



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

(11) BR 112016015412-6 B1



(22) Data do Depósito: 29/12/2014

(45) Data de Concessão: 08/09/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO QUE COMPREENDE POLI(4-METILPENT-1-ENO) E MICROESFERAS OCAS DE VIDRO, ARTIGO E MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO

(51) Int.Cl.: C08L 23/18; C08K 7/28; C08J 5/00; C08J 9/00.

(30) Prioridade Unionista: 30/12/2013 US 61/921,831.

(73) Titular(es): 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY.

(72) Inventor(es): BARIS YALCIN; ROBERT W. HUNTER; IBRAHIM S. GUNES.

(86) Pedido PCT: PCT US2014072471 de 29/12/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/103096 de 09/07/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/06/2016

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE POLI(METILPENTENO) QUE INCLUI MICROESFERAS OCAS DE VIDRO E MÉTODO PARA USAR AS MESMAS A presente invenção refere-se a uma composição que inclui poli(4-metilpent-1-eno) e microesferas ocas de vidro. A composição tem uma densidade menor que 0,8 grama por centímetro cúbico. Os artigos produzidos a partir da composição e os métodos para produzir um artigo através de moldagem por injeção da composição são também revelados.

“COMPOSIÇÃO QUE COMPREENDE POLI(4-METILPENT-1-ENO) E MICROESFERAS OCAS DE VIDRO, ARTIGO E MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO”

Referência remissiva a pedido de depósito correlato

[001]Este pedido reivindica a prioridade sobre o Pedido Provisório de Patente US nº 61/921.831, depositado em 30 de dezembro de 2013, cuja revelação está aqui incorporada a título de referência, em sua totalidade.

Antecedentes

[002]Microesferas ocas de vidro, com um diâmetro médio menor que cerca de 500 micrômetros, também comumente conhecidas como “microbolhas vítreas”, “microesferas ocas de vidro” ou “balões de vidro”, são amplamente usadas na indústria, por exemplo, como aditivos para compostos poliméricos. Em muitas indústrias, as microesferas ocas de vidro são úteis, por exemplo, para diminuir o peso e melhorar o processamento, a estabilidade dimensional e as propriedades de fluxo de uma composição polimérica. Em geral, é desejável que as microesferas ocas de vidro sejam suficientemente fortes para evitar que sejam esmagadas ou rompidas durante o processamento do composto polimérico específico. As microesferas ocas de vidro foram incorporadas a composições de poli(4-metilpent-1-eno) para um diafragma acústico na patente japonesa No. 06-284496, publicada em 1994.

Sumário

[003]A presente revelação fornece composições de densidade muito baixa que incluem poli(4-metilpent-1-eno) e microesferas ocas de vidro.

[004]Em um aspecto, a presente revelação fornece uma composição que inclui poli(4-metilpent-1-eno) e microesferas ocas de vidro. A composição tem uma densidade menor que 0,8 grama por centímetro cúbico.

[005]Em um outro aspecto, a presente revelação fornece um artigo que inclui essa composição, tipicamente, quando ela está solidificada.

[006]Em um outro aspecto, a presente invenção fornece um método de produção de um artigo. O método inclui moldar por injeção a composição descrita acima para produzir o artigo.

[007]Em algumas modalidades, as composições, de acordo com a presente revelação, e os artigos produzidos com as mesmas exibem uma combinação vantajosa e inesperada de densidade muito baixa, alta resistência à pressão isostática (por exemplo, de ao menos o dobro daquela das microesferas ocas de vidro medida por si só), e baixa viscosidade, medida por um índice de fluidez alto. Essa combinação de propriedades não foi alcançada com polipropileno, um outro termoplástico de baixa densidade, conforme mostrado nos Exemplos abaixo.

[008]Em algumas modalidades, as composições de acordo com a presente revelação e os artigos produzidos com as mesmas exibem não apenas uma densidade muito baixa, mas também rápida perda de volume acima de uma pressão isostática limite. Esse comportamento pode ser útil, por exemplo, para alívio de pressão ou para indicar acúmulo de pressão em várias aplicações.

