



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

(11) BR 112012003072-8 B1



(22) Data do Depósito: 04/08/2010

(45) Data de Concessão: 17/11/2020

(54) Título: POLIMERO À BASE DE ETILENO, COMPOSIÇÃO E CAMADA DE PELÍCULA

(51) Int.Cl.: C08F 10/02; C08L 23/04; C08J 5/18.

(30) Prioridade Unionista: 10/08/2009 US 61/232,528.

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

(72) Inventor(es): TERESA P. KARJALA; COLLEEN M. TICE; JOSE ORTEGA; LORI L. KARDOS; WALLACE W. YAU; JIAN WANG.

(86) Pedido PCT: PCT US2010044389 de 04/08/2010

(87) Publicação PCT: WO 2011/019563 de 17/02/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 10/02/2012

(57) Resumo: POLÍMERO À BASE DE ETILENO, COMPOSIÇÃO E CAMADA DE PELÍCULA É descrito um polímero á base de etileno caracterizado por ter uma densidade de cerca de 0,9 a cerca de 0,94 gramas por centímetros cúbicos, uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de cerca de 4 a cerca de 10, um índice de fusão (I2) de cerca de 0,05 a cerca de 2 gramas por 10 minutos, um valor gpcBR maior que 0,05 como determinado por um Índice de ramificação gpcBR e um valor Y maior que 0,4. Este polímero à base de etileno é especialmente útil para mistura com outros polímeros tais como LLDPE. Quando a mistura é convertida em película, especialmente em uma película retrátil, a película demonstra boa óptica, boa tensão a retração, elevada rigidez, alto módulo de tensão, e resistência á tensão. Quando esta resina é misturada com um LLDPE em uma linha de sopro de película, os melhoramentos são vistos na opacidade ("haze"), brilho, transparência, e rompimento ("tear") MD e CD, quando comparado a um LDPE comparativo.

"POLÍMERO À BASE DE ETILENO, COMPOSIÇÃO E CAMADA DE PELÍCULA"

Antecedentes da invenção

[001] Existem muitos tipos de polietilenos feitos e vendidos atualmente. Um tipo particular é feito por vários fornecedores e vendido em grandes quantidades. Este polietileno é chamado de polietileno de baixa densidade com radical livre de alta pressão (usualmente chamado de LDPE) e é normalmente produzido, utilizando um reator tubular ou um reator autoclave ou, algumas vezes, uma combinação desses. Algumas vezes, os usuários de polímeros misturam LDPE com outros polímeros, tais como polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) para tentar modificar as propriedades, tais como a capacidade de escoamento/fluidez ("flowability") ou de processabilidade.

[002] Foram descobertos novos polímeros LDPE, os quais especialmente quando misturados com LLDPE, podem ter uma retração melhorada em combinação com rigidez favorável, resistência à tensão, resistência à fusão e óptica, enquanto mantém outros atributos de desempenho.

Sumário da invenção

[003] Em uma concretização, a invenção é um polímero à base de etileno, preferivelmente, um homopolímero ou um copolímero, caracterizado por ter uma densidade de cerca de 0,9 a cerca de 0,94 gramas por centímetro cúbico, uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de cerca de 4 a cerca de 10, preferivelmente cerca de 4 a cerca de 6, um índice de fusão (I_2) de cerca de 0,05 a cerca de 2 gramas por 10 minutos, preferivelmente menos que 0,8, mais preferivelmente, menos que 0,5 gramas/10 minutos, um valor de gpcBR maior que

0,05 como determinado pelo Índice de ramificação gpcBR e um valor Y de caracterização GPC-LS maior que cerca de 0,4, preferivelmente, maior que cerca de 0,5. Preferivelmente, o polímero à base de etileno tem uma resistência a fusão a 190°C em cN maior que 9 cN. Pelo menos uma camada de película ("film layer") compreendendo o polímero à base de etileno pode ser feita, especialmente, onde a camada de película tem uma tensão de retração (MD) na direção da máquina maior que 82,7 kPa (12 psi) .

[004] Preferivelmente, o polímero à base de etileno tem um cc-GPC MW em g/mol e uma relação de viscosidade de cisalhamento zero (η_0) (Pa*s) $\log (\eta_0$ (Pa*s em 190°C)) > $12,333 * \log(\text{ccGPC MW em g/mol}) - 56,367$, especialmente onde o índice de fusão do polímero à base de etileno é menor que 0,7 gramas/10 minutos, preferivelmente, o $\log (\text{ccGPC Mw em g/mol})$ é maior que 4,88.

[005] O polímero à base de etileno pode ser utilizado em uma composição compreendendo o polímero à base de etileno e pelo menos um outro polímero natural ou sintético, especialmente, onde o polímero sintético é selecionado do grupo consistindo de um polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), um polietileno de alta densidade (HDPE), e um polietileno de baixa densidade (LDPE), preferivelmente, onde o polímero sintético compreende LLDPE, mais preferivelmente, onde o LLDPE compreende menos que 50 por cento em peso da composição.

[006] Pelo menos uma camada de película compreendendo a composição feita utilizando o polímero à base de etileno pode ser feita.

Breve descrição dos desenhos

[007] A figura 1 ilustra um diagrama de um processo descrevendo os elementos de um sistema de reator em tubos 100;

[008] A figura 2 ilustra o perfil de uma cromatografia de permeação em gel por disseminação de luz (LS-GPC) com um segmento de área do tipo positivo A1;

[009] A figura 3 ilustra o perfil de uma cromatografia de permeação em gel por disseminação de luz (LS-GPC) com um segmento de área do tipo negativo A2;

[010] A figura 4 ilustra o perfil de uma cromatografia de permeação em gel por disseminação de luz (LS-GPC) com ambos os segmentos de áreas do tipo positivo A1 e do tipo negativo A2;

[011] A figura 5 ilustra um esquema do processo utilizado para fazer os exemplos dessa invenção;

[012] A figura 6 ilustra um esquema da temperatura e da zona de reação no processo utilizado para preparar o Exemplo 1;

[013] A figura 7 ilustra um valor (Y) de caracterização GPC-LS versus a distribuição de peso molecular através da calibração convencional de TDGC para os exemplos dessa invenção e os exemplos comparativos;

[014] A figura 8 ilustra o log da viscosidade de cisalhamento zero versus o peso molecular médio do peso através da calibração convencional do TDGPC para os exemplos dessa invenção e exemplos comparativos;

[015] A figura 9 ilustra a opacidade total das películas de sopro da mistura 1 até a mistura 4;

[016] A figura 10 ilustra um grau de brilho 45 e a transparência das películas insufladas da mistura 1 a mistura 4; e

[017] A figura 11 ilustra o rompimento na direção da máquina (MD) e na direção transversal (CD) da mistura 1 a mistura 4.

Descrição detalhada da invenção

[018] Uma resina LDPE (polietileno de baixa densidade) que permitiria a conversão da película para melhorar a retração das películas a partir de suas linhas de sopro/insuflação quando misturada com 5 a 90% (base em peso) de uma resina LLDPE (polietileno de baixa densidade linear) com retenção geral de propriedades mecânicas seria útil.

[019] Usando a tecnologia tubular de LDPE de alta pressão, uma resina é desenvolvida com uma distribuição de peso molecular relativamente limitada (MWD). Essa resina quando insuflada em película demonstra boa óptica, boa tensão de retração, elevada rigidez, alto módulo de tensão, e resistência à tensão. Quando essa resina é misturada a 80% (em peso) com um LLDPE em uma linha de sopro/insuflação de película, melhoramentos são observadas na opacidade, brilho, transparência, e rompimento em MD e CD, quando comparado com um LDPE comparativo.

[020] O índice de fusão do polímero à base de etileno LDPE é de cerca de 0,05 a cerca de 50 g/10 minutos, preferivelmente, de cerca de 0,05 a cerca de 2 g/10 minutos. A densidade do polímero à base de etileno LDPE é de cerca de 0,9 a cerca de 0,94 g/cm³, preferivelmente, de cerca de 0,923 a cerca de 0,935 g/cm³. O polímero à base de etileno LDPE

pode ter uma resistência à fusão de cerca de 9 a cerca de 40 cN. Os polímeros à base de etileno LDPE tem um MWD (M_w/M_n) de cerca de 4 a cerca de 10, um valor Y de cerca de 0,4 a cerca de 10, e uma tensão de retração MD de cerca de 10 a 40 cN.

[021] O polímero à base de etileno de baixa densidade pode ser um homopolímero de etileno. O polímero a base de etileno de baixa densidade pode ser um interpolímero à base de etileno, compreendendo o etileno e pelo menos um comonômero. Os comonômeros úteis para incorporação dentro de um interpolímero à base de etileno, especialmente um interpolímero de etileno/ α -olefina incluem, mas não estão limitados a, propileno, isobutileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, e misturas dos mesmos. O etileno é frequentemente copolimerizado com pelo menos uma α -olefina C_3 - C_{20} , tal como propeno, 1-butenos, 1-hexeno e 1-octeno.

[022] Um polímero a base de etileno de baixa densidade é descrito, o qual apresenta uma relação entre o valor de resposta da disseminação de luz de concentração-normalizada (LS) e a distribuição de peso molecular como determinado pela calibração convencional que é diferente daquela de outros polímeros à base de etileno de baixa densidade. A diferença é capturada em uma relação chamada de valor Y. O valor Y - LSCDF3 é determinado por um método de caracterização GPC-LS, descrito *infra* na seção do Método de Teste. ("CDF" é a fração de detecção cumulativa). O polímero à base de etileno de baixa densidade tem um valor Y de cerca de 0,4 a cerca de 10.

[023] Os métodos para utilização de um reator tubular para formar polímeros à base de etileno de baixa densidade, são bem conhecidos no estado da técnica. O processo é uma

reação de polimerização tubular, onde um processo parcialmente fluido, compreendendo etileno é polimerizado radicalmente livre, criando uma reação altamente exotérmica. A reação ocorre sob pressão operativamente alta (1000 bar a 4000 bar), em um processo turbulento de escoamento de fluido (portanto, polímero à base de etileno de baixa densidade também referidos como polímeros de "alta pressão") em temperaturas máximas no reator de 160°C a 360°C, enquanto a temperatura inicial para reação está entre 120°C a 200°C. Em determinados pontos ao longo do tubo, uma porção do calor produzido durante a polimerização do radical livre pode ser removido através da parede do tubo. Os valores de conversão típicos de única passagem por um reator tubular Vaira de cerca de 20 a 40 por cento. O sistema de reator tubular também inclui pelo menos uma alça de reciclagem de monômero para aperfeiçoar a eficiência da conversão.

[024] Com o propósito de descrição do processo, um sistema de reação de polimerização tubular não limitativo é mostrado na figura 1. O sistema de reator em tubo 100 tem um tubo 2 com um comprimento tipicamente de cerca de 250 a cerca de 2000 metros. O comprimento e o diâmetro do tubo afetam o tempo de permanência e a velocidade do fluido do processo, bem como a adição de calor/capacidade de remoção do tubo 2. Adequadamente, mas não limitativo, o comprimento do reator pode estar entre 100 e 3000 metros, e em alguns casos entre 500 e 2000 metros. O tubo 2 também tem um diâmetro interno de trabalho de cerca de 30 a cerca de 100 mm com base no sistema de resultado máximo desejado, variação de pressão operacional, e o grau de turbulência de fluxo para mistura e

a reação. O diâmetro interno de trabalho pode aumentar e diminuir em um ponto ao longo do tubo 2 para acomodar diferentes porções do processo, tal como mistura por turbulência, injeção dos iniciadores de reação e alimentação, e regulador de fluido de processo (ou seja, aceleração da velocidade do fluido de processo, no ônus da perda de pressão).

[025] Com relação à figura 1 e ao sistema do reator em tubo 100, um compressor primário 4, que pode ser um compressor de múltiplos estágios ou dois ou mais compressores correndo em paralelo, está conectado em seu lado de entrada a uma fonte de alimentação de monômero fresco/monômero chamada conduto de alimentação fresca 6 e um conduto de reciclagem do sistema de baixa pressão 8. O conduto de reciclagem do sistema de baixa pressão 8 é uma de duas alças de reciclagem de alimentação do fluido do processo volatilizado a partir da seção de refinamento do sistema de reator em tubo 100 voltado para a frente do processo. Nos processos descritos, o conduto 8 de reciclagem do sistema de baixa pressão contém, primariamente, etileno, mas ele pode conter comonômeros não utilizados e outros aditivos de processo, tais como, agentes de transferência de cadeia residual. O compressor primário 4 eleva a pressão do fluido do processo em uma pressão de cerca de 20 bar a cerca de 275 bar.

[026] Ainda com relação à figura 1, um segundo compressor, em alguns casos chamado de hiper-compressor 5, o qual pode ser um compressor de múltiplos estágios, está conectado em sua entrada a descarga do compressor primário 4, bem como, a segunda de duas corrente de reciclagem chamada de

conduto de reciclagem do sistema de alta pressão 26. O hiper-compressor 5 eleva a pressão do fluido do processo em uma pressão de operação de 1000 a 4000 bar.

[027] O hiper-compressor 5 da descrição pode ser um compressor de embolo alternativo devido a proporção de alta compressão entre a entrada do compressor primário e o reator, bem como a alta pressão de operação do reator do fluido de processo. O hiper-compressor pode ser um compressor de único estágio para pressões inferiores de operação no reator ou compressor de múltiplos estágios com um inter-estágio de resfriamento entre alguns ou todos os estágios para pressões de operação superiores no reator.

[028] O fluido de processo sendo descarregado pelo hiper-compressor 5 não fluir de uma maneira contínua estável, mas ao contrário "pulsa" com cada choque do compressor. Isso ocorre porque o embolo dentro de cada estágio abre e descarrega o fluido de processo comprimido de uma maneira tipo etapa. O pulso de descarga de fluxo resultante pode resultar em uma variação da pressão de $\pm 10\%$ ou mais na pressão de operação. Um ciclo de descarga de fluxo criando a pressão do sistema que surge pode ter efeitos negativos muito longos sobre a integridade mecânica das unidades do processo, tal como, o hiper-compressor, a linha de descarga, e o reator. Em seguida, a redução na integridade mecânica destes subsistemas pode afetar a estabilidade total da operação e a segurança em termos de linha de operação, embora a estabilidade do processo possa ser influenciada pela pulsação do fluxo e da pressão. Além disso, isso é possível devido à geometria da linha de descarga que em choques de descarga

individuais dos êmbolos separados, do mesmo compressor (tal como, de um compressor de múltiplos estágios com vários pontos de descarga), podem se sobrepor um ao outro (ou seja, ser parcialmente ou totalmente "na fase" um com o outro), resultando em uma amplificação na resistência das pulsações de descarga durante a combinação em uma corrente de fluido de processo comum. É uma prática operacional boa, portanto, utilizar dispositivos mecânicos estáticos e ativos, tais como, orifícios e amortecedores ("dampeners") de pulsação na linha de descarga do compressor para minimizar não apenas a pressão que surge, mas também minimizar o efeito da amplificação do pulso de pressão nas linhas de descargas comuns no processo e no equipamento do sistema de reator.

[029] Após a pressurização pelo hiper-compressor 5, o fluido do processo é aumentado no tubo 2 através do conduto 12 como uma corrente de alimentação do processo a montante. Em alguns dos processos descritos, o fluido de processo é dividido e alimentado ao tubo 2 em diferentes locais de alimentação. Nos referidos processos, parte do fluido de processo é alimentado ao tubo 2 através do conduto 12 como uma corrente de alimentação do processo a montante para uma primeira zona de reação e as outras partes (dependendo do número de divisões feitas no fluido do processo) seriam alimentadas ao tubo 2 como uma corrente de alimentação do processo a jusante em outras zonas de reação através de vários condutos 14. As outras zonas de reação estão localizadas longitudinalmente ao longo do tubo 2 abaixo da primeira zona de reação. Como previamente declarado, podem existir mais do que uma zona de reação.

[030] Nos processos onde existem mais do que uma zona de reação, um ou mais condutos iniciadores de radical livre ou catalisadores 7 transportam o iniciador ou catalisador ao tubo 2 próximo a ou no início de cada zona de reação. A injeção de iniciadores ou catalisadores, dependendo do aduto de polímero à base de etileno desejado, nas condições de operação do processo, inicia a reação dos materiais monoméricos/comonômeros. Nos processos descritos, o produto principal da referida reação é um polímero à base de etileno e calor. O iniciador ou catalisador pode ser adicionado em cada zona de reação para melhorar a conversão do monômero (e comonômero, se incluído) em fluido do processo como previamente discutido. Em um processo descrito, diferentes iniciadores ou catalisadores podem ser adicionados ao fluido de processo em diferentes zonas de reação para garantir que o pico da temperatura seja conseguido próximo ao ponto de inspeção e para conseguir vários picos alvos de temperatura.

[031] Exemplos de iniciadores de radical livre utilizados nos processos incluem iniciadores à base de oxigênio, tal como peróxidos orgânicos (PO). Os iniciadores preferidos são pivalato de t-butil peroxi, peróxido de di-t-butil, acetato de t-butil peroxi, e t-butil peróxi-2-etilhexanoato, e misturas dos mesmos. Estes iniciadores de praxe orgânicos são utilizados em quantidades convencionais entre 0,0001 e 0,01 por cento em peso com base no peso da alimentação em alta pressão.

