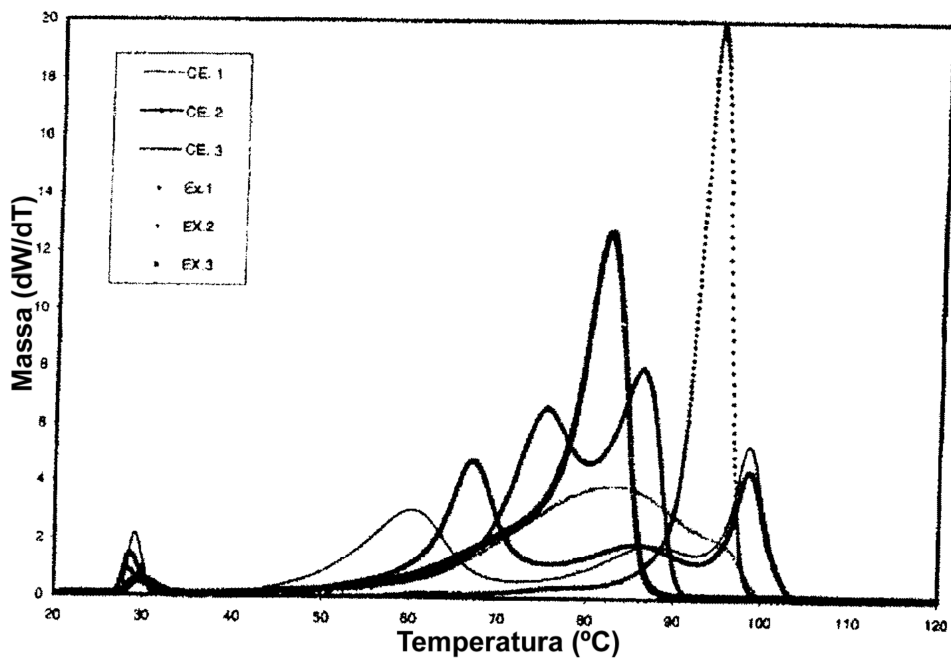


FIG.23

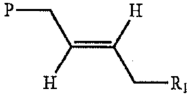
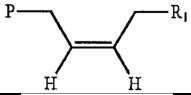
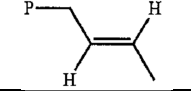
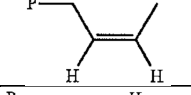
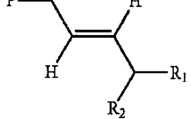
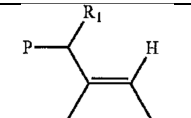
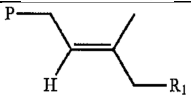
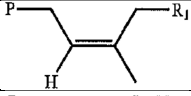
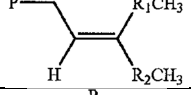
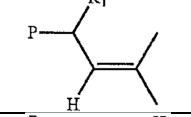
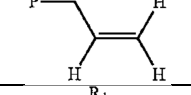
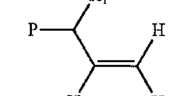
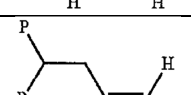
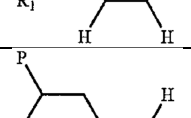
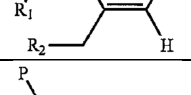
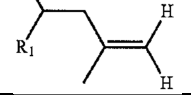
GRUPO	ESTRUTURA	NOTAÇÃO
Vinileno		Vinileno 1
		
		Vinileno 2
		
		Vinileno 3
Trissubstituído insaturado		Trissubstituído
		
		
		
		
Vinila		Vinila 1
		Vinila 2
		Vinila 3
Vinilideno		Vinilideno 1
		Vinilideno 2
		Vinilideno 3

FIG.22