[009]Neste pedido, termos como “um”, “uma”, “a(s)” e “o(s)” não são destinados apenas para referência a uma única entidade, mas incluem a classe geral na qual um exemplo específico pode ser usado para ilustração. Os termos “um”, “uma”, “a(s)” e “o(s)” são usados de maneira intercambiável com o termo “pelo menos um”. As expressões “ao menos um dentre” e “compreende ao menos um dentre” seguidas de uma lista referem-se a qualquer um dos itens da lista e a qualquer combinação de dois ou mais itens da lista. Todas as faixas numéricas incluem seus pontos de extremidade e os valores não inteiros entre os pontos de extremidade, exceto onde especificado em contrário (por exemplo, de 1 a 5 inclui 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.).

[010]O termo “reticulado” refere-se a cadeias de polímero unidas por ligações químicas covalentes, normalmente por meio de moléculas ou grupos de

reticulação, para formar um polímero de rede. Portanto, um polímero não reticulado quimicamente é um polímero desprovido de cadeias de polímero unidas por ligações químicas covalentes para formar um polímero de rede. Um polímero reticulado é geralmente caracterizado por sua insolubilidade, mas pode ser dilatável na presença de um solvente adequado. Um polímero não reticulado é tipicamente solúvel em certos solventes e tipicamente processável por fusão. Um polímero que é não reticulado quimicamente pode também ser chamado de polímero linear.

[011]Um “grupo funcional polar” é um grupo funcional que inclui ao menos um átomo que é mais eletronegativo que carbono. Elementos comuns de compostos orgânicos que são mais eletronegativos que carbono são oxigênio, nitrogênio, enxofre e halogênios. Em algumas modalidades, um grupo funcional polar é um grupo funcional que inclui ao menos um átomo de oxigênio. Esses grupos incluem grupos hidroxila e carbonila (por exemplo, como aqueles em cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, carboxiamidas, anidridos de ácido carboxílico e ésteres de ácido carboxílico).

[012]O sumário acima, da presente revelação, não se destina a descrever cada uma das modalidades apresentadas ou todas as implementações da presente revelação. A descrição a seguir exemplifica, mais particularmente, as modalidades ilustrativas. Deve-se compreender, portanto, que a descrição a seguir não deve ser lida de forma a limitar indevidamente o escopo desta descrição.

Breve Descrição dos Desenhos

[013]A Figura 1 é um gráfico de perda de volume versus pressão usado para medir a resistência à pressão isostática para uma amostra nos Exemplos;

[014]a Figura 2 é um gráfico de perda de volume versus pressão usado para medir a resistência à pressão isostática para um tipo diferente de amostra nos Exemplos; e

[015]a Figura 3 é um gráfico que mostra a resistência à pressão isostática para

os Exemplos CEB, EX3, EX4 e EX5.

Descrição Detalhada

[016]As composições de acordo com a presente revelação incluem poli(4-metilpent-1-eno), que têm uma densidade de 0,825 grama por centímetro cúbico. Poli(4-metilpent-1-eno), abreviado mais adiante neste documento como PMP, está disponível comercialmente, por exemplo, junto à Mitsui Chemicals, Inc., Tóquio, Japão, sob a designação comercial “TPX”.

[017]As composições, de acordo com a presente revelação, também incluem microesferas ocas de vidro. Microesferas ocas de vidro, úteis nas composições e métodos, de acordo com a presente revelação, podem ser produzidas através de técnicas conhecidas (consulte, por exemplo, as patentes US n°s 2.978.340 (Veatch et al.); 3.030.215 (Veatch et al.); 3.129.086 (Veatch et al.); e 3,230.064 (Veatch et al.); 3.365.315 (Beck et al.); 4.391.646 (Howell); e 4.767.726 (Marshall); e pedido de patente publicado n° US 2006/0122049 (Marshall et. al). Técnicas para a preparação de microesferas ocas de vidro, tipicamente incluem aquecimento de frita de vidro moída, comumente denominada “fluxo de alimentação”, que contém um agente de sopro (por exemplo, enxofre ou um composto de oxigênio e enxofre). A frita pode ser preparada por aquecimento de componentes minerais de vidro a altas temperaturas até a formação do vidro fundido.