[032] Os catalisadores apropriados para uso para polimerizar outros polímeros que podem ser misturados com os novos LDPE descritos aqui, incluem qualquer composto ou

combinação de compostos que é adaptada para preparar polímeros da composição desejada ou do gênero. Ambos os catalisadores, heterogêneos ou homogêneos, e combinações dos mesmos, podem ser empregados. Em algumas concretizações, catalisadores heterogêneos, incluindo as composições bem conhecidas Ziegler-Natta, especialmente, os haletos metálicos do Grupo 4, suportado nos haletos metálicos do Grupo 2 ou haletos misturados e alcóxidos e os bem conhecidos catalisadores à base de cromo ou vanádio podem ser utilizados. Em algumas concretizações, os catalisadores para uso podem ser catalisadores homogêneos compreendendo um composto organometálico relativamente puro ou complexo metálico, especialmente composto ou complexo a base de metais selecionados dos grupos 3-10 ou da série Lantanídeo. Se mais do que um catalisador for utilizado em um sistema, é preferido que qualquer catalisador empregado não afete prejudicial e significativamente o desempenho do outro catalisador sob as condições de polimerização. Desejavelmente, nenhum catalisador é reduzido na atividade mais que 25 por cento, mais preferivelmente, mais que 10 por cento sob condições de polimerização. Exemplos de sistemas catalisadores preferidos podem ser encontrados nas patentes norte-americanas Nos.: US 5,272,236 (Lai, et al.); US 5,278,272 (Lai, et al.); US 6,054,544 (Finlayson, et al.); US 6,335,410 (Finlayson, et al.); US 6,723,810 (Finlayson, et al.); nas publicações internacionais Nos.: WO 2003/091262 (Boussie, et al.); WO 2007/136497 (Konze, et al.); WO 2007/136506 (Konze, et al.); WO 2007/136495 (Konze, et al.); e 2007/136496 (Aboelella, et al.). Outros catalisadores

apropriados podem ser encontrados na publicação do pedido de patente norte-americano No.: US 2007/0167578 (Arriola, et al.).

[033] A reação de polimerização de radical livre resultante no aduto de polímero à base de etileno descrito ocorre em cada zona de reação, onde o iniciador ou catalisador está presente. A reação é uma reação exotérmica que produz uma quantidade grande de calor. Sem resfriamento, a temperatura adiabática eleva no fluido de processo e o aduto do polímero à base de etileno (que absorve e retém o calor) resultaria em uma reação desfavorável. A referida reação pode incluir a decomposição de etileno (onde o etileno e o polietileno quebram em uma reação acompanhada por aumento rápido na temperatura no produto base).

[034] Em alguns processo, a temperatura do fluido do processo é reduzida através da remoção do calor através da parede do tubo 2 por indução de um fluxo de calor com um meio de remoção de calor. Um meio de remoção de calor é um fluido utilizado para absorver e remover calor do sistema de reator em tubo 100, tal como, um etileno glicol, água, ou ar. Quando o meio de remoção de calor é um líquido, um trocador de calor 30, que pode ser um simples como um "invólucro" ("jacket") de resfriamento 1-1, ou um sistema complexo de refrigeração de múltiplas passagens, pode ser utilizado para afetar a transferência de calor e resfriar o fluido do processo e o aduto do polímero à base de etileno. Exemplos não limitativos de trocadores de calor e técnicas para remoção de calor estão descritos em *Perry, Robert H., ed., Perry's Chemical Engineer's Handbook, Chp. 10, McGraw-Hill Book Co. (6th ed.,*

1984) e McCabe, Warren L, et al., *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, Inc. (5th ed., 1993). Quando o meio de remoção de calor for um gás, ventiladores podem ser utilizados para convergir o calor para fora do tubo de reator 2. O meio de remoção de calor terá uma taxa de fluxo de massa, de temperatura de entrada, e de temperatura de saída. Quando o meio de remoção de calor for utilizado para remover calor do sistema de reator em tubo 100, a temperatura de entrada do meio de remoção de calor no trocador de calor 30 será menor do que a temperatura de saída. A diferença entre a temperatura de entrada e a temperatura de saída em uma determinada taxa de fluxo de massa é refletida no calor removido do processo, resultando na capacidade de calor do meio de remoção de calor e na capacidade do tubo 2 em transferir calor ao meio de remoção de calor.

[035] Em alguns processos, os agentes de transferência de calor (CTAs) são adicionados de modo a misturar tão homogêneamente quanto possível com o fluido de processo antes da introdução ao tubo 2. Dependendo da estrutura física do sistema de reator em tubo 100 e das características químicas do fluido do processo e do CTAs, a referida mistura pode ser conseguida através da injeção de CTAs na entrada do compressor reforçado ("booster") 21 para o conduto de reciclagem do sistema de baixa pressão 8, na entrada do compressor primário 4, na entrada do hiper-compressor 5, na saída do hiper-compressor 5, na entrada do tubo 2, ou junto com a primeira injeção de peróxido. Para o processo mostrado na figura 1, os CTAs são injetados dentro do sistema de reator 100 via fonte de CTA 23, na entrada do compressor

primário 4.

[036] Apesar de não ilustrado no sistema de reator em tubo 100 para maiores detalhes na figura 1, a alimentação seletiva dos CTAs ao reator em tubo 2 é possível. Em alguns processos, o fluido de processo é dividido em uma corrente de alimentação de processo a montante e pelo menos uma corrente de alimentação de processo a jusante após a pressurização através do hiper-compressor 5. Nos referidos casos, os CTAs podem ser alimentados dentro do tubo 2 seletivamente por serem injetados dentro dos condutos 12 ou 14 ao invés do uso da fonte de CTA 23, como mostrado na figura 1. Em casos específicos, os CTAs podem ser injetados a partir da fonte de CTA 23 apenas dentro da corrente de alimentação de processo a montante via conduto 12. Nos processos onde o hiper-compressor 5 contém múltiplos estágios ou séries, o fluido de processo pode ser dividido em uma alimentação de processo a montante e pelo menos uma corrente de alimentação de processo a jusante na entrada do hiper-compressor 5. Nos referidos casos, os CTAs podem ser seletivamente alimentados a partir de uma fonte de CTA 23 tanto dentro da alimentação do processo a montante quanto pelo menos em uma alimentação do processo a jusante antes da pressurização pelo hiper-compressor 5, ou como previamente declarado, dentro do conduto 12 ou do conduto 14 após a pressurização. Esta flexibilidade no processo descrito com relação a injeção dos CTAs a partir da fonte de CTA 23 permite a injeção seletiva dos CTAs apenas dentro da primeira zona de reação ou apenas dentro de algumas ou de todas, de pelo menos uma das outras zonas de reação. Também permite a injeção de diferentes CTAs,

incluindo CTAs com diferentes características constantes (Cs) de transferência de cadeias, a serem injetados a partir da fonte de CTA 23 dentro de diferentes zonas para aperfeiçoar o desempenho do sistema de reação e as propriedades do aduto de polímero à base de etileno.

[037] Em alguns processos, a fonte de CTA 23 pode ser compreendida de várias fontes de agentes de transferência de cadeia individuais. Apesar de não ilustrado na Figura 1, as fontes de agentes de transferência de cadeia individuais podem ser distribuídas individualmente ou combinadas dentro de uma corrente comum que é injetada em um ponto comum.

[038] Fazendo referência novamente à figura 1, e ao sistema de reator em tubos 100, uma mistura de polímero à base de etileno, formada a partir da reação de monômero não reagido (e comonômero) e alimentação não utilizada, tal como solventes e CTAs, ou produtos de degradação e produtos de reação colateral passam da saída do tubo 16 para a parte de separação do processo. A separação e a parte de reciclagem do processo do sistema de reator em tubo 100 incluem um separador de alta pressão (HPS) 18, que recebe o produto do polímero e mistura de fluido de processo a partir da saída do tubo 2. O HPS 18 separa muito dos monômeros a partir do aduto de polímero à base de etileno. O remanescente ("tails") de HPS 18 transporta o aduto do polímero e qualquer monômero/comonômero não reagido remanescente e outras alimentações não utilizadas que podem ser dissolvidos com o aduto do polímero, para o separador de baixa pressão (LPS) 20. A corrente de pressão superior clara passa através do conduto 26 de reciclagem do sistema de alta pressão, que pode

incluir um sistema de refino 24 para resfriar e purificar a corrente e os gases inertes de descontaminação, e religar o fluido de processo passando do compressor primário 4 para o hiper-compressor 5.

[039] Com relação à figura 1, o LPS 20 separa qualquer monômero/comonômero remanescente e alimentação não utilizada a partir do aduto de polímero através da operação em pressão atmosférica levemente superior ou nas condições de vácuo. O LPS 20 opera em uma faixa de pressão de cerca de 4 a cerca de 1,2 bar absoluto para extrair os gases que entraram. O aduto do polímero à base de etileno resultante, ainda fundidos no processamento, passa através do remanescente de LPS 20, para as etapas de finalização, tal como, extrusão, têmpera, e pelletização. A luz dos LPS 20 passa através do conduto 8 de reciclagem do sistema de baixa pressão onde sua pressão é aumentada em torno da pressão atmosférica para pelo menos a pressão requerida para a operação adequada do compressor primário 4. O compressor 21 de amplificação da baixa pressão pode ter certo número de estágios. O polímero, produto resultante é desgaseificado de reagentes voláteis e toda a eficiência do sistema é melhorada pela reciclagem dos monômeros não utilizados para frente do sistema de reator 100.

[040] As correntes de reciclagem em ambos, no conduto 8 de reciclagem do sistema de baixa pressão e no conduto 26 de reciclagem do sistema de alta pressão contém, tipicamente, uma porção dos agentes de transferência de cadeia. Mais frequentemente, o conduto 26 de reciclagem do sistema de alta pressão irá conter, com mais frequência, uma concentração

significante de agente de transferência de baixo-Cs quando ele não for completamente consumido durante o processo de reação. Em alguns dos processos descritos, durante o alcance da produção estável declarado, a quantidade de CTA baixo-CS fresco para o processo, via fonte de CTA 23 é relativamente menor quando comparada à quantidade presente nos condutos 26 e 8 de reciclagem de alta e baixa pressão, respectivamente.

[041] Os produtos de uso final feitos usando os polímeros à base de etileno descritos incluem todos os tipos de películas (por exemplo, revestimentos por sopro, fundição e extrusão (monocamadas ou multi-camadas), artigos moldados (por exemplo, moldagem por sopro e artigos roto-moldados), revestimento e formulações para fios e cabos, aplicação de reticulantes, espumas (por exemplo, sopro/insuflação com células abertas ou fechadas), e outras aplicações termoplásticas. Os polímeros à base de etileno descritos são também úteis como um componente de mistura com outras poliolefinas, tal como, polímeros descritos no pedido de patente norte-americano provisório No.: US 61/165,065, DOWLEX - polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), ENGAGE - elastômeros de poliolefinas, AFFINITY - plastômeros de poliolefinas, INFUSE - copolímeros em blocos de olefinas, VERSIFY - plastômeros e elastômeros - todos feitos pela "The Dow Chemical Company", e EXACT - polímeros, EXCEED - polímeros, VISTAMAXX - todos feitos pela ExxonMobil. ASTUTE e SCLAIR feitos pela "Nova Chemicals" também podem ser misturado com os novos LDPE descritos aqui.

[042] Os tipos de películas que podem ser produzidas como produtos de uso final, a partir dos polímeros à base de

etileno descritos, incluem películas de laminação, películas de silagem, selantes, embalagem de silagem, películas de expansão, polietileno bi-axialmente orientado, embalagem de exposição, películas de retração, sobre-coberturas ("overwraps"), películas de mascaramento, bolsas de remessa de taxa pesada e liberação regular. Adicionalmente, revestimentos de sopro, fundição e extrusão (monocamadas ou multi-camadas) também podem ser produzidos usando os polímeros à base de etileno descrito.

Definições:

[043] Os termos "mistura" ou "mistura de polímeros" significam geralmente uma mistura de dois ou mais polímeros. Uma mistura pode ou não pode ser miscível (fase não separada a nível molecular). Uma mistura pode ou não ter uma fase separada. Uma mistura pode ou não conter uma ou mais configurações de domínio, como determinado a partir da espectroscopia de transmissão de elétrons, disseminação de luz, disseminação de raio-X, e outros métodos conhecidos no estado da técnica.

[044] O termo "comparável" significa similar ou do gênero.

[045] O termo "composição" inclui uma mistura de materiais que compreende a composição, bem como os produtos de reação e produtos de decomposição formados a partir da interação e da reação entre os materiais da composição.

[046] O termo "polímero à base de etileno" refere-se a um polímero que contém mais do que 50 mol por cento de monômero de etileno polimerizado (com base na quantidade total dos monômeros polimerizáveis) e, opcionalmente, pode conter pelo

menos um comonômero. Um homopolímero de etileno é um polímero à base de etileno.

[047] O termo "interpolímero de etileno/ α -olefina" refere-se a um interpolímero que contém mais do que 50 mol por cento do monômero de etileno polimerizável (com base na quantidade total de monômeros polimerizáveis), e, opcionalmente, pode conter pelo menos um comonômero. Um homopolímero de etileno é um polímero à base de etileno.

[048] O termo "interpolímero de etileno/alfa-olefina" refere-se a um interpolímero que contém mais que 50 mol por cento de monômero de etileno polimerizado (baseado na quantidade total dos monômeros polimerizáveis), e pelo menos uma α -olefina.

[049] O termo "homopolímero" é um polímero que contém apenas um tipo único do monômero.

[050] O termo "interpolímero" refere-se aos polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo interpolímero inclui copolímeros, usualmente empregados para referir-se aos polímeros preparados a partir de dois monômeros diferentes e, polímeros preparados de mais de dois tipos diferentes de monômeros, tal como terpolímeros.

[051] O termo "LDPE" pode também ser referido como um "polímero de etileno de alta pressão" ou "polietileno altamente ramificado" e é definido como significando um polímero que é parcialmente ou completamente homopolimerizado em autoclave ou reatores tubulares em pressões acima de 13,000 psig com o uso de iniciadores de radical livre, tal como peróxidos (ver, por exemplo, a patente norte-americana

No.: US 4,599,392 (McKinney, et al.)).

[052] O termo "polímero" refere-se a um composto preparado por monômeros de polimerização, se do mesmo tipo ou de um tipo diferente de monômero. O termo polímero abrange os termos "homopolímeros" e "interpolímeros".

[053] O termo "desvio padrão" é a quantidade que mede a disseminação ou a dispersão da distribuição a partir de um valor médio. Ver, *Perry, Robert H., Ed., Perry's Chemical Engineer's handbook, McGraw-Hill Book Co. (6th ed., 1984), também Miller, Irwin, Probability and Statistics for Engineers, Prentice Hall (4th ed., 1990).*

[054] Os termos "estado estável" e "condição(ões) de estado estável" representam uma condição onde as propriedades de qualquer parte de um sistema são constantes durante um processo. Ver, *Lewis, Richard J., Sr. Hawley's Condensed Chemical Dictionary, Wiley-Interscience (15th Ed., 2007); também Himmelblau, David M., Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering, Prentice Hall (5th ed., 1989).*

[055] O termo "valor Y de caracterização GPC-LS" é definido também como o termo "LSCDF3" e matematicamente calculado nas equações 14-16 abaixo.

Métodos de teste:

[056] Densidade

[057] As amostras para medida da densidade são preparadas de acordo com ASTM D 1928. As medidas são feitas dentro de uma hora da prensagem da amostra usando ASTM D 792, Método B.

[058] Índice de Fusão:

[059] O índice de fusão, ou I_2 , é medido de acordo com

ASTM D 1238, Condição 190°C/2,16 kg. I_{10} é medido com ASTM D 1238, Condição 190°C/106 kg.

[060] Resistência à fusão:

[061] A resistência à fusão é medida em 190°C usando um Göettfert Rheotenns 71,97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC), alimentação do fundido com um reômetro de capilaridade Göettfert Rheotester 2000, equipado com um ângulo de entrada plano (180 graus) de comprimento de 30 mm e diâmetro de 2 mm. As pelotas foram alimentadas dentro do barril ($L = 300$ mm, Diâmetro = 12 mm), comprimidos e deixados para fundir durante 10 minutos, antes de serem extrudados, em uma velocidade de pistão constante de 0,265 mm/s que corresponde à taxa de cisalhamento na parede de $38,2 \text{ s}^{-1}$ no determinado diâmetro do molde. O extrudado passado através das rodas do Rheotenns localizada a 100 mm abaixo da saída do molde e foi puxado através das rodas para baixo em uma taxa de aceleração de $2,4 \text{ mm/s}^2$. A força (em cN) exercida sobre as rodas foi registrada como a função da velocidade das rodas (em mm/s). A resistência a fusão foi relatada como a força de platô ("plateau force") (cN) antes da tendência de quebra.

Viscosidade de cisalhamento zero:

[062] Os espécimes para medida de deslizamento foram preparados sobre uma bancada superior da prensa programável Tetraedro. O programa manteve a fusão a 177°C durante 5 minutos em uma pressão de 10^7 Pa. As fendas foram então removidas no topo da bancada por resfriamento a temperatura ambiente. Os espécimes de teste redondos foram então cortados no molde a partir de placas usando uma prensa perfurada e um molde portátil com um diâmetro de 25 mm. Os espécimes tem

cerca de 1,8 mm de espessura.

[063] As viscosidades de cisalhamento zero foram obtidas via testes de deslizamento que foram conduzidos em um reômetro com condições controladas AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) usando placas paralelas de 25 mm de diâmetro a 190°C. Dois mil ppm de antioxidante, uma mistura de 2:1 e IRGAFOS 168 e IRGANOX 1010 (Ciba Specially Chemicals; Glattbrugg, Suíça) foi adicionada para estabilizar cada uma das amostras antes da moldagem por compressão. Na temperatura de teste, um disco de amostra moldado por compressão foi inserido entre as placas e deixado para iniciar o equilíbrio durante 5 minutos. A placa superior foi então reduzida a 50 mm acima do intervalo de teste desejado (1,5 mm). Qualquer material supérfluo foi retirado e a placa superior foi reduzida ao intervalo desejado. As medidas foram feitas sob aspersão de nitrogênio em uma taxa de fluxo de 5 L/minutos. O tempo de ausência de deslizamento foi representado em 5 horas.

[064] Uma condição de baixo cisalhamento de 20 Pa foi aplicada em todas as amostras para garantir que a taxa de cisalhamento em condição estável seja baixa o suficiente para estar na região Newtoniana. As taxas de cisalhamentos em condições estáveis resultantes estão na faixa de 10^{-3} a 10^{-4} s⁻¹ para todas as amostras neste estudo. A condição estável foi determinada através da tomada de uma regressão linear para todos os dados nos últimos 10% da janela de intervalo, nos pontos de $\log(J(t))$ vs. $\log(t)$, onde $J(t)$ está em conformidade e t é o tempo de deslizamento. Se a inclinação da regressão linear for maior do que 0,97, a condição estável

é considerada como sendo alcançada, então o teste de deslizamento é interrompido. Em todos os casos neste estudo, as amostras alcançaram a condição estável em 5 horas. A taxa de cisalhamento na condição estável foi determinada a partir da inclinação da regressão linear de todos os pontos dos dados na janela nos últimos 10% do tempo, nos pontos ϵ versus t , onde ϵ é a tensão. A viscosidade de cisalhamento zero foi determinada a partir da proporção da condição de stress aplicada (20 Pa) a uma taxa de cisalhamento na condição estável.

[065] O teste de cisalhamento oscilatório de pequena amplitude foi conduzido antes e após o teste de deslizamento do mesmo espécime de 0,1 a 100 rad/s em 10% de tensão. Os valores da viscosidade complexa de dois testes foram comparados. Se a diferença de valores de viscosidade a 0,1 rad/s for maior do que 5%, a amostra é considerada como tendo sido degradada, durante o teste de deslizamento, e o resultado é descartado.

DSC:

[066] A calorimetria por diferencial de varredura (DSC) pode ser utilizado para medir o comportamento da fusão e da cristalização de um polímero em uma ampla variação de temperatura. Por exemplo, o instrumento TA Q1000 DSC, equipado com um RCS (sistema de resfriamento refrigerado) e um auto-amostrador foi utilizado para realizar esta análise. Durante o teste, o fluxo de gás de purificação de nitrogênio de 50 ml/minuto foi utilizado. Cada amostra foi fundida por pressão em uma película fina em cerca de 175°C; a amostra fundida foi então resfriada ao ar, em uma temperatura

ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$). Um espécime de 3 ~10 mg, com 6 mm de diâmetro foi extraído a partir do polímero resfriado, pesado, colocado em uma panela de alumínio leve (ca 50 mg), e fechada por crimpagem ("crimped shut"). A análise foi então realizada para determinar sua propriedade térmica.

[067] O comportamento térmico da amostra foi determinado por deslocamento da amostra entre temperaturas altas e baixas, para criar um fluxo de calor versus um perfil de temperatura. Primeiro, a amostra foi rapidamente aquecida a 180°C e mantida isotérmica durante 3 minutos de modo a remover seu histórico térmico. Em seguida, a amostra foi resfriada a $\sim 40^{\circ}\text{C}$ em uma taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ e mantida isotérmica a -40°C durante 3 minutos. A amostra foi então aquecida a 150°C (este é o "segundo deslocamento de calor") em uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. As curvas de resfriamento e do segundo aquecimento foram registradas. A curva de resfriamento foi analisada através dos pontos extremos da linha de base, representada pelo início da cristalização a -20°C . A curva de aquecimento foi analisada através dos pontos extremos da linha de base, representada em -20°C para o fim da fusão. Os valores determinados foram os picos de temperaturas de fusão (T_m), pico de temperatura de cristalização (T_c), calor da fusão (H_f) (em Joules por grama), e a % de cristalinidade calculada para a amostra de polietileno usando a Equação 1:

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

(Equação 1)

[068] O calor da fusão (H_f) e o pico da temperatura de fusão são relatados a partir da segunda curva de aquecimento.

O pico da temperatura de cristalização é determinado a partir da curva de resfriamento.

[069] Espectroscopia de transformação por infravermelho Fourier (FTIR):

[070] As insaturações por FTIR foram medidas em um equipamento Thermo Nicolet model Nexus 470. Os procedimentos a seguir foram determinados:

- Metilas por 1000 C: ASTM D2238
- Trans por 1000C; ASTM D6248
- Vinilas por 1000C: ASTM D6249
- Vinilidenos por 1000C: ASTM D3124
- carbonila para proporção de espessura. A proporção da área de carbonila para espessura foi determinada como:

$$\text{Área carbonila} = \frac{(\text{área entre } 1710\text{--}1730\text{cm}^{-1})}{\text{Espes. Em mm} \times ((\text{pico altura a } 2665\text{cm}^{-1} - \text{pico altura a } 2445\text{ cm}^{-1}) / 2.71)} \quad (\text{Eq.2})$$

$$\text{Espessura} = \frac{(\text{pico altura a } 2665\text{cm}^{-1} - \text{pico altura a } 2445\text{ cm}^{-1})}{2.71}$$

Condições de teste da película:

[071] As propriedades físicas a seguir foram medidas nas películas produzidas:

- superfície e opacidade interna, total (completa): As amostras medidas quanto a opacidade interna e opacidade completa foram amostradas e preparadas de acordo com ASTM D 1003. A opacidade interna foi obtida via índice de refração compatível, usando óleo mineral em ambos os lados das películas. Um equipamento Hazegard Plus (BYK-Gardner, USA; Columbia, MD) foi utilizado para o teste. A opacidade de superfície foi determinada como a diferença entre a opacidade total e a opacidade interna como mostrado na Equação 3. A opacidade de superfície tende a ser relatada como a rugosidade de superfície na película, onde a opacidade da

superfície aumenta com o aumento da rugosidade da superfície. A opacidade da superfície para a proporção de opacidade interna é o valor de opacidade da superfície dividido pelo valor da opacidade interna, como mostrado na Equação 4.

Opacidade = opacidade interna + opacidade de superfície (Eq. 3)

$S/I = \text{Opacidade de superfície} / \text{opacidade interna}$ (Eq. 4)

- 45° de brilho e 60° brilho: ASTM D-2457.
- 1% de módulo secante e 2% de módulo secante na MD (direção da máquina) e Cd (direção transversal): ASTM D-882.
- Resistência ao rompimento MD e CD Elmendorf: ASTM D-1922.
- Resistência à tensão MD e CD: ASTM D-882
- resistência ao impacto de dardo ("dart impact strenght"): ASTM D-1709.
- Resistência a perfuração: a perfuração é medida em um Instron Modelo 4201 com uma versão do software Sintech Testworks 3.10. O tamanho do espécime é de 6" x 6" e 4 medidas foram feitas para determinar um valor médio de perfuração. A película foi condicionada durante 40 horas após a produção película e pelo menos 24 horas em um ASTM controlado de laboratório. Uma carga de célula de 100 libras foi utilizada com um funil/retentor do tipo redondo. O tipo é um espécime circular de 4 polegadas. A sonda de perfuração tem um diâmetro de ½ polegada de uma bola de aço inoxidável polido (em uma haste de 0,25 polegadas), com um comprimento de viagem máximo de 7,5 polegadas. Não existe uma medida de comprimento; a sonda é tão próxima quanto possível, mas não toca o espécime. A velocidade da cruzeta ("crosshead") é 10"/minutos. A espessura é medida na metade do espécime. A espessura da película, a distância da viagem da cruzeta, e

pico de carga são utilizados para determinar a perfuração do software. A sonda de perfuração é limpa usando um "Kim-wipe" após cada espécime.

- tensão de retração é medida de acordo com o método descrito em Y. Jin, T. Hermel-Davidock, t. Karjala, M. Demirors, J. Wang, E. Leyva, e D. Allen, - "*Shrink Force Measurement of Low Shrink force Films*", *SPE ANTEC Proceedings*, p. 1264 (2008).

- % de retração livre: uma película quadrada de camada única com uma dimensão de 10,16 cm x 10,16 cm é cortada por uma prensa de corte, em uma amostra da película ao longo das bordas da direção da máquina (MD) e na direção transversal (CD). A película é então colocada em um retentor de película e o retentor de película é imerso em um banho de óleo quente a 150°C durante 30 segundos. O retentor é então removido do banho de óleo. Após o óleo ser drenado, o comprimento da película é medido em múltiplos locais em cada direção e a média é tomada no comprimento final. A % de retração livre é determinado a partir da Equação 5.

$$\frac{(\text{comprimento inicial}) - (\text{comprimento final})}{\text{comprimento inicial}} \times 100$$

(Equação livre)

[072] Cromatografia de permeação em gel com detector triplo (TDGPC):

[073] O sistema de cromatografia de permeação em gel com detector triplo (3D-GPC ou TDGPC) consiste de um cromatógrafo de alta temperatura Waters 150C (Milford, Mass) (outros instrumentos GPC de alta temperatura adequados incluem Polymer Laboratories (Shropshire, UK) Modelo 210 e Modelo

220), equipado com um refractômetro diferencial embutido (RI). Os detectores adicionais podem incluir um detector de infravermelho IR4, obtido da Polymer ChAR (Valencia, Spain), Precision Detectors (Amherst, Mss.) detector de disseminação de luz com laser em 2 ângulos (LS) Modelo 2040, e um Viscotek (Houston, Tex.), viscosímetro da solução de 4-capilar 150R. Um GPC com estes últimos dois detectores independentes e pelo menos um dos detectores anteriores é algumas vezes referido como "3D-GPC" ou "TDGPC" apesar de o termo "GPC" sozinho referir-se ao GPC convencional. Dependendo da amostra, tanto o ângulo de 15° ou o ângulo de 90° do detector de disseminação de luz pode ser utilizado com o propósito de cálculo. A coleta de dados é realizada usando um software Viscotek Tri-SEC, versão 3, e um Gerenciador de dados de 4-canaís Viscotek DM400. O sistema é também equipado com um dispositivo de desgaseificação de solvente em linha obtida na Polymer Laboratories (Shropshire, Inglaterra).

[074] As colunas GPC de altas temperaturas apropriados podem ser utilizadas, tal como, quatro de 30 cm de comprimento Shodex HT803, colunas de 13 micra, ou quatro colunas de 30 cm, Polymer Labs de 20 micra, em embalagens com misturas de tamanhos de poros (MixA LS, Polymer Labs). O compartimento em carrossel de amostras é operado em 140°C e o compartimento de coluna é operado a 150°C. As amostras são preparadas em uma concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente. O solvente cromatográfico e o solvente de preparação de amostra contém 200 ppm de triclorobenzeno (TCB). Ambos os solventes são espalhados com nitrogênio. As amostras de polietileno são gentilmente

agitadas a 160°C por quatro horas. O volume de injeção é de 200 microlitros. A taxa de fluxo através do GPC é fixa em 1 ml/minuto.

[075] A coluna de GPC fixa é calibrada através de 21 corridas com distribuição de peso molecular limitada dos padrões de poliestireno. O peso molecular (MW) das faixas padrões de 580 a 8.400.000, e os padrões foram contidos em 6 misturas "cocktail". Cada mistura padrão tem pelo menos uma de dez separações entre os pesos moleculares individuais. As misturas padrões foram adquiridas da Polymer Laboratories. Os padrões de poliestirenos são preparados a 0,025 g em 50 mL de solventes para os pesos moleculares iguais a ou maior que 1,000,000 e 0,05 g em 50 mL do solvente para pesos moleculares menores que 1,000,000. Os padrões de poliestirenos foram dissolvidos a 80°C com agitação gentil durante 30 minutos. As misturas de padrões limitados foram primeiro corridas de modo a diminuir o componente de peso molecular maior para minimizar a degradação. Os picos do peso molecular do poliestireno padrão são convertidos em peso molecular de poliestireno usando a Equação 6 (como descrito em Williams and Ward, "J. Polym. Sci.", Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

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

(Equação 6)

onde M é o peso molecular do polietileno ou poliestireno (como marcado), e B é igual a 1,0. É conhecido pelos técnicos no assunto que A pode estar em uma faixa de cerca de 0,38 a cerca de 0,44 e é determinado no período de calibração usando um padrão de polietileno amplo, como destacado no Índice de

ramificação gpcBR pelo método 3D-GPC, infra, e especificamente as equações 11-13. O uso deste método de calibração de polietileno para obter os valores de peso molecular, tal como distribuição de peso molecular (MWD ou M_w/M_n), e estatísticos relatados, é definido aqui como método modificado de Williams e Ward.

[076] A abordagem sistemática para a determinação de múltiplos detectores compensados é realizada de uma maneira consistente com aquelas publicadas por Balke, Mourey, et al., (Mourey and Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsukul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1992)), otimizando o log do detector triplo (peso médio do peso molecular M_w , e viscosidade intrínseca) resulta do poliestireno amplo da Dow 1683 (American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH) ou seus equivalentes para calibração da coluna padrão limitada resulta na curva de calibração padrão de poliestireno limitado. Os dados do peso molecular são obtidos de uma 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 total injetada utilizada na determinação do peso molecular foi obtida a partir da área do detector de massa e da constante do detector de massa derivada de um homopolímero de polietileno linear apropriado, ou um dos padrões de polietileno de peso médio do peso molecular conhecido. Os pesos moleculares calculados são obtidos utilizando uma disseminação de luz constante, derivada de um ou mais dos

padrões de polietileno mencionado e um coeficiente de concentração do índice de refração, dn/dc , de 0,104. Geralmente, a resposta do detector de massa e a constante de disseminação de luz deve ser determinada a partir de um padrão linear com um peso molecular em excesso de cerca de 50.000 Daltons. A calibração do viscosímetro pode ser acompanhada usando os métodos descritos pelo fabricante ou alternativamente pelo uso dos valores publicados de padrões lineares, tal como, Materiais de Referência Padrão (SEM) 1475a, 1482a, 1483, ou 1484a. As concentrações cromatográficas são assumidas baixas o suficiente para eliminar os efeitos do segundo direcionamento do coeficiente viral (efeitos da concentração no peso molecular).

Índice de ramificação gpcBR por 3D-GPC

[077] Nas configurações 3D-GPC, os padrões de polietileno e poliestireno podem ser utilizados para mediar a constante Mark-Houwink, K e α , independentemente para cada um dos dois tipos de polímeros, poliestireno e polietileno. Estes podem ser utilizados para refinar os pesos moleculares equivalentes dos polietilenos, Williams e Ward, na aplicação dos métodos a seguir.

[078] O índice de ramificação gpcBR é determinado primeiro por calibração da disseminação de luz, viscosidade, e detectores de concentração, como previamente descritos. As linhas de base são então subtraídas dos cromatogramas de disseminação de luz, viscosímetro, e concentração. As janelas de integração são então fixas para garantir a integração de todas as faixas de volume de retenção de baixo peso molecular na disseminação de luz e cromatogramas de viscosímetros que

indicam a presença do polímero detectável dos cromatogramas do índice de refração. Os padrões de polietileno linear são então utilizados para estabelecer as constantes de Mark-Houwink do polietileno e poliestireno como descrito previamente. Durante a obtenção das constantes, os dois valores são utilizados para construir duas referências lineares convencionais de calibração para o peso molecular do polietileno e a viscosidade intrínseca do polietileno, como uma função do volume de eluição, como mostrado nas equações 7 e 8:

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

(Equação 7)

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

(Equação 8)

[079] O índice de ramificação gpcBR é um método robusto para a caracterização da ramificação de cadeias longas como descrito em Yau, Wallace W., "Examples of Using 3D-GPC - TREF for Polyolefin Characterization", *Macromol., Symp.*, 2007, 257, 29-45. O índice evita o cálculo da porção-por-porção 3D-GPC, tradicionalmente usado na determinação dos valores g' e o cálculo da frequência de ramificação em favor de todas as áreas de detecção do polímero. A partir dos dados 3D-GPC, um pode obter o volume absoluto da amostra do peso médio do peso molecular ($M_{w,Abs}$) pelo detector de disseminação de luz (LS) usando o método da área de pico. O método evita a proporção

da porção por porção do sinal de detector de disseminação de luz sobre o sinal de detecção da concentração como requerido em uma determinação de g' tradicional.

[080] Com 3D-GPC, o peso médio absoluto do peso molecular ("Mw, Abs") e a viscosidade intrínseca também são obtidas independentemente usando as equações 9 e 10:

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

(Equação 9)

[081] O cálculo da área na equação 9 oferece mais precisão por que como uma área da amostra completa é muito menos sensível para variação causada pelo barulho do detector e das configurações 3D-GPC na linha de base e limites de integração. Mais importante, o calcula da área de pico não é afetada pela compensação do volume do detector. Similarmente, a viscosidade intrínseca da amostra de alta precisão (IV) é obtida pelo método da área mostrada na Equação 10:

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

(Equação 10)

[082] Onde DP, mantém o sinal de pressão diferencial monitorado diretamente a partir do viscosímetro em linha.

[083] Para determinar o índice de ramificação gpcBR, a área de eluição da disseminação de luz para o polímero da amostra é utilizada para determinar o peso molecular da

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

[084] Inicialmente, o peso molecular e a viscosidade intrínseca para uma amostra padrão de polietileno linear, tal como SRM1475a ou um equivalente, são determinados usando a calibração convencional ("cc") para ambos, o peso molecular e a viscosidade intrínseca como a função do volume de eluição, pelas equações 11 e 12:

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

(Equação 11)

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

(Equação 12)

[085] A equação 13 é utilizada para determinar o índice de ramificação gpcBR:

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

(Equação 13)

[086] Onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca medida, $[\eta]_{cc}$ é a viscosidade intrínseca obtida da calibração convencional, M_w é o peso médio do peso molecular medido, e $M_{w,cc}$ é o peso médio do peso molecular da calibração convencional. O peso médio do peso molecular pela disseminação de luz (LS) usando

a Equação (9) é comumente referido como um "peso médio absoluto do peso molecular" ou " $M_{w,Abs}$ ". O $M_{w,cc}$ da equação (11) usando a curva calibração do peso molecular GPC convencional ("calibração convencional") é frequentemente referido como um "peso molecular principal da cadeia polimérica", "peso médio do peso molecular convencional", e " $M_{w,GPC}$ ".