[018]Embora a frita e/ou o fluxo de alimentação possa ter qualquer composição que seja capaz de formar um vidro, tipicamente com base no peso total, a frita compreende de 50% a 90% de SiO₂, de 2% a 20% de óxido de metal alcalino, de 1% a 30% de B₂O₃, de 0,005% a 0,5% de enxofre (por exemplo, como enxofre elementar, sulfato ou sulfito), de 0% a 25% de óxidos de metal divalente (por exemplo, CaO, MgO, BaO, SrO, ZnO ou PbO), de 0% a 10% de óxidos de metal tetravalente além de SiO₂ (por exemplo, TiO₂, MnO₂ ou ZrO₂), de 0% a 20%

de óxidos de metal trivalentes (por exemplo, Al_2O_3 , Fe_2O_3 ou Sb_2O_3 , de 0% a 10% de óxidos de átomos pentavalentes (por exemplo, P_2O_5 ou V_2O_5), e de 0% a 5% de flúor (como fluoreto) que pode agir como um agente de fluxo para facilitar a fusão da composição de vidro. Ingredientes adicionais são úteis em composições de frita e podem ser incluídos na frita, por exemplo, para contribuir com propriedades ou características específicas (por exemplo, dureza ou cor) para as bolhas vítreas resultantes.

[019]Em algumas modalidades, as microesferas ocas de vidro úteis nas composições e métodos, de acordo com a presente revelação, têm uma composição vítrea que compreende mais óxido de metal alcalino terroso do que óxido de metal alcalino. Em algumas dessas modalidades, a razão entre o peso do óxido de metal alcalino terroso e o peso do óxido de metal alcalino está em uma faixa de 1,2:1 a 3:1. Em algumas modalidades, as microesferas ocas de vidro têm uma composição vítrea que compreende B_2O_3 em uma faixa de 2% a 6%, com base no peso total das bolhas vítreas. Em algumas modalidades, as microesferas ocas de vidro têm uma composição vítrea que compreende até 5%, em peso, de Al_2O_3 , com base no peso total das microesferas ocas de vidro. Em algumas modalidades, a composição vítrea é essencialmente isenta de Al_2O_3 . “Essencialmente isenta de Al_2O_3 ” pode significar até 5, 4, 3, 2, 1, 0,75, 0,5, 0,25, ou 0,1%, em peso, de Al_2O_3 . Composições vítreas que são “essencialmente isentas de Al_2O_3 ” também incluem as composições vítreas que não têm Al_2O_3 . As microesferas ocas de vidro úteis para a prática da presente revelação podem ter, em algumas modalidades, uma composição química em que ao menos 90%, 94%, ou mesmo ao menos 97% do vidro compreendem ao menos 67% de SiO_2 , (por exemplo, uma faixa de 70% a 80% de SiO_2), uma faixa de 8% a 15% de um óxido de metal alcalino terroso (por exemplo, CaO), uma faixa de 3% para 8% de um óxido de metal alcalino (por exemplo, Na_2O), uma faixa de 2% a 6% de B_2O_3 , e

uma faixa de 0,125% a 1,5% de SO_3 . Em algumas modalidades, o vidro compreende uma faixa de 30% a 40% de Si, 3% a 8% de Na, de 5% a 11% de Ca, de 0,5% a 2% B, e de 40% a 55% de O, com base no peso total da composição vítrea.

[020]O termo “densidade verdadeira média” de microesferas ocas de vidro é o quociente obtido dividindo-se a massa de uma amostra de microesferas ocas de vidro pelo volume verdadeiro daquela massa de microesferas ocas de vidro, conforme medido por um picnômetro de gás. O “volume verdadeiro” é o volume total agregado das microesferas ocas de vidro, não o volume a granel. A densidade verdadeira média das microesferas ocas de vidro úteis na prática da presente revelação é, em geral, de ao menos 0,20 grama por centímetro cúbico (g/cc), 0,25 g/cc, ou de 0,30 g/cc. Em algumas modalidades, as microesferas ocas de vidro úteis para a prática da presente revelação têm uma densidade verdadeira média de até cerca de 0,65 g/cc. “Cerca de 0,65 g/cc” significa $0,65 \text{ g/cc} \pm 5\%$. Em algumas dessas modalidades, para reduzir com eficiência a densidade da composição, a densidade verdadeira média das microesferas ocas de vidro é de até 0,5 g/cc ou menor que 0,5 g/cc. Por exemplo, a densidade verdadeira média das microesferas ocas de vidro revelada na presente invenção pode estar em uma faixa de 0,2 g/cc a 0,65 g/cc, 0,2 g/cc a 0,5 g/cc, 0,2 g/cc a 0,49 g/cc, 0,3 g/cc a 0,50 g/cc, 0,3 g/cc a 0,49 g/cc, ou 0,3 g/cc a 0,48 g/cc. Microesferas ocas de vidro com qualquer uma dessas densidades podem ser úteis para reduzir a densidade da composição, de acordo com a presente revelação.