[087] Todos os valores estatísticos com os subscritos "cc" são determinados usando seus respectivos volumes de eluição, a calibração convencional correspondente como previamente descrita, e a concentração (C_i) derivada do volume de retenção da calibração do peso molecular. Os valores não subscritos são os valores medidos com base no detector de massa, LALLS, e das áreas do viscosímetro. O valor de KPE é ajustado iterativamente até a amostra de referência linear ter um valor de gpcBR medido de zero. Por exemplo, os valores finais para α e $\log K$ para a determinação de gpcBR neste caso particular são 0,725 e -3,355, respectivamente, para polietileno, e 0,722 e -3,993 para poliestireno, respectivamente.

[088] Uma vez que os valores de K e α foram determinados usando os procedimentos discutidos previamente, o procedimento é repetido usando as amostras ramificadas. As amostras ramificadas são analisadas usando as constantes Mark-Houwink finais como os melhores valores de "cc" e as equações 9 a 12 são aplicadas.

[089] A interpretação de que gpcBR é linear na sequência. Para os polímeros lineares, o gpcBR calculado da Equação 13 será próximo à zero uma vez que os valores medidos por LS e a

viscometria estarão próximo ao padrão de calibração convencional. Para os polímeros ramificados, os gpcBR serão maiores do que zero, especialmente com níveis elevados de ramificação de cadeias longas, porque o peso molecular do polímero medido serão maiores do que o $M_{w,cc}$ calculado, e o IV_{cc} calculado serão maiores do que o IV do polímero medido. De fato, o valor gpcBR representa a mudança IV fracional devido a contração do tamanho molecular efetivar como resultado da ramificação do polímero, Um valor de gpcBR de 0,5 ou 2,0 significaria uma contração de tamanho molecular efetiva de IV ao nível de 50% e 200%, respectivamente, versus uma molécula de polímero linear de peso equivalente.

[090] Para estes exemplos particulares, a vantagem do uso de gpcBR em comparação a um "índice g" convencional e os cálculos da frequência de ramificação é devido a elevada precisão do gpcBR. Todos os parâmetros utilizados na determinação do índice de gpcBR são obtidos com boa precisão e não são prejudicialmente afetados pela baixa resposta do detector 3D-BPC em altos pesos moleculares a partir do detector de concentração. Os Erros no alinhamento do volume do detector também não afetam a precisão da determinação do índice de gpcBR.

Caracterização GPC-LS:

[091] A análise de uma curva de resposta do cromatograma de concentração normalizada-LS para uma amostra particular usando uma faixa de peso molecular pré-determinada que é útil na concretização diferencial dos análogos e polímeros a base de etileno comparativos comercialmente disponíveis de baixa densidade.

[092] O parâmetro de "caracterização GPC-LS", valor Y, é designado para capturar a única combinação de MWD e o perfil GPC-LS para um material específico. As figuras 2 a 4 provêm os exemplos e o guia para utilização do método de caracterização GPC-LS para identificar as concretizações da invenção.

[093] Um polímero à base de etileno que tem ramificação de cadeias longas, tal como polímeros à base de etileno de baixa densidade, pode ser diferenciado pelo uso de uma técnica de análise chamada "caracterização GPC-LS". No método de caracterização GPC-LS, a determinação é feita usando a resposta do detector de disseminação de luz (LS) para uma amostra processada por um 3D-GPC calibrado convencionalmente ("cc-GPC") sobre uma faixa de peso molecular da amostra. Os pesos moleculares da amostra são convertidos em valores logarítmicos com o propósito de escala. A resposta LS é "uma concentração normalizada" assim chamada de resposta LS pode ser comparada entre as amostras, como são conhecidos do estado da técnica, os sinais LS não normalizados podem variar amplamente de amostra para amostra sem a normalização. Quando organizado, os valores logarítmicos da faixa de pesos moleculares cc-GPC e os valores de concentração normalizada LS formam uma curva do cromatograma de concentração normalizada LS, tal como, mostrado nas figuras de 2 a 4.

[094] Uma vez que a curva do cromatograma de concentração normalizada LS está disponível, a determinação do valor de caracterização GPC-LS é óbvia. No método de caracterização GPC-LS, um valor (Y) de caracterização GPC-LS é determinado usando as equações a seguir:

$$Y = \text{LSCDF3} \quad (\text{Equação 14})$$

$$\text{LSCDF3} = \text{Abs}(A/B)/\text{SF} \quad (\text{Equação 15})$$

$$\text{SF} = \text{Uma função inclinada} = \text{Abs}(x) \times 0,05 \quad (\text{Equação 16})$$

[095] Onde Abs() é a função de valor matemático absoluto.

[096] Essencialmente, o valor de caracterização GPC-LS é uma relação entre duas áreas associadas (A e B) e um índice de inclinação de uma linha (x) entre dois pontos na curva do cromatograma de concentração-normalizado LS nos valores logarítmicos de dois valores de peso molecular cc-GPC especificado. Os valores de peso molecular cc-GPC especificado atende a fração do peso molecular entre parênteses que é conhecida por conter as cadeias de polímeros com ramificação de cadeia longa.

[097] A primeira etapa na análise é a produção da curva do cromatograma de concentração-normalizada LS representando os valores de resposta da concentração normalizada-LS versus os valores logarítmicos dos pesos moleculares cc-GPC para o polímero sendo examinado.

[098] A segunda etapa é tirar uma linha reta entre dois pontos da curva do cromatograma de concentração normalizada-LS. A linha reta e os pontos proverão a base para a determinação da área A e B. Os dois pontos, um primeiro ponto e um segundo ponto, estão localizados sobre a curva do cromatograma de concentração normalizada-LS e representam os valores de resposta da concentração normalizada LS (um primeiro e um segundo valor de resposta de concentração normalizada-LS) nos valores logarítmicos para os dois valores de peso moleculares cc-GPC (um primeiro e um segundo valor de peso molecular cc-GPC logarítmico). O primeiro ponto (por

exemplo, intersecção 1 na figura 2) é definido como sendo a curva de cromatograma de concentração normalizada-LS (representando o primeiro valor de resposta de concentração normalizada-LS), correspondendo ao valor logarítmico do peso molecular cc-GPC 200.000 gramas/mol (representando o primeiro valor do peso molecular do cc-GPC logaritmo), o qual é um valor de aproximadamente 5,3010. O segundo ponto (intersecção 2 na figura 2) é definido como sendo a curva do cromatograma de concentração normalizada LS no valor de resposta de concentração normalizada LS (representando o segundo valor de resposta LS de concentração normalizada LS) correspondente a um valor logarítmico de peso molecular cc-GPC de 1,150,000 gramas/mol (representando o valor do peso molecular cc-GPC logarítmico), que é um valor de aproximadamente 6,0607. É conhecido do estado da técnica que a diferenciação em ramificação de cadeia longa é tipicamente, mostrada em torno de IM (1×10^6) grama/mol, de peso molecular de cc-GPC.

[099] A terceira etapa é para determinar a área A, entre a linha reta e a curva do cromatograma de concentração normalizada LS entre dois valores de peso molecular cc-GPC logarítmicos. A área A é definida como sendo o valor de A1 mais A2. Nas concretizações preferidas, a área a é definida para a faixa de valores entre o valor logarítmico do peso molecular de cc-GPC 200,000 grama/mol e o valor logarítmico do peso molecular cc-GPC 1,150,000 grama/mol.

[100] A1 é definido como a área limite entre a linha reta e a curva do cromatograma normalizado LS onde o valor de resposta de concentração normalizada-LS da linha reta é maior do que o valor de resposta de concentração normalizada-LS

para a curva do cromatograma de concentração normalizada-LS entre os dois valores de peso molecular cc-GPC logarítmicos.

[101] Como pode ser observada, na figura 2, a área definida como A_1 preenche toda a faixa entre os dois pesos moleculares cc-GPC logarítmicos, portanto, $A = A_1$. Em muitos casos, a linha reta estará "acima" da curva do cromatograma de concentração normalizada LS para a faixa de peso molecular cc-GPC logarítmica e não interseccionará com a curva do cromatograma de concentração normalizada-LS exceto na intersecção 1 e 2. Nestes casos, $A = A_1 =$ um valor positivo, e $A_2 = 0$.

[102] A_2 é definido como o inverso de A_1 . A_2 é a área ligada entre a linha reta e a curva do cromatograma de concentração normalizada-LS onde a resposta da concentração normalizada-LS da linha reta é menor que a resposta da concentração normalizada-LS para a curva do cromatograma de concentração normalizada-LS entre os dois valores de peso molecular cc-GPC logarítmicos. Para o exemplo mostrado na figura 3, A_2 é a área entre a curva de resposta de concentração normalizada-LS e a linha reta entre a intersecção 1 e 2. Nestes casos, $A = A_2 =$ um valor negativo, e $A_1 = 0$.

[103] Em algumas concretizações, como pode ser observada na figura 4, a linha reta pode interseccionar com a curva do cromatograma de concentração normalizada LS em pelo menos um outro ponto entre a intersecção 1 e 2 (ver a figura 4 em "Pontos de intersecção adicionais"). Na referida situação, A_1 é determinado como previamente definido. Para o exemplo mostrado na figura 4, A_1 seria uma área positiva entre a

curva do cromatograma de concentração normalizada LS e a linha reta entre o valor do peso molecular cc-GPC logarítmico de aproximadamente 5,8 para o valor logarítmico do peso molecular cc-GPC 200,000 grama/mol. Nas referidas situações, A2 é determinado como previamente definido. Para o exemplo mostrado na figura 4, A2 é a área negativa entre a curva de resposta de concentração normalizada LS e a linha reta entre o valor do peso molecular cc-GPC logarítmico de aproximadamente 5,8 pra o valor logarítmico dos pesos moleculares de cc-GPC de 1,150,000 grama/mol.

[104] No cálculo de um valor total para A, A é novamente definido como a área A1 (valor positivo), mais a área A2 (valor negativo). Em algumas concretizações, como pode ser graficamente na figura 4, o valor total para A pode novamente ser tanto positivo quanto negativo.

[105] A quarta etapa é para determinar a área B sob a curva do cromatograma de concentração normalizada LS para a faixa de peso molecular cc-GPC logarítmica. B é definido como a área sob a curva do cromatograma de concentração normalizado LS entre os dois valores de peso molecular cc-GPC logarítmico. A área B não depende da análise da área A.

[106] A quinta etapa é para determinar o valor de x, o valor do índice de inclinação. O valor de x é um fator de indexação que conta para a inclinação da linha reta estabelecida para determinar as áreas A e B. O valor de x não é a inclinação da linha reta, entretanto, ele representa um valor refletivo da diferença entre os pontos 1 e 2. O valor de x é definido pela Equação 17:

$$X = \frac{\frac{LS_{resposta}(Point2.CN) - LS_{resposta}(Point1.CN)}{LS_{resposta}(Point2.CN)}}{\frac{\log MW_{(Point2,ccGPC)} - \log MW_{(Point1,ccGPC)}}{}}$$

onde o termo "LSresposta" são os valores de resposta da concentração normalizada LS para intersecção 1 e 2, respectivamente, e os termos "log MW" são os pesos moleculares cc-GPC logarítmicos para a intersecção 1 e 2, respectivamente. Em algumas concretizações, a linha reta pode interseccionar a curva do cromatograma normalizado LS pelo menos uma vez entre as intercepções 1 e 2.

[107] Finalmente, uma vez que x, A, e B são estabelecidos, o valor (Y) de caracterização GPC-LS é determinado pelo uso das Equações 14-15 previamente apresentadas, repetidas abaixo:

$$Y = LSCDF3 \quad (\text{Equação 14})$$

$$LSCDF3 = \text{Abs}(A/B/SF) \quad (\text{Equação 15})$$

$$SF = A \text{ função de inclinação} = \text{Abs}(x) + 0,5 \quad (\text{Equação 16})$$

Onde, Abs() é a função de valor matemático absoluto.

[108] Informação do Processo relacionada aos Exemplos 1 a 6 (ex. 1 - 6) e Exemplo 9 Comparativo (CE9):

[109] Na discussão dos Exemplos e Exemplos Comparativos, vários termos são definidos. Existem seis composições exemplificativas e conjuntos de informações do processo para sua criação: Exemplo 1 - Exemplo 6. Existe uma composição para um exemplo comparativo e um conjunto de informação do processo. A mesma série de processo foi utilizada para criar o Exemplo 9 comparativo e os Exemplos 1 a 6.

[110] Quando as condições de processo são discutidas e comparadas, as condições de processo podem ser referidas pela

designação de seu produto (por exemplo, condições do processo para produção do produto do Exemplo 1) podem ser referidas como "processo do Exemplo 1".

[111] Exemplo 1 - Exemplo 6, bem como o Exemplo Comparativo 9, são produzidos no mesmo sistema de reação de processo, portanto, na referência ao mesmo equipamento entre as corridas, o processo físico e suas unidades são análogos um ao outro. A figura 5 ilustra um diagrama de blocos simples do sistema de reação do processo utilizado para produzir os Exemplos acima mencionados e os Exemplos Comparativos.

[112] O sistema de reação do processo na Figura 5 é uma reciclagem dupla espiral ("looping") parcialmente fechado de alta pressão, o sistema de produção de polietileno de baixa densidade. O sistema de reação do processo é compreendido de um conduto de alimentação 1 de etileno fresco; um compressor amplificador/primário "BP", um hiper-compressor "hiper", um reator em tubo de três zonas é feito de 155 tubos de alta pressão que tem 9,14 metros de comprimento. O reator em tubo consiste de uma primeira zona de alimentação da reação; um primeiro conduto iniciador de peróxido 3 conectado a uma primeira fonte de iniciador de peróxido # 11; um segundo conduto 4 iniciador de peróxido conectado a segunda fonte de iniciador de peróxido 12; um terceiro conduto 5 de iniciador de peróxido conectado a uma segunda fonte de iniciador de peróxido 12; invólucros de resfriamento (usando água de alta pressão) são montadas em torno da carcaça externa do reator em tubo e do pré-aquecedor; um separador de alta pressão "HPS"; uma linha de reciclagem de alta pressão 7; um separador de baixa pressão "LPS"; uma linha de reciclagem 9

de baixa pressão; e um sistema de alimentação do agente de transferência de cadeia 13 (CTA).

[113] O reator em tubo compreende ainda três zonas de reação demarcadas pelos locais dos pontos de injeção de peróxido. O reator em tubo tem um comprimento de cerca 1316 metros. A alimentação da primeira zona de reação é ligada à frente do reator em tubo em 0 metro e alimenta uma porção do fluido de processo dentro da primeira zona de reação. A primeira zona de reação inicia no ponto de injeção #1 (caixa 3, da figura 5), que está localizada em 120 metros abaixo do tubo da frente do reator em tubo e finaliza no ponto de injeção #2 (caixa 4 da figura 5). O primeiro iniciador de peróxido é conectado ao reator em tubo no ponto de injeção #1 (caixa 3 da figura 5). A segunda zona de reação inicia no ponto de injeção #2 (caixa 4 da figura 5), que está a 520 metros abaixo no tubo, na frente do reator em tubo. A segunda zona de reação finaliza no ponto da injeção #3 (caixa 5 da figura 5). A terceira zona de reação inicia no ponto de injeção #3 (caixa 5 da figura 5), que está localizada em 890 metros abaixo do tubo do reator em tubo.

[114] O pré-aquecedor, que é o primeiro dos 13 tubos iniciando em 0 metros, e todas as zonas de reação tem um diâmetro do tubo interno de 5 centímetros. Para todos os Exemplos e o Exemplo Comparativo, 100% do etileno fresco e o etileno reciclado são dirigidos à primeira zona de reação via, o primeiro conduto de alimentação da zona de reação.

[115] Para todos os Exemplos e os Exemplos Comparativos, uma mistura contendo etilhexanoato de t-butil-peroxi-2 (TBPO), peróxido de di-t-butil (DTBP), peroxipivalato de

terc-butil (PIV) e um solvente de hidrocarboneto iso-parafínico (faixa de ebulição $>179^{\circ}\text{C}$) é utilizado como a mistura de iniciador para o primeiro ponto de injeção. Para os pontos de injeção #2 e #3, uma mistura contendo apenas DTBP, TPO e o solvente de hidrocarboneto iso-parafínico são utilizados. A tabela 1 mostra os fluxos do iniciador de peróxido e da solução de solvente utilizadas para cada um dos Exemplos e o Exemplo Comparativo. Observar que de modo a manter a estabilidade da reação para os Exemplos nas baixas temperaturas de reação, ou nos picos de temperatura menores que 290°C , a mistura precedente de peróxido (fonte 11 da figura 6) deve conter concentrações superiores de TBPO e menos PIV como mostrado na Tabela 1.

TABELA 1

Fluxos de iniciador de peróxido em quilogramas por hora em cada ponto de injeção para os Exemplos 1 a 6 (Ex. 1- Ex. 6) e Exemplo comparativo 9 (CE9).

Material	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	CE9
Fluxo de TBPO (ponto de injeção 1) (kg/hora)	1,85	2,03	1,97	1,99	2,01	1,93	0,90
Fluxo de DTBP (ponto de injeção 1) (kg/hora)	0,62	0,68	0,66	0,66	0,67	0,64	0,78
Fluxo de PIV (ponto de injeção 1) (kg/hora)	0,62	0,68	0,66	0,66	0,67	0,64	2,69
Fluxo de Solvente (ponto de injeção 2) (kg/hora)	12,31	13,52	13,14	13,28	13,40	12,86	18,03
Fluxo de TBPO (ponto de injeção 2) (kg/hora)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71
Fluxo de DTBP (ponto de injeção 2) (kg/hora)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71
Fluxo de Solvente (ponto de injeção 2) (kg/hora)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	16,28
Fluxo de TBPO (ponto de injeção 3) (kg/hora)	0,60	0,63	0,62	0,69	0,66	0,62	0,39
Fluxo de DTBP (ponto de injeção 3) (kg/hora)	0,60	0,63	0,62	0,69	0,66	0,62	0,39
Fluxo de solvente (ponto de injeção 3) (kg/hora)	13,74	14,55	14,26	15,82	15,16	14,26	9,02

[116] Para todos os exemplos e exemplos comparativos, 1-buteno é utilizado como CTA. O 1-buteno é injetado na corrente de etileno no tambor de descarga do primeiro estágio do impulsor. A composição de alimentação do CTA ao

processo é ajustada entre o Exemplo comparativo e o Exemplo 1 - Exemplo 6. Isto é feito para controlar o índice de fusão do produto. O CTA de 1-butenos é selecionado com base em sua capacidade de limitar a distribuição do peso molecular do produto final quando comparado a outros CTAs utilizados nesta tecnologia.

[117] Para o Exemplo 1 - Exemplo 6, a injeção de peróxido #2 (Fonte 12, da figura 5) é desligada, resultando em uma configuração de reator de dois picos. O pico de temperaturas para o Exemplo 1 - Exemplo 6, para cada uma das duas zonas de reação são então diminuídas para reduzir a temperatura total do reator. A redução da temperatura total do reator serviu para limitar a distribuição de peso molecular e para aumentar a densidade do produto, duas propriedades que são chaves em relação às propriedades da película para finalizar o uso deste LDPE em um caso como uma resina de retração na qual a boa óptica e a boa rigidez, respectivamente, são importantes. A baixa temperatura no reator acoplada com a escolha do CTA são ambas chaves para a produção de um produto com elevada transparência, e distribuição de peso molecular limitada com alta densidade.

[118] As condições do processo no reator em tubo utilizadas para fabricação dos Exemplos 1 - 6, e do Exemplo Comparativo 9 são dadas na tabela 2.

TABELA 2

Condições do processo utilizadas para preparar o Exemplo 1- Exemplo 6 (Ex.1 - Ex. 6) e Exemplo Comparativo 9 (CE9).

Observar que BW sustenta a ebulição da água

Variáveis do processo	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.4	Ex.5	Ex.6	CE9
Pressão do reator (psig)	38.300	38.300	38.300	38.300	38.300	38.300	38.300
Zona 1 - temperatura inicial (°C)	125	148	148	148	125	125	125
Zona 1 - pico de temperatura (°C)	285	285	285	285	285	285	285
Zona 2 - temperatura inicial (°C)	Nenhuma	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum
Zona 2 - pico de temperatura (°C)	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum	nenhum
Zona 3 - temperatura inicial (°C)	208	214	211	207	203	207	258
Zona 3 - pico de temperatura (°C)	285	285	285	285	285	285	290
Fluxo de etileno fresco (libra/hora)	22.500	21.300	20.200	22.500	23.300	22.800	26.000
Fluxo de etileno total (libra/hora)	101.000	99.900	100	100	101.000	101.000	101.000
Conversão de etileno (%)	2-	20	21	21	21	21	25
Taxa de produção de polietileno (libra/hora)	20.100	20.275	21.170	21.378	21.478	20.836	25.100
Fluxo de 1-buteno (libra/hora)	161	120	125	135	178	166	145
Fluxo de purificação de etileno (libra/hora)	400	500	500	500	400	400	400
Concentração de reciclagem de 1-buteno (% em peso)	1	0	0	1	1	1	0
Sistema de pressão no tambor BW 1 (psig)	140	140	140	140	140	140	140
Sistema de temperatura no tambor BW 1 (°C)	180	180	180	180	180	180	180
Sistema de pressão no tambor BW 2 (psig)	140	140	140	140	140	140	140
Sistema de temperatura na caixa BW 2 (°C)	180	180	180	180	180	180	180
Sistema de pressão no tambor BW 3 (psig)	265	240	240	240	265	265	270
Sistema de temperatura no tambor BW 3 (°C)	209	204	204	204	209	209	210

[119] Observar que na tabela 2 e a figura 6, o sistema BW 1 vai para a Zona 3, o sistema BW 2 vai para as zonas 4, 5, e 6 e o sistema BW 3 vai para Zona 1 e 2. A figura 6 demonstra que o perfil de temperatura do reator em tubo mostra os detalhes do reator do Exemplo 1 e as zonas de reação com relação às injeções de peróxido. O eixo x mostra o local de junção entre os tubos e o eixo y é a temperatura para a reação e para a ebulição da água. Os termo-acoplamentos são utilizados para medir a temperatura de reação baixa no tubo durante a produção. Os picos de reação para cada zona são controlados pelo ajuste do fluxo de peróxido em cada uma das zonas de reação. Os picos de temperaturas são então utilizados para controlar a distribuição de peso molecular e a densidade do produto.

Caracterização do Exemplo 1 - Exemplo 6 e Exemplo Comparativo 9

[120] As propriedades de caracterização do Exemplo - Exemplo 6 e do Exemplo comparativo 9 estão ilustrados na Tabela 3. A partir da tabela 3, os exemplos desta invenção são geralmente inferiores no índice de fusão, maiores na densidade, maiores no ponto de fusão, superiores no calor de fusão, maiores na cristalinidade, maiores na temperatura de cristalização, comparável a ou superior na resistência à fusão, e superiores na viscosidade de cisalhamento zero do que o exemplo comparativo. A densidade aumentada é vantajosa em termos de rigidez aumentada deste material em uma composição de película quando a película necessita ser rígida de modo que a película seja cortada, por exemplo, para ser utilizada em uma película de retração. A densidade superior

também mantém a rigidez da película quando ela está sendo arrastada em um estado de semi-fundido após passar por um túnel de contração em um. As mudanças nas propriedades térmicas são, em muitos casos, um reflexo desta alta densidade. O menor índice de fusão destas resinas é muito favorável em termos de tensão de retração aumentada em uma película resultante quanto maior for a resistência a fusão e a viscosidade de cisalhamento zero.

TABELA 3

Índice de fusão, densidade, propriedades DSC (térmicas) dos picos de temperatura de fusão (T_m), calor de fusão, % de cristalinidade e pico de temperatura de resfriamento (T_c), resistência à fusão, e viscosidade de cisalhamento zero do Exemplo 1 – Exemplo 6 e Exemplo Comparativo 9.

Descrição	Índice de fusão (I_2) a 190°C	Densidade (g/cc)	T_m (°C)	Calor da Fusão (J/g)	% de Cristalinidade	T_c (°C)	Resistência à fusão a 190°C (cN)	Viscosidade de cisalhamento zero (Pa-s)
Exemplo 1	0,43	0,9244	113,0	152,7	52,3	101,3	11,8	46,773
Exemplo 2	0,37	0,9244	113,0	155,6	53,3	101,4	10,2	53,691
Exemplo 3	0,44	0,9244	113,3	157,2	53,8	101,2	11,5	42,744
Exemplo 4	0,68	0,9245	113,3	156,6	53,6	101,0	9,6	25,272
Exemplo 5	0,72	0,9243	113,1	154,7	53,0	101,2	11,2	27,005
Exemplo 6	0,61	0,9241	113,1	154,8	53,0	101,3	11,5	30,788
CE9	0,87	0,9232	112,2	154,8	51,6	99,0	10,8	23,680

[121] A tabela 4 ilustra as propriedades de insaturação dos Exemplo 1 - Exemplo 6 e do Exemplo Comparativo 9. Os Exemplos em geral mostram trans levemente maior, similar aos níveis de vinila levemente inferior, níveis de metila inferior, níveis de vinilideno inferior, e carbonila inferior para as proporções de densidade em relação ao exemplo comparativo.

TABELA 4

Propriedades FTIR dos Exemplo 1 - Exemplo 6 e do Exemplo Comparativo 9

Descrição	Trans /1000C	Vinilas /1000C	Metilas /1000C	Vinilidenos /1000C	Carbonila para proporção de densidade
Exemplo 1	0,114	0,074	14,0	0,047	0,310
Exemplo 2	0,089	0,062	14,1	0,044	0,433
Exemplo 3	0,094	0,063	14,5	0,047	0,429
Exemplo 4	0,102	0,068	14,2	0,041	0,485
Exemplo 5	0,107	0,08	14,8	0,049	0,320
Exemplo 6	0,123	0,076	14,4	0,047	0,350
CE9	0,079	0,073	17,7	0,057	0,590

[122] A tabela 5 mostra o índice de fusão, densidade, viscosidade de cisalhamento zero, e as propriedades TDGTPC do Exemplo 1 - Exemplo 6 e do Exemplo Comparativo 1 - Exemplo Comparativo 19. Para os resultados de TDGPC e da viscosidade de cisalhamento zero, exemplos comparativos adicionais foram escolhidos para demonstrar a exclusividade dos Exemplos quando comparados aos Exemplos Comparativos. Estes dados estão mostrados na Tabela 5 e pontuados na figura 7. Como mostrado na figura 7, os exemplos da invenção demonstra uma relação única com $Y = LSCDF3$ e também com M_w/M_n . Em particular, os exemplos da invenção têm um valor Y muito maior do que qualquer uma das amostras comparativas e em

geral tem um M_w/M_n inferior. O valor Y está entre cerca de 0,4 e cerca de 10. A estrutura única como demonstrado por seu alto valor Y de caracterização GPC-LS das concretizações da invenção é claramente demonstrado na tabela 5, onde um grande número de resinas LDPE de faixa MI similar é comparado. Os exemplos comparativos na Tabela 5 cobrem uma faixa MI de 0,17 a 0,87. Os exemplos comparativos na tabela 5 também cobrem uma ampla faixa de nível de ramificação com valores gpcBR variando de cerca de 0,86 a cerca de 2,02. Os exemplos comparativos na Tabela 5 também cobrem uma ampla faixa de pesos moleculares com os valores cc- M_w variando de cerca de 75.000 a cerca de 140.000 g/mol.

TABELA 5

Índice de fusão (190°C), densidade, resistência de fusão, viscosidade de cisalhamento zero (η_0), e propriedades de TDGPC dos Exemplos e dos Exemplos comparativos utilizados na Fig. 7.

#	Índice de fusão	Densidade (g/cc)	Resistência à fusão (cN)	η (190°C, Pa-s)	cc-GPC Mn (g/mol)	cc-GPC Mw (g/mol)	cc-GPC Mz (g/mol)	cc-GPC Mw/Mn	MW Abs)/MW (cc-GPC)	IVw DL/g	LCBf	g'	gpcBR	Y
Ex.1	0,43	0,9244	11,8	46,773	16,650	84,700	270,300	5,09	2,10	1,009	1,560	0,640	1,354	0,755
Ex.2	0,37	0,9244	10,2	53,691	17,170	87,290	285,700	5,08	2,12	1,008	1,654	0,637	1,406	0,502
Ex.3	0,44	0,9244	11,5	42,744	17,520	83,640	253,900	4,77	2,16	1,023	1,437	0,650	1,340	0,531
Ex.4	0,68	0,9245	9,6	25,272	16,560	77,960	241,200	4,71	2,11	0,992	1,455	0,658	1,248	0,761
Ex.5	0,72	0,9243	11,2	27,005	16,520	80,570	277,700	4,88	2,07	0,967	1,643	0,648	1,336	0,829
Ex.6	0,61	0,9241	11,5	30,788	16,930	84,710	318,300	5,00	2,03	0,961	1,952	0,633	1,380	0,760
CE1	0,37	0,9276	12,6	46,130	17,980	90,540	292,400	5,04	2,45	1,054	1,420	0,642	1,705	0,363
CE2	0,24	0,9215	15,1	125,156	14,730	111,700	429,400	7,58	2,26	1,083	1,671	0,617	1,783	0,094
CE3	0,49	0,9274	11,8	54,010	17,210	100,010	368,800	5,81	1,94	1,091	0,979	0,684	1,147	-0,253
CE4	0,32	0,9251	11,5	67,069	17,530	97,740	352,100	5,58	2,51	1,061	1,745	0,622	1,861	0,168
CE5	0,63	0,9262	11,6	35,524	13,860	103,210	424,700	7,45	1,84	1,027	0,870	0,697	1,446	-0,145
CE6	0,70	0,9269	11,6	31,862	15,240	98,540	354,800	6,47	2,02	1,040	1,146	0,673	1,514	-0,111
CE7	0,64	0,9283	13,2	34,548	16,250	94,790	379,100	5,83	1,87	1,023	1,008	0,688	1,202	-0,341
CE8	0,47	0,9272	13,3	49,383	18,270	100,240	362,300	5,49	1,95	1,108	0,900	0,688	1,306	-0,355
CE9	0,87	0,9232	10,7	23,680	13,840	94,240	340,400	6,81	2,10	0,959	1,949	0,615	1,617	0,393
CE10	0,78	0,9232	11,9	15,625	17,920	85,740	259,900	4,78	1,87	1,006	1,207	0,656	1,184	0,106
CE11	0,75	0,9240	9,6	15,468	20,290	74,810	160,000	4,69	1,66	1,005	1,167	0,668	0,856	0,170
CE12	0,23	0,9189	21,8	129,786	15,390	130,530	474,600	8,48	2,59	1,167	2,024	0,561	2,016	-0,045
CE13	0,26	0,9179	25,8	134,228	14,850	140,380	477,100	9,45	2,47	1,174	2,261	0,545	2,016	-0,086
CE14	0,26	0,9251	18,6	88,928	18,490	111,420	346,000	6,03	1,83	1,114	1,446	0,612	1,372	0,193
CE15	0,85	0,9240	13,1	25,355	13,7290	94,170	380,500	6,86	2,26	0,964	1,841	0,624	1,867	0,239
CE16	0,71	0,9202	14,1	18,921	22,980	84,050	202,800	3,66	1,99	1,036	1,412	0,628	1,291	-0,005
CE17	0,17	0,9225	16,6	154,799	17,400	115,550	423,300	6,64	2,51	1,098	2,135	0,584	1,852	0,063
CE18	0,61	0,9269	13,37	39,393	14,300	96,890	347,100	6,78	2,07	1,051	1,274	0,651	1,504	-0,668
CE19	0,28	0,9276	15,6	94,652	14,690	108,330	363,600	7,37	2,13	1,103	1,346	0,636	1,575	-0,228

[123] A tabela 5 também demonstra as viscosidades de cisalhamento zero dos exemplos e dos exemplos comparativas. A viscosidade de cisalhamento zero é organizada versus o peso médio do peso molecular como determinado através da calibração convencional como mostrado na figura 8. Os exemplos desta invenção têm uma viscosidade de cisalhamento zero maior para um determinado peso médio do peso molecular quando determinado pela calibração convencional. Isto é vantajoso em termos de propriedades de retração melhoradas para as resinas dos exemplos e em geral, nas propriedades de resistência de fusão aperfeiçoadas. Como mostrado na figura 8, os exemplos desta invenção estão acima de uma determinada linha pela equação (18):

$$\text{Log}(\eta_0, \text{Pa-s}, 190^\circ\text{C}) = 12,333 \text{Log}(\text{ccGPCMw}(\text{g/mol})) - 56,367 \quad (\text{Eq. 18})$$

[124] Onde a viscosidade de cisalhamento zero é obtida via um teste de arraste a 190°C via o método descrito acima, e o valor de ccGPC Mw é determinado através do método GPC convencional também como descrito acima.

Películas de LDPE:

[125] As películas do Exemplo 1 - Exemplo 6 e do Exemplo Comparativo 9 são feitas em um molde de 6" com um parafuso do tipo LLDPE. Nenhum resfriamento com bolhas internas foi utilizado. Os parâmetros da película de sopro em geral, utilizados para produzir a película de sopro são mostradas na Tabela 6. As temperaturas mostram temperaturas próximas do funil ("Hopper") de pelotas (Barril 1) e em ordem crescente quando o polímero está sendo extrudado através do molde (temperatura de fusão). As propriedades da película estão demonstradas na Tabela 7. Os exemplos da invenção demonstram

uma opacidade muito baixa, especialmente, no Exemplo 2, que tem um material com índice de fusão interior, neste caso, ele dificulta usualmente na obtenção de uma boa propriedade de opacidade. Adicionalmente, a boa propriedade óptica das películas estão refletidas no alto brilho e nos valores de transparência. Os exemplos da invenção demonstram uma opacidade interna baixa, tornando então adequado para as camadas internas das estruturas co-extrudadas para transmitir boas propriedades ópticas. Os exemplos demonstram boas propriedades de dardo e perfuração. O valor de módulo secante são elevados em geral quando comparados ao exemplo comparativo.

[126] Os Exemplos 1 e 3 demonstram uma porcentagem muito alta de retração CD que é especialmente vantajosa quando este LDPE é utilizado em uma película de intercalação do tipo retrátil. Os valores de tensão de retração MD, bem como os valores de tensão de retração CD são também muito elevada nos exemplos desta invenção, novamente refletindo um exemplo de utilidade destas películas retráteis.

TABELA 6

[127] Condições de fabricação da película de sopro/insuflada para as amostras do Exemplo 1 - Exemplo 6 e para o Exemplo Comparativo 9, com resultados da propriedade física mostrados na Tabela 7

Parâmetros	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.5	Ex.6	CE9
Proporção de explosão (BUR)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Saída (libra/hora)	188,4	187,9	188,4	189,8	189	187,9
Densidade da película (mil)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Intervalo do molde (mil)	40	40	40	40	40	40
Temperatura do ar (°F)	52	45	46	49	51	49
Perfil de temperatura (°F)						
Barril 1	310	375	375	310	310	310
Barril 2	330	425	425	330	330	330
Barril 3	350	420	390	350	350	350
Barril 4	380	420	420	380	380	380
Barril 5	379	420	420	380	380	379
Peneira	421	440	419	421	420	420
Adaptador	420	440	440	420	420	420
rotor	420	440	440	420	420	420
Molde inferior	427	450	450	421	423	420
Molde superior	421	450	453	420	421	423
Temperatura de fusão	434	448	447	432	432	429

TABELA 7
Propriedades físicas da película com as condições do processo mostradas na Tabela 6.