[021]Para o propósito da presente invenção, a densidade verdadeira média é medida com o uso de um picnômetro, de acordo com o método de teste ASTM D2840-69, “Densidade verdadeira média de partícula de microesferas ocas”. O picnômetro pode ser obtido, por exemplo, sob a designação comercial “ACCUPYC 1330 PYCNOMETER” junto à Micromeritics, Norcross, Georgia, EUA, ou sob as

designações comerciais “PENTAPYCNOMETER” ou “ULTRAPYCNOMETER 1000”, junto à Formanex, Inc., San Dieco, CA, EUA. A densidade verdadeira média pode tipicamente ser medida com uma exatidão de 0,001 g/cc. Consequentemente, cada um dos valores de densidade fornecidos acima pode ser de ± 5 por cento.

[022]Uma variedade de tamanhos de microesferas ocas de vidro pode ser útil. Como usado na presente invenção, o termo tamanho é considerado como sendo equivalente ao diâmetro e à altura das microesferas ocas de vidro. Em algumas modalidades, as microesferas ocas de vidro podem ter um tamanho médio por volume em uma faixa de 14 a 45 micrômetros (em algumas modalidades de 15 a 40 micrômetros, 20 a 45 micrômetros, ou 20 a 40 micrômetros). O tamanho médio é também chamado de tamanho D50, onde 50%, por volume das microesferas ocas de vidro na distribuição são menores do que o tamanho indicado. Para os propósitos da presente revelação, o tamanho médio por volume é determinado por difração de luz a laser por dispersão das microesferas ocas de vidro em água desionizada desaerada. Os analisadores de tamanho de partícula por difração de luz laser estão disponíveis, por exemplo, sob a designação comercial “SATURN DIGISIZER” junto à Micromeritics. A distribuição de tamanho das microesferas ocas de vidro úteis para a prática da presente revelação pode ser do tipo Gaussiano, normal ou não normal. Distribuições não normais podem ser unimodais ou multimodais (por exemplo, bimodais).

[023]As microesferas ocas de vidro úteis nas composições e métodos, de acordo com a presente revelação, tipicamente precisam ser suficientemente fortes para sobreviverem ao processo de moldagem por injeção. Uma pressão hidrostática útil em que dez por cento por volume das microesferas ocas de vidro se rompem é ao menos de cerca de 17 (em algumas modalidades, ao menos de cerca de 20, 38, 50 ou 55) Megapascals (MPa). “Cerca de 17 MPa” significa 17 MPa ± 5 por cento. Em algumas modalidades, uma pressão hidrostática em que

dez por cento, por volume, das microesferas ocas de vidro se rompe pode ser de ao menos 100, 110, ou 120 MPa. Em algumas modalidades, uma pressão hidrostática em que 10%, ou 20%, por volume, das microesferas ocas de vidro se rompe é de até 250 (em algumas modalidades, até 210, 190, ou 170) MPa. A pressão hidrostática em que 10%, por volume, das microesferas ocas de vidro se rompe pode estar em uma faixa de 17 MPa a 250 MPa, 38 MPa a 210 MPa, 50 MPa a 210 MPa, ou 70 MPa a 250 MPa. Para fins da presente descrição, a resistência ao colapso das microesferas ocas de vidro é medida sobre uma dispersão das microesferas ocas de vidro em glicerol usando ASTM D3102 -72 “Hydrostatic Collapse Strength of Hollow Glass Microspheres”; com a exceção que o tamanho da amostra (em gramas) é igual a 10 vezes a densidade das bolhas vítreas. A resistência ao colapso pode ser tipicamente medida com uma exatidão de \pm cerca de 5%. Conseqüentemente, cada um dos valores de resistência ao colapso fornecidos acima pode ser \pm 5%.