Transparência (%)	Ex.1	Ex.2	Ex.3	Ex.5	Ex.6	CE9
	97	99	98	98	98	97
Brilho 45 graus (%)	83	91	88	86	86	84
Brilho 60 graus (%)	117	132	123	127	125	120
Opacidade (%)	5,72	4,81	5,54	5,11	5,12	5,64
Opacidade - interna (%)	1,56	1,55	1,54	1,81	1,82	2,29
Opacidade - superfície (%)	4,16	3,25	4,00	3,30	3,30	3,35
Opacidade de superfície/interna	2,67	2,10	2,59	1,82	1,81	1,46
Dardo A (g)	112	124	109	103	109	115
Perfuração (polegada-libra/in ³)	62	66	62	54	59	60
Módulo secante 1% CD (Psi)	34,949	39,415	40,834	24,686	20,516	28,732
Módulo secante 2% CD (Psi)	30,097	33,305	34,398	27,765	26,759	25,822
Módulo secante 1% MD (Psi)	32,888	36,262	36,799	24,871	19,823	26,917
Módulo secante 2% MD (Psi)	28,642	31,753	31,666	26,823	24,992	24,019
Rompimento Elmendorf CD (g)	421	566	507	478	471	335
Rompimento Elmendorf MD (g)	260	283	334	364	352	349
Tensão de finalização - CD (Psi)	3,464	3,679	3,736	2,917	3,543	3,197
Tenacidade - CD (pés*libra f/polegada ³)	1,010	1,142	1,221	882	1,114	937
Elongação final - CD (%)	583	603	626	554	633	576
Resistência ao esforço - CD (%)	14	14	14	15	14	14
Rendimento da intensidade CD (Psi)	1,847	2,054	2,177	1,847	1,849	1,732
Tensão de finalização - MD (Psi)	3,351	4,380	4,203	3,612	3,371	3,554
Tenacidade - MD (pés*libra f/polegada ³)	780	1,147	1,043	952	825	833
Elongação final - MD (%)	366	442	406	448	399	379
Resistência ao esforço - MD (%)	110	33	28	107	111	73
Rendimento da intensidade MD (Psi)	2,408	2,240	2,166	2,247	2,283	2,366
% de retração MD a 150°C	79	72	72	77	72	79
% de retração CD a 150°C	30	16	24	16	19	18
Tensão de retração MD (Psi)	16,4	12,6	13,3	13,1	12,6	10,9
Tensão de retração CD (Psi)	1,2	1,0	1,2	0,8	1,1	0,7

Películas de LDPE em combinações com LLDPE

[128] As misturas de LDPE e LLDPE foram feitas e as películas foram sopradas a partir destas misturas. A tabela 8 mostra duas resinas LLDPE utilizadas nestas misturas. A tabela 9 mostram as duas resinas de LDPE utilizadas nestas misturas, e a tabela 10 demonstra a 4 misturas feitas a partir das resinas da tabela 8 e tabela 9.

TABELA 8

As descrições de LLDPE1 - LLDPE 2. DOWLEX e ELITE são marcas registradas da "The Dow Chemical Company".

LLDPE	Descrição	I ₂ Alvo (190°C)	Densidade do alvo (g/cc)
LLDPE 1	DOWLEX XUS 61528.58	0,50	0,9274
LLDPE 2	ELITE 5111G	0,85	0,9255

TABELA 9

Descrições de LDPE no Exemplo 1 e Exemplo Comparativo 2

LDPE	I ₂ (190°C)	Densidade (g/cc)
Exemplo 1	0,43	0,9244
CE2	0,24	0,9215

TABELA 10

Descrições das misturas feitas em películas de sopro

Mistura	Descrição
Mistura 1	80% CE2/ 20% de LLDPE 1
Mistura 2	80% do Exemplo 1/ 20% de LLDPE 1
Mistura 3	80% de CE2/ 20% de LLDPE 2
Mistura 4	80% do Exemplo 1/ 20% de LLDPE 2

[129] As películas da mistura 1 - mistura 4 são feitas em um molde de 6" com um parafuso tipo LLDPE. Nenhum resfriamento com bolhas internas foi utilizado. Os parâmetros da película de sopro em geral, utilizados para produzir a película de sopro estão mostradas na Tabela 11. As temperaturas mostram as temperaturas próximas do funil ("Hopper") de pelotas (Barril 1) e em ordem crescente quando

o polímero está sendo extrudado através do molde (temperatura de fusão). As propriedades da película são demonstradas na Tabela 12. A mistura 2 e a mistura 4, cada uma contendo o Exemplo 1, quando comparado à mistura 1 e a mistura 3, respectivamente, mostram boa óptica (baixa opacidade, alto brilho e transparência). A opacidade destas amostras é demonstrada na figura 9 e os 45 graus de brilho e transparência são mostrados na figura 10. A figura 11 ilustra os aperfeiçoamentos no rompimento MD e no rompimento CD das misturas da invenção quando comparadas às misturas comparativas.

TABELA 11

Condições de fabricação de películas por sopro para a mistura 1 - mistura 4 com os resultados da propriedade física ilustrados na Tabela 12.

Parâmetros	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4
Proporção de explosão ("blow up") (BUR)	2,5	2,5	2,5	2,5
Saída (libra/hora)	150,8	150,4	150,5	150,0
Densidade da película (mil)	2,0	2,0	2,0	2,0
Intervalo do molde (mil)	70	70	70	70
Temperatura do ar (°F)	45	45	46	46
Perfil de temperatura (°F)				
Barril 1	375	375	375	375
Barril 2	425	425	425	425
Barril 3	420	420	420	420
Barril 4	421	420	420	420
Barril 5	421	420	440	420
Peneira	439	440	441	440
Adaptador	440	439	432	440
Rotor	443	451	450	449
Molde inferior	449	450	450	450
Molde superior	448	450	450	450
Temperatura de fusão	473	470	466	463

TABELA 12

Propriedades físicas das películas feitas com as condições do processo mostradas na tab.11.

	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4
Transparência (%)	86	94	91	97
Brilho 45 graus (%)	62	77	64	80
Brilho 60 graus (%)	74	102	81	111
Opacidade (%)	11,76	8,26	10,96	7,71
Opacidade - interna (%)	1,48	3,75	1,79	2,76
Opacidade - superfície (%)	10,28	4,51	9,17	4,95
Opacidade superficial/interna	6,95	1,20	5,13	1,79
Dardo A (g)	202	136	217	142
Perfuração (pés-libra/polegada ³)	51	50	84	79
Módulo secante 1% CD (Psi)	53,178	51,486	47,730	50,611
Módulo secante 2% CD (Psi)	42,794	42,043	38,922	40,473
Módulo secante 1% MD (Psi)	43,741	45,150	41,866	44,659
Módulo secante 2% MD (Psi)	37,470	37,819	34,879	36,785
Rompimento Elmendorf CD (g)	335	601	423	637
Rompimento Elmendorf MD (g)	149	201	159	266
Tensão de finalização - CD (Psi)	3.588	3,810	4,402	3,949
Tenacidade - CD (pés*libra f/polegada ³)	994	1,176	1,302	1,228
Elongação final - CD (%)	597	663	691	680
Resistência ao esforço - CD (%)	10	13	12	15
Rendimento da intensidade CD (Psi)	1,754	1,832	1,712	1,825
Tensão de finalização - MD (Psi)	4,099	4,098	4,355	4,191
Tenacidade - MD (pés*libra f/polegada ³)	616	952	1,052	1,044
Elongação final - MD (%)	222	363	377	396
Resistência ao esforço - MD (%)	109	114	116	111
Rendimento da intensidade MD (Psi)	3,721	3,064	3,235	2,949
% de retração MD a 150°C	81,3	78,3	79,3	77,4
% de retração CD a 150°C	26,2	19,3	26,2	22,2
Tensão de retração MD (Psi)	36,3	23,4	27,8	20,2
Tensão de retração CD (Psi)	1,1	0,9	0,6	0,5
Densidade (g/cc)	0,9234	0,9256	0,9231	0,9249
I ₂ (190°C)	0,20	0,33	0,26	0,40
I ₁₀ (190°C)	3,35	4,72	4,42	5,64
I ₁₀ /I ₂ (190°C)	16,46	14,37	17,25	14,09

[130] Todas as patentes, procedimentos de teste, e outros documentos citados, incluindo documentos de prioridade, são completamente incorporados por referência para a extensão da referida descrição não são inconsistentes com esta invenção e para todos os propósitos para os quais a referida incorporação é permitida.

REIVINDICAÇÕES

1. Polímero à base de etileno, caracterizado pelo fato de ter uma densidade de 0,9 a 0,94 gramas por centímetro cúbico, uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 4 a 10, um índice de fusão (I_2) de 0,05 a 0,8 gramas por 10 minutos, medido de acordo com ASTM D 1238, condição 190°C/2,16 kg, um valor gpcBR maior do que 0,05, como determinado por um Índice de ramificação gpcBR e um valor Y de caracterização GPC-LS maior que 0,4, sendo que o valor Y de caracterização GPC-LS é determinado de acordo com a fórmula a seguir:

$$Y = \text{Abs}(A/B/(\text{Abs}(x) + (0,05)))$$

onde A é a área entre (a) uma linha reta entre um primeiro ponto de intersecção e um segundo ponto de intersecção em dois valores de peso molecular cc-GPC logarítmico localizado sobre a curva do cromatograma LS de concentração-normalizada, e (b) a curva do cromatograma LS de concentração-normalizada entre os dois valores de peso molecular cc-GPC logarítmico, e onde B é a área sob a curva do cromatograma LS de concentração-normalizada entre dois valores de peso molecular cc-GPC logarítmico; e sendo que x é determinado de acordo com a fórmula a seguir:

$$X = \frac{\frac{\text{LSresposta}_{(\text{Po int 2.CN})} - \text{LSresposta}_{(\text{Po int 1.CN})}}{\text{LSresposta}_{(\text{Po int 2.CN})}}}{\frac{\text{Log MW}_{(\text{Po int 2.cc-GPC})} - \text{log MW}_{(\text{Po int 1.cc-GPC})}}$$

onde a $\text{LSresposta}_{(\text{Po int 2.CN})}$, é o valor de resposta LS de concentração-normalizado (CN) para a intersecção 2, correspondente ao valor do peso molecular cc-GPC logarítmico de 6.0607, $\text{LSresposta}_{(\text{Po int 1.CN})}$ é o valor de resposta LS de concentração-normalizado (CN) para a intersecção 1,

correspondente ao valor do peso molecular cc-GPC logarítmico de 5,3010, e $\log MW_{(Po \text{ int } 1.ccGPC)}$ é o peso molecular cc-GPC logarítmico para a intersecção 2, correspondente ao valor do peso molecular cc-GPC logarítmico 6,0607, $\log MW_{(Po \text{ int } 1.ccGPC)}$, é o peso molecular cc-GPC logarítmico para a intersecção 1, correspondente ao valor do peso molecular cc-GPC logarítmico de 5,3010; e onde $Abs()$ é a função do valor absoluto matemático; e

sendo que o polímero a base de etileno é um homopolímero.

2. Polímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o valor Y ser maior que 0,5.

3. Polímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o índice de fusão ser menor que 0,5 gramas/10 minutos.

4. Polímero à base de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a distribuição de peso molecular (M_w/M_n) da composição de polímero à base de etileno ser de 4 a 6.

5. Composição, caracterizada pelo fato de compreender o polímero à base de etileno, conforme definido na reivindicação 1 e pelo menos um outro polímero natural ou sintético.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de o polímero sintético ser selecionado do grupo consistindo de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polietileno de alta densidade linear (HDPE), e polietileno de baixa densidade (LDPE).

7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de o polímero sintético compreender LLDPE.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de o LLDPE compreender menos que 50 por cento em peso da composição.

9. Camada de película, caracterizada pelo fato de pelo menos uma camada da película compreender a composição conforme definida na reivindicação 7.

10. Camada, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de a película ter uma opacidade interna/superficial de 1,20 a 1,79.

11. Polímero à base de etileno, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o polímero ter um cc-GPC MW em g/mol e uma relação de viscosidade de cisalhamento zero (η_0) (Pa*s) $\log (\eta_0(\text{Pa*s em } 190^\circ\text{C})) > 12,333 * \log(\text{cc-GPC Mw em g/mol}) - 56,367$.

12. Polímero, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de o índice de fusão ser menor que 0,7 gramas/10 minutos.

13. Polímero, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de o $\log (\text{ccGPC MW em g/mol})$ ser maior do que 4,88.

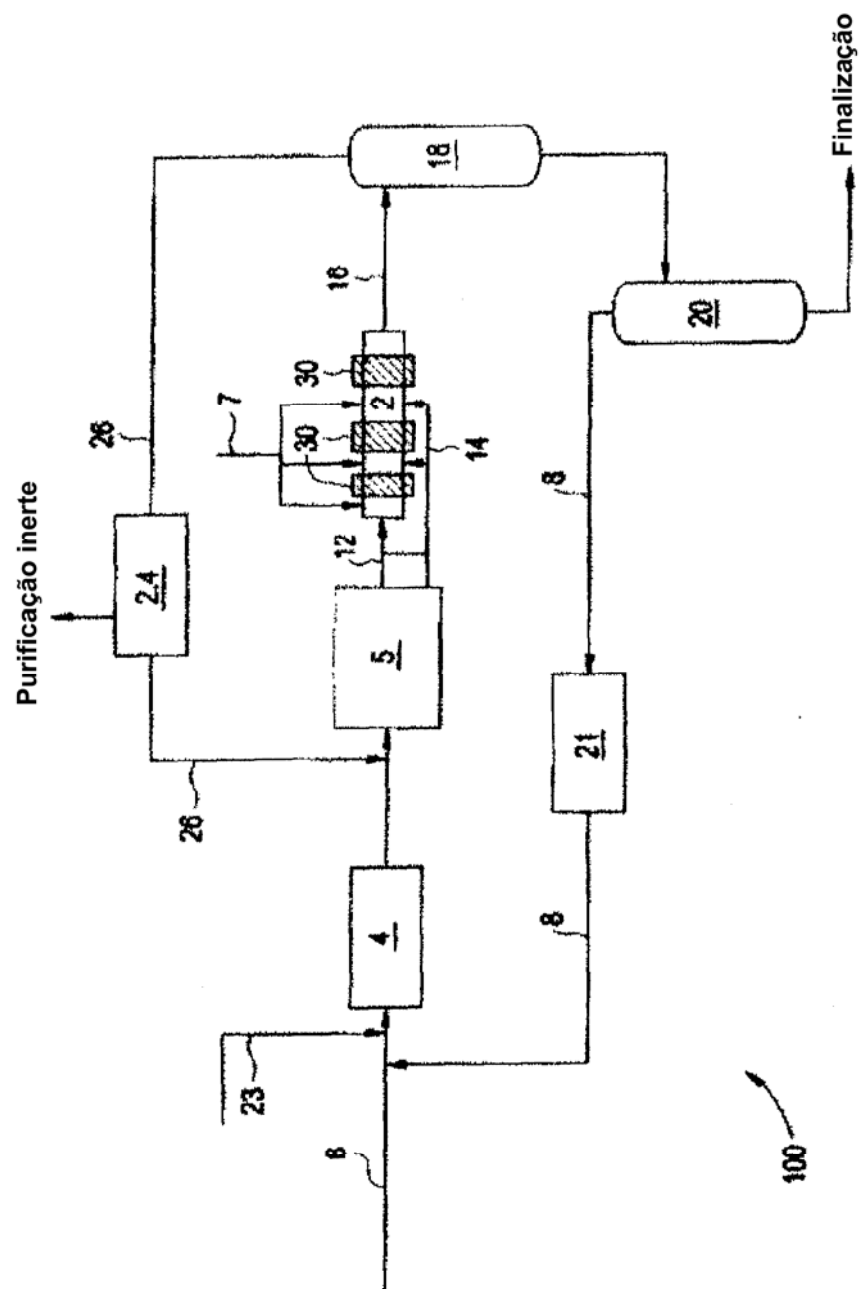
14. Polímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o polímero ter uma resistência à fusão a 190°C em cN maior que 9cN.

15. Camada de película, caracterizada pelo fato de compreender o polímero à base de etileno, conforme definido na reivindicação 1.

16. Camada, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de a camada de película ter uma tensão de contração na direção de máquina (MD) maior do que 82,7 kPa (12 psi).

17. Camada, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada

pelo fato de a película ter uma opacidade interna/superficial de 1,81 a 2,67.