[024]O versado na técnica deve compreender que nem todas as microesferas ocas de vidro com a mesma densidade têm a mesma resistência ao colapso e que um aumento na densidade nem sempre está correlacionado com um aumento na resistência ao colapso. Conforme descrito nos Exemplos abaixo, uma microesfera oca de vidro que foi incorporada ao PMP tinha uma densidade verdadeira média de 0,46 g/cc e uma resistência ao colapso de 110 MPa (16.000 psi), e uma outra microesfera oca de vidro que foi incorporada ao PMP tinha uma densidade verdadeira média de 0,46 g/cc e uma resistência ao colapso de 41 MPa (6000 psi). É, portanto, evidente que um versado na técnica não poderia conhecer a resistência ao colapso de uma microesfera oca de vidro apenas a partir da densidade.

[025]Microesferas ocas de vidro úteis para a prática da presente revelação podem ser obtidas comercialmente e incluem as comercializadas pela 3M Company, St.

Paul, Mn, EUA, sob a designação comercial “3M GLASS BUBBLES” (por exemplos, dos tipos K1, K15, S15, S22, K20, K25, S32, K37, S38, S38HS, S38XHS, K46, A16/500, A20/1000, D32/4500, H50/10000, S60, S60HS, iM30K, iM16K, S38HS, S38XHS, K42HS, K46, e H50/10000). Outras microesferas ocas de vidro adequadas podem ser obtidas, por exemplo, junto à Potters Industries, Valle y Forge, PA, EUA (afiliada da PQ Corporation) sob as designações comerciais “SPHERICEL HOLLOW GLASS SPHERES” (por exemplo, tipos 110P8 e 60P18) e “Q-CEL HOLLOW SPHERES” (por exemplo, tipos 30, 6014, 6019, 6028, 6036, 6042, 6048, 5019, 5023, e 5028), junto à Silbrico Corp., Hodgkins, IL, EUA, sob a designação comercial “SIL-CELL” (por exemplo, tipos SIL 35/34, SIL-32, SIL-42, e SIL-43), e junto à Sinosteel Maanshan Inst. of Mining Research Co., Maanshan, China, sob a designação comercial “Y8000”.

[026]Embora as microesferas de vidro disponíveis junto à Zeelan Industries, Inc., sob a designação comercial “ZEEOSPHERES 200”, sejam citadas no pedido de patente do Reino Unido GB2214186, publicado em 31 de agosto de 1989, como microesferas ocas de vidro, essas microesferas são cápsulas de parede grossa, com uma densidade típica de cerca de 2,5 g/cc. Portanto, essas microesferas de vidro não são capazes de fornecer uma composição, de acordo com a presente revelação, que tenha uma densidade menor que 0,8 g/cc.

[027]As microesferas ocas de vidro estão presentes na composição revelada na presente invenção a um teor de ao menos 10 por cento, em peso, com base no total peso da composição. Em algumas modalidades, as microesferas ocas de vidro estão presentes na composição a um teor de ao menos 10, 15 ou 20 por cento, em peso, com base no peso total da composição. Em algumas modalidades, as microesferas ocas de vidro estão presentes na composição a um teor de até 35, 30 ou 25 por cento, em peso, com base no peso total da composição. Por exemplo, as microesferas ocas de vidro podem estar presentes

na composição em uma faixa de 10 a 35, 15 a 35, ou 20 a 35 por cento, em peso, com base no peso total da composição.

[028]A composição, de acordo com a presente revelação, incluindo o PMP e as microesferas ocas de vidro, tem uma densidade menor que 0,8 g/cc. Em algumas modalidades, a composição tem uma densidade de até 0,79 g/cc, 0,78 g/cc, 0,77 g/cc, 0,76 g/cc, ou 0,75 g/cc. Tipicamente, a composição tem uma densidade de ao menos 0,65 g/cc, 0,66 g/cc, ou 0,67 g/cc. As composições podem ter uma densidade em uma faixa, por exemplo, de 0,65 g/cc a 0,79 g/cc, 0,65 g/cc a 0,75 g/cc, ou 0,67 g/cc a 0,75 g/cc.