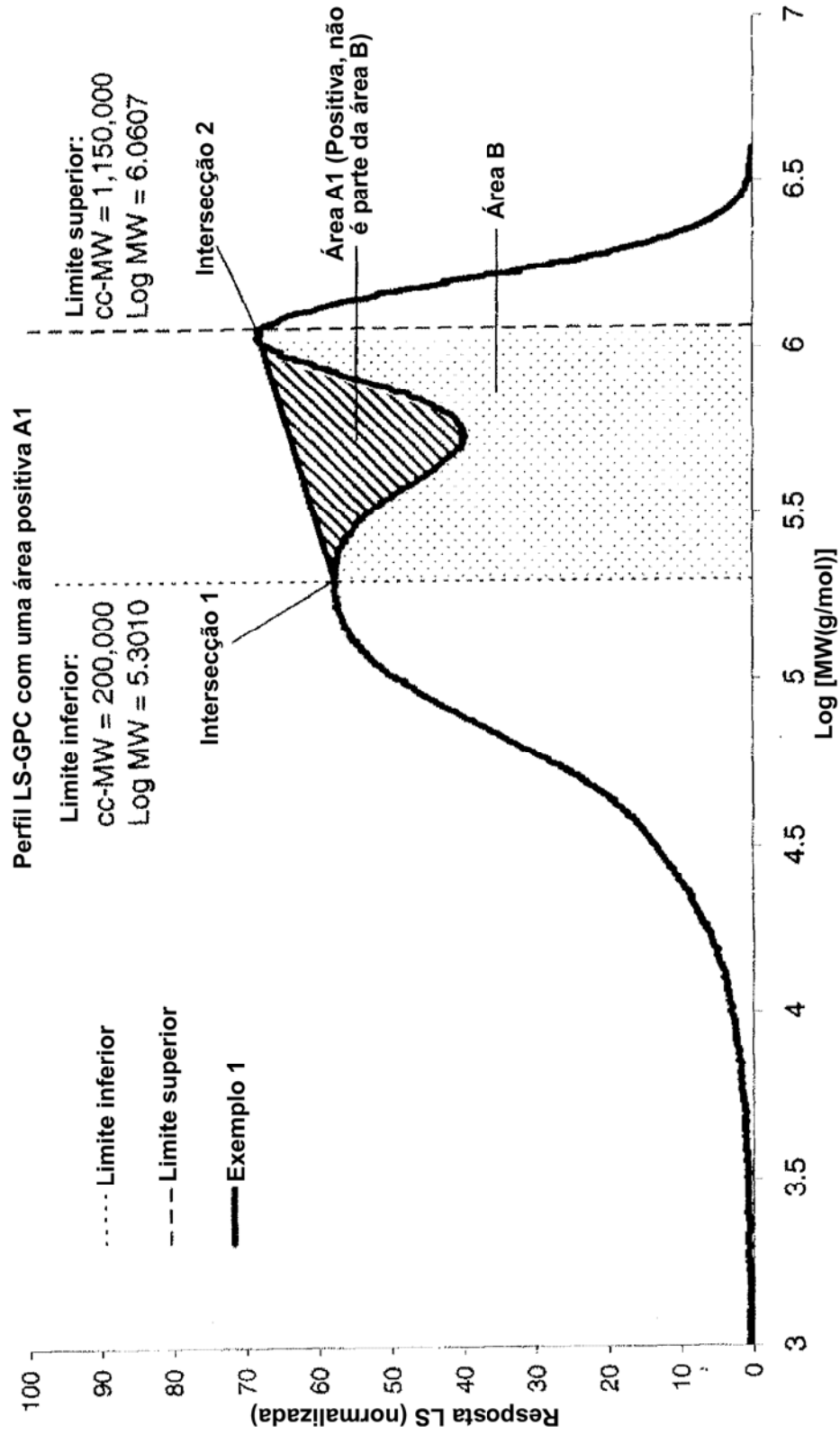


FIG.2

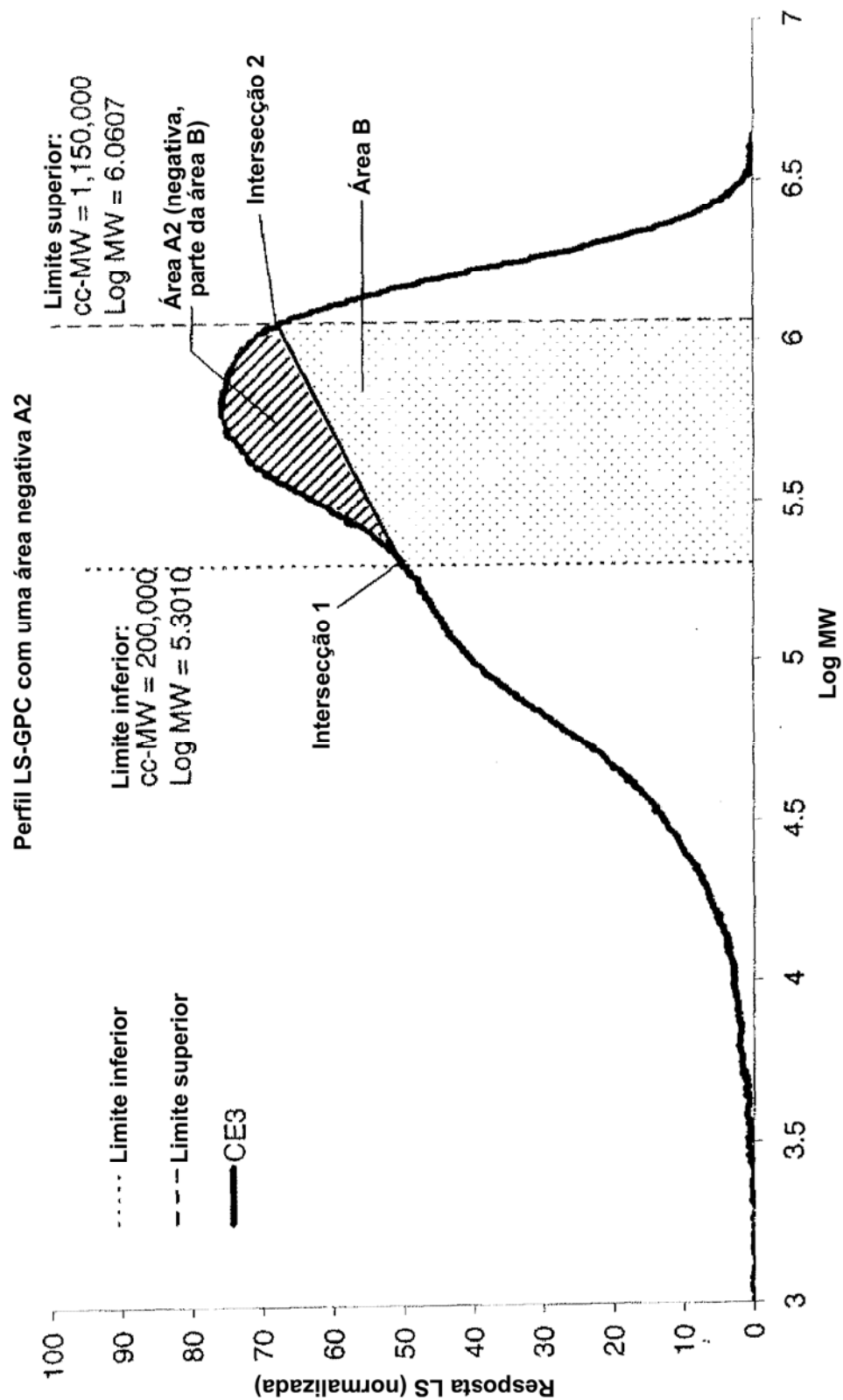


FIG.3

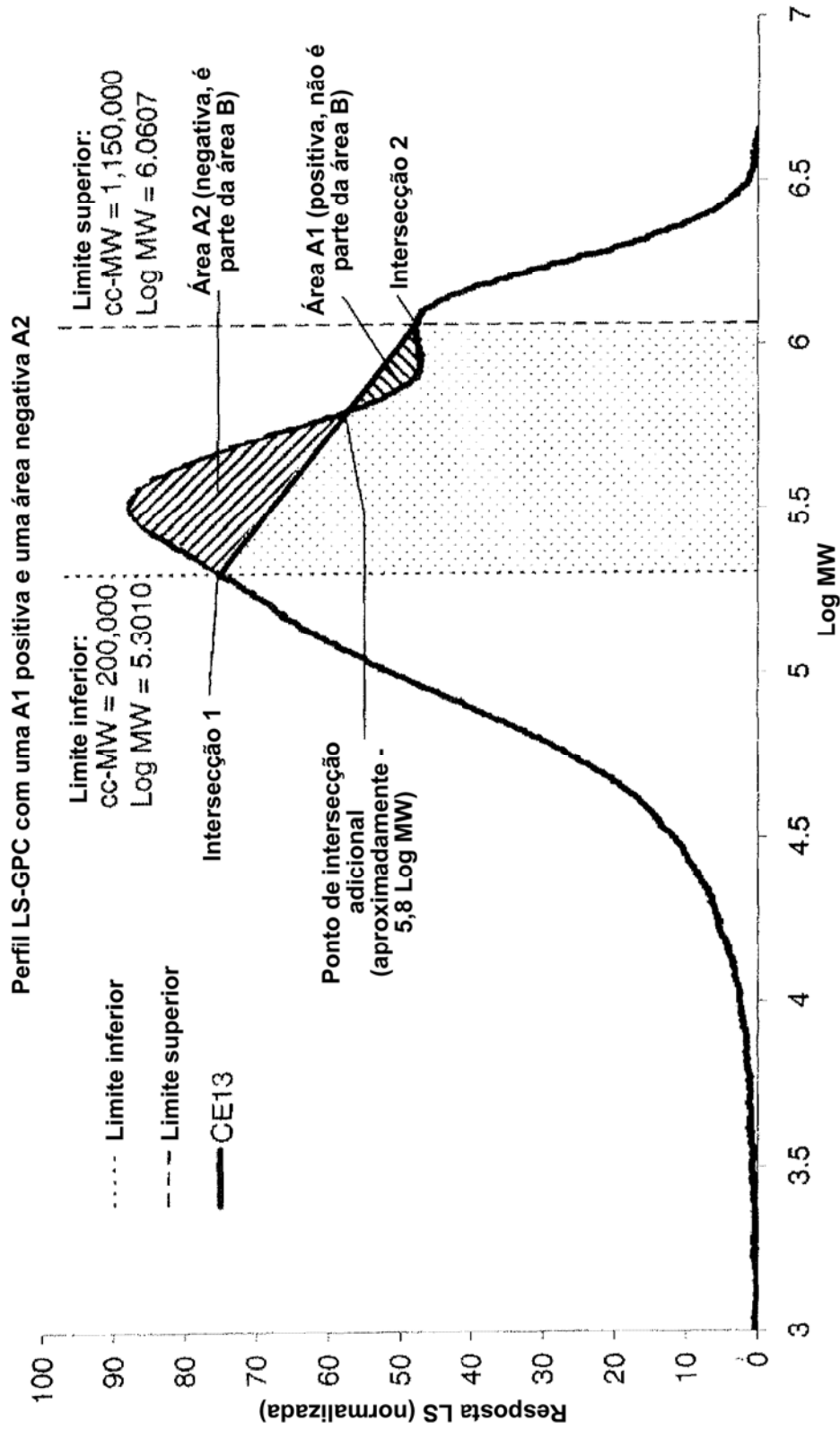


FIG.4

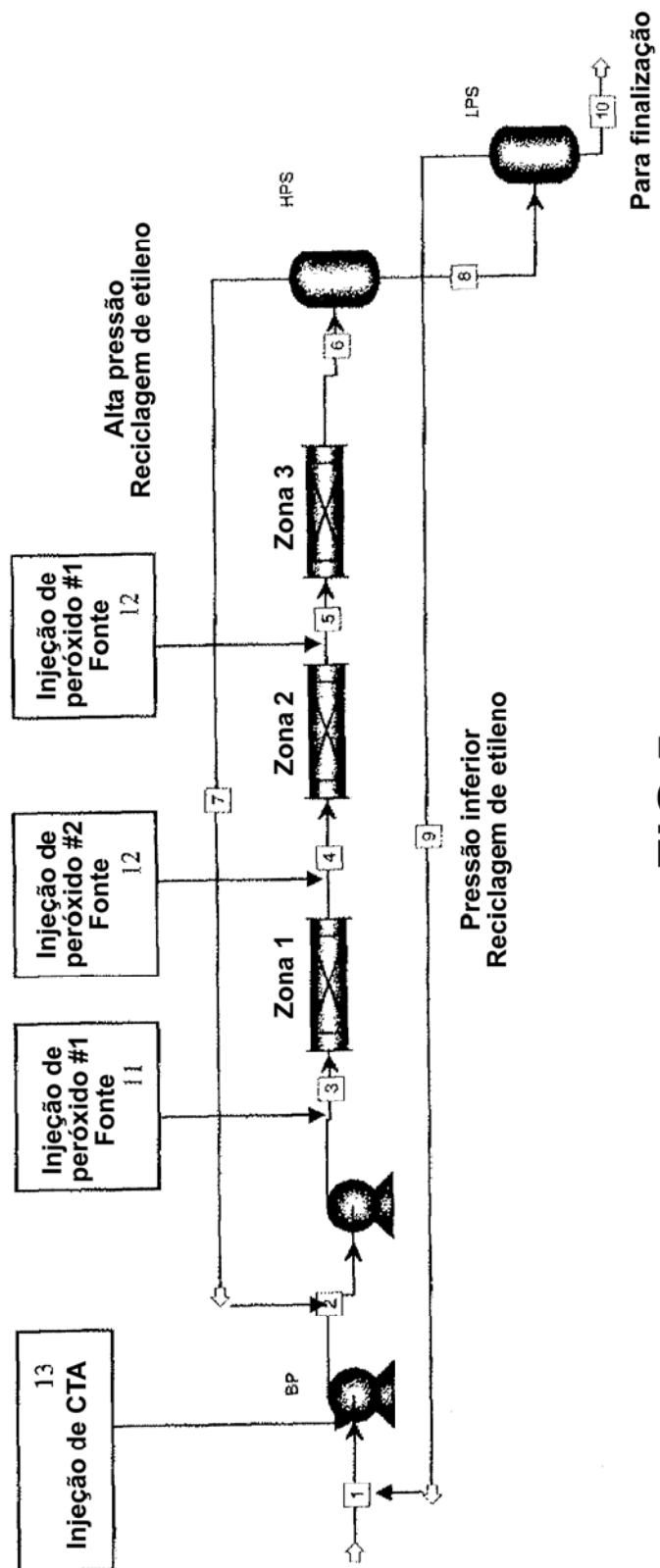


FIG.5

Perfil de temperatura do reator - Exemplo 1

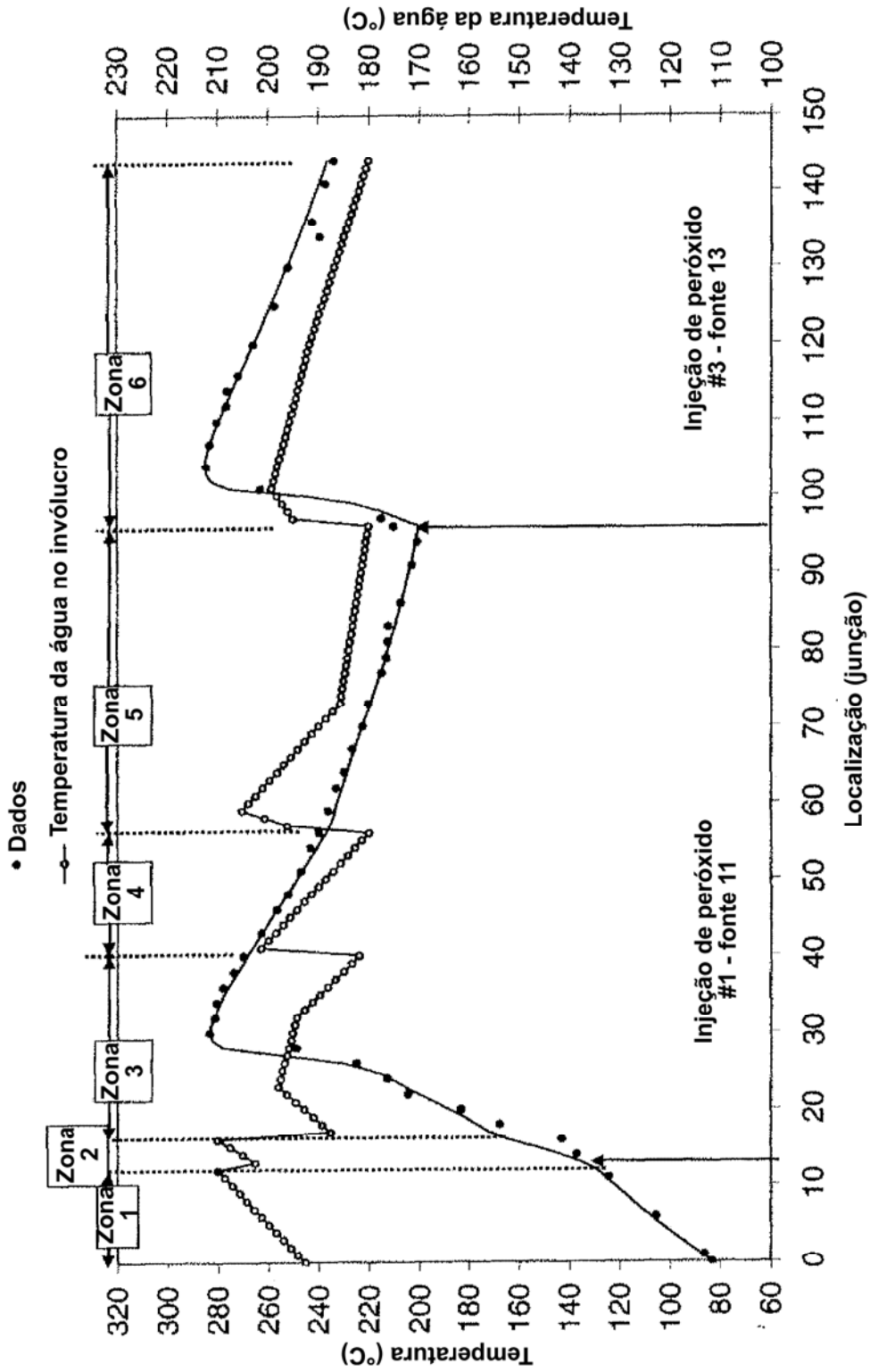