[029]Tipicamente e surpreendentemente, em algumas modalidades, as composições, de acordo com a presente revelação, exibem uma resistência à pressão isostática com perda de volume menor que cinco por cento, ao menos o dobro da pressão isostática na qual ocorre colapso de dez por cento, por volume, das microesferas ocas de vidro. Em algumas modalidades, a resistência à pressão isostática com perda de volume menor que cinco por cento da composição revelada na presente invenção, é maior que o dobro ou 2,5 vezes maior que a pressão isostática na qual ocorre colapso de dez por cento, por volume, das microesferas ocas de vidro. Composições com uma resistência à pressão isostática maior que a resistência ao esmagamento isostático das microesferas ocas de vidro são ainda possíveis quando as microesferas ocas de vidro estão presentes em uma quantidade de cerca de 30 por cento, em peso, ou de cerca de 40 por cento, por volume, ou mais, com base no peso ou volume da composição. Conforme mostrado nos Exemplos abaixo, o compósito do Exemplo 3 resiste a uma pressão isostática maior que 170 MPa, sem qualquer perda de volume com sobrevivência mais que 90% de sobrevivência das microesferas ocas de vidro. Considerando que a resistência ao esmagamento isostático da microesfera oca de vidro usada no Exemplo 3 está em torno de 110 MPa para 90% de sobrevivência, acredita-se que a matriz de PMP

reforça o compósito e aumenta a resistência à pressão isostática compressiva.

[030] Em algumas modalidades, a composição, de acordo com a presente revelação, compreende, adicionalmente, um compatibilizador poliolefínico modificado com grupos funcionais polares. Compatibilizadores adequados incluem aqueles preparados a partir de monômeros tendo a estrutura geral $\text{CH}_2=\text{CHR}^{10}$, sendo que R^{10} é um hidrogênio ou uma alquila. Em algumas modalidades, R^{10} tendo até 10 átomos de carbono ou de um a seis átomos de carbono. As unidades de repetição dessas poliolefinas teriam a fórmula geral $-\text{[CH}_2\text{-CHR}^{10}\text{]-}$, na qual R^{10} é definido como em qualquer uma das modalidades anteriormente mencionadas. Exemplos de cadeias principais de poliolefina adequadas para o compatibilizador incluem polietileno; polipropileno, poli(1-buteno); poli(3-metilbuteno); poli(4-metilpenteno); copolímeros de etileno com propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 4-metil-1-penteno, e 1-octadeceno; e misturas de polietileno e polipropileno. Tipicamente, o compatibilizador baseia-se em ao menos uma de uma cadeia principal de polietileno ou polipropileno. Deve-se compreender que uma poliolefina que compreende polietileno pode ser um homopolímero de polipropileno ou um copolímero contendo unidades de repetição de etileno. De modo similar, deve-se compreender que uma poliolefina que compreende polipropileno pode ser um homopolímero de polipropileno ou um copolímero contendo unidades de repetição de propileno. O compatibilizador de poliolefina pode também formar parte de uma blenda de poliolefinas diferentes que inclui ao menos um de polipropileno ou polietileno. O compatibilizador também inclui unidades de repetição modificadas com grupos funcionais polares. Em algumas modalidades, os grupos funcionais polares incluem anidrido maleico, grupos ácido carboxílico e grupos hidroxila. Em algumas modalidades, o compatibilizador é uma poliolefina modificada com anidrido maleico (por exemplo, polipropileno modificado com anidrido maleico ou polietileno modificado com anidrido maleico). Em algumas modalidades, o compatibilizador está presente na composição em uma quantidade maior que 2%, em peso, com base no

peso total da composição. Em algumas modalidades, o compatibilizador está presente na composição em uma quantidade de ao menos 2,5, 3 ou 3,5 por cento em peso, com base no peso total da composição. Em algumas modalidades, o compatibilizador está presente na composição em uma quantidade de até 4 ou 5 por cento, com base no peso total da composição.

[031]Em algumas modalidades, a composição, de acordo com a presente revelação, compreende, adicionalmente um modificador de impacto. Em algumas modalidades, o modificador de impacto é também uma poliolefina, é quimicamente não reticulado, e é isento de grupos funcionais polares. Por exemplo, o modificador de impacto é isento de quaisquer grupos funcionais polares descritos acima, em relação ao compatibilizador. Em algumas modalidades, o modificador de impacto inclui apenas ligações carbono-carbono e ligações carbono-hidrogênio. Em algumas modalidades, o modificador de impacto de poliolefina é um elastômero de etileno propileno, um elastômero de etileno octeno, um elastômero de etileno propileno dieno, um elastômero de etileno propileno octeno, polibutadieno, um copolímero de butadieno, polibuteno ou uma combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, o modificador de impacto de poliolefina é um elastômero de etileno octeno.

[032]O modificador de impacto pode ser selecionado para ter uma viscosidade relativamente baixa, conforme medido através do índice de fluidez. Uma combinação de modificadores de impacto com índices de fluidez diferentes também pode ser útil. Em algumas modalidades, ao menos um dos modificadores de impacto de poliolefina tem um índice de fluidez a 190°C e 2,16 quilogramas de ao menos 10 gramas por 10 minutos (em algumas modalidades, ao menos 11, 12 ou 13 gramas por 10 minutos). O índice de fluidez dos modificadores de impacto é medido através de ASTM D1238-13: Método de teste padrão para índices de fluidez de termoplásticos através de plastômetro por extrusão.

[033]Outros tipos comuns de modificadores de impacto, como borracha

moída, partículas núcleo-cápsula, elastômeros funcionalizados, disponíveis, por exemplo, junto à Dow Chemical Company, Midland, MI, EUA, sob a designação comercial de “AMPLIFY GR-216”, e partículas disponíveis, por exemplo, junto à Akzo Nobel, Amsterdam, Holanda, sob a designação comercial “EXPANCEL” são ao menos um de quimicamente reticulado ou funcionalizado. Entretanto, muitos desses modificadores de impacto aumentam a viscosidade de uma composição, tornando a composição menos adequada para algumas técnicas de processamento de polímero (por exemplo, moldagem por injeção). Além disso, partículas “EXPANCEL” e partículas similares exigem controle térmico mais estrito e manuseio mais preciso do que os modificadores de impacto de poliolefina aqui descritos, os quais podem apresentar desafios durante o processamento.

[034]O modificador de impacto pode ser adicionado à composição, de acordo com a presente revelação, em uma quantidade suficiente para melhorar a resistência ao impacto da composição. Em algumas modalidades, o modificador de impacto está presente na composição na faixa de 10 a 20 por cento, com base no peso total da composição. Em algumas modalidades, o modificador de impacto está presente na composição em uma quantidade de ao menos 14, 15 ou 16 por cento, em peso, com base no peso total da composição.

[035]Tipicamente, em algumas modalidades nas quais a composição, de acordo com a presente revelação compreende adicionalmente um modificador de impacto e um compatibilizador poliolefínico modificado com grupos funcionais polares, a composição tem uma resistência à pressão isostática, com ao menos 25 por cento de perda de volume, substancialmente igual à pressão isostática na qual ocorre colapso de dez por cento por volume das microesferas ocas de vidro. Quando se afirma que a resistência à pressão isostática é substancialmente igual à pressão isostática na qual ocorre colapso das microesferas ocas de vidro, isso significa que a resistência à pressão isostática pode estar dentro da faixa de 10%, 5%, 2,5% ou 1%

da pressão isostática na qual ocorre colapso das microesferas ocas de vidro. Nessas modalidades, a perda de volume de ao menos 25 por cento tipicamente ocorre em uma faixa de pressão estreita, por exemplo, uma faixa de 14 MPa, 7 MPa, 4 MPa ou 3 MPa. A resistência à pressão isostática com perda de volume de ao menos 25 por cento pode ocorrer em qualquer faixa descrita acima para resistência ao colapso das microesferas ocas de vidro descritas acima. Uma resistência à pressão isostática útil pode estar em uma faixa, por exemplo, entre 100 MPa e 140 MPa. Vantajosamente, a pressão isostática limite na qual uma composição apresenta perda de volume rápida pode ser ajustada como desejado para uma aplicação específica pela seleção de microesferas ocas de vidro e a adição de qualquer compatibilizador e modificador de impacto.

[036]A composição, de acordo com a presente revelação e/ou útil para a prática do método revelado na presente invenção, que inclui PMP, as microesferas ocas de vidro e, opcionalmente, o compatibilizador e o modificador de impacto, conforme descrito acima em qualquer das modalidades, tem um índice de fluidez que a torna adequada para moldagem por injeção. Em algumas modalidades, a composição tem um índice de fluidez a 190°C e 2,16 quilogramas de ao menos 5 gramas por 10 minutos (em algumas modalidades, ao menos 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, ou 50 gramas