FIG.6

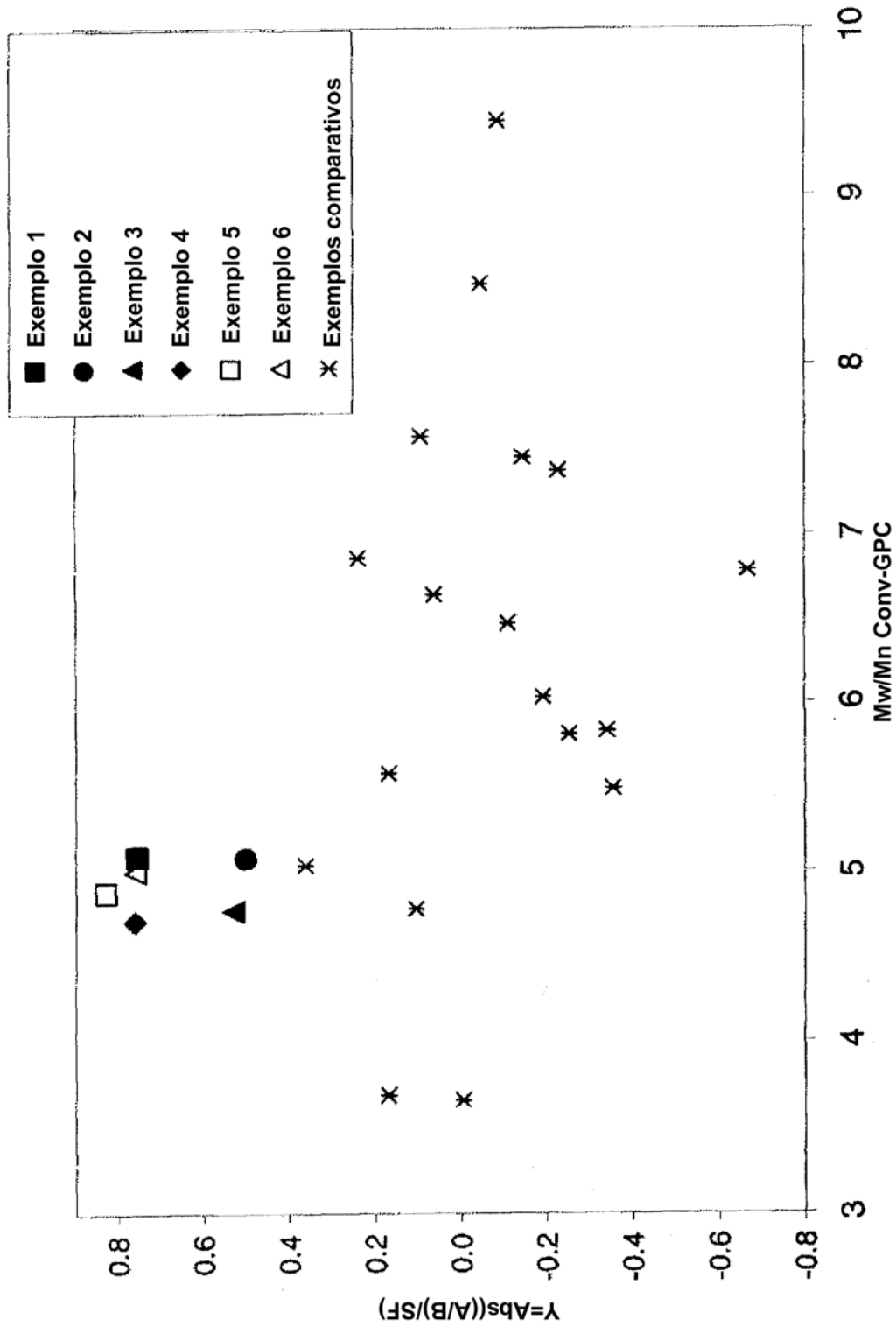


FIG.7

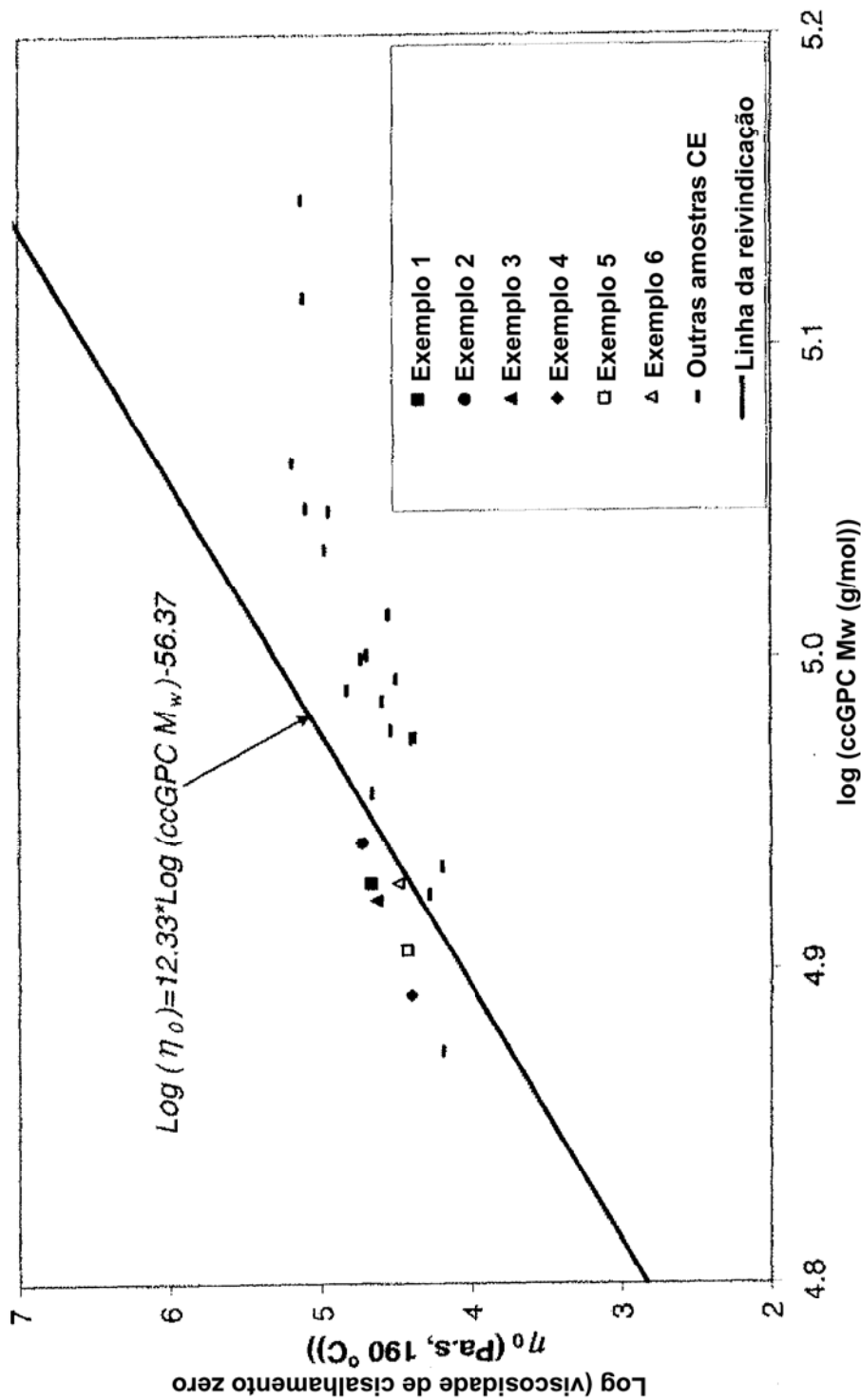


FIG.8

9/11

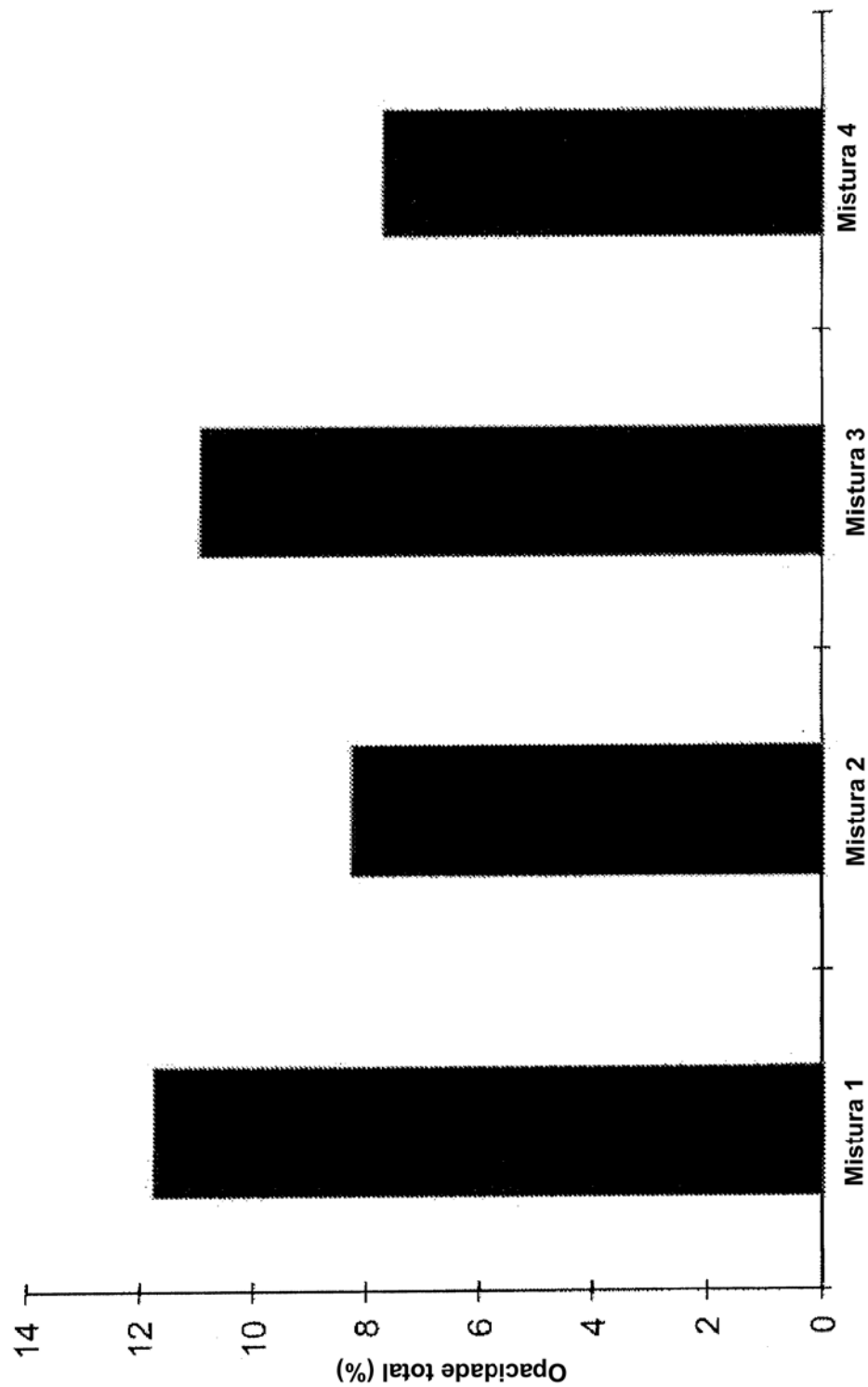


FIG.9

10/11

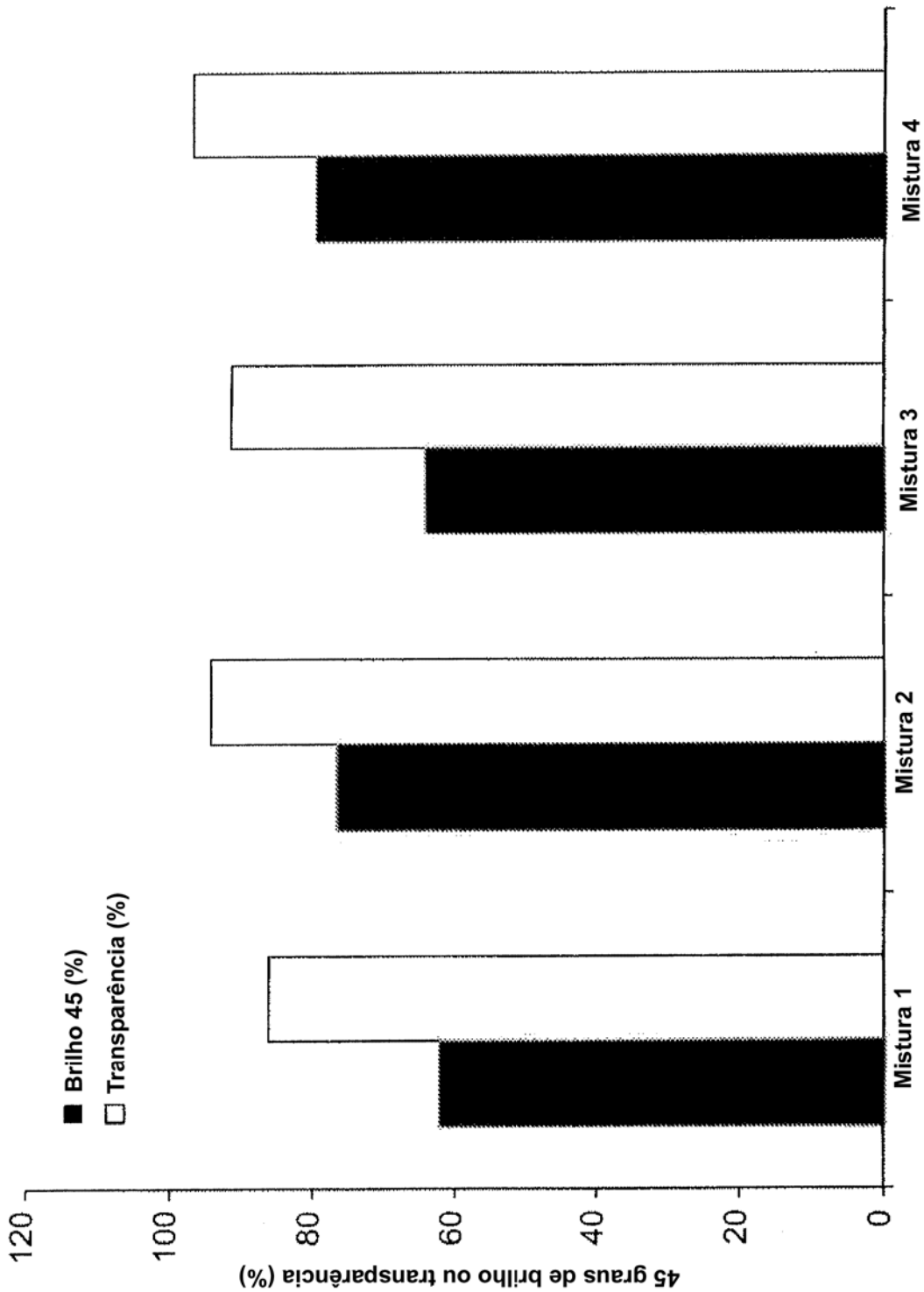


FIG.10

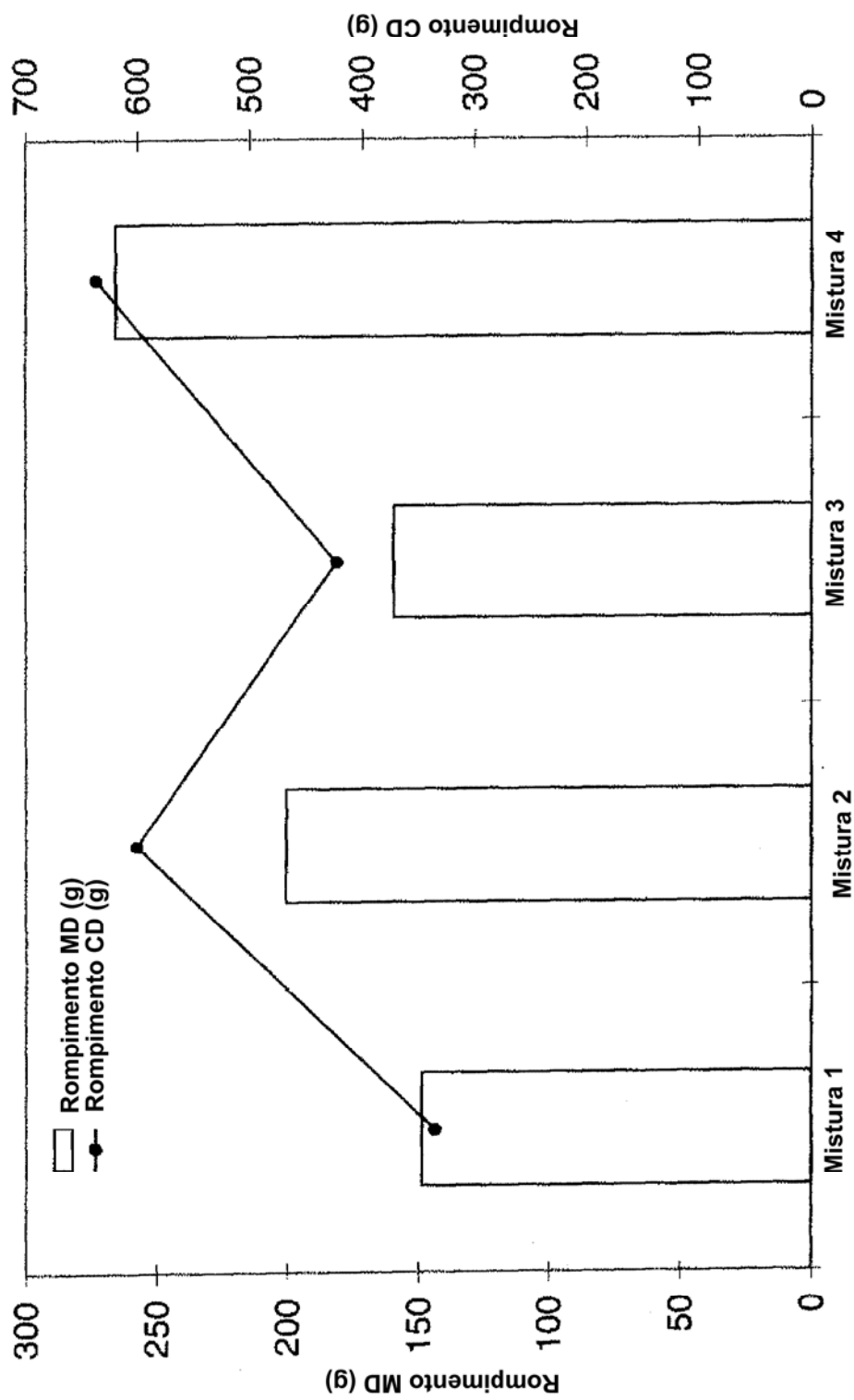


FIG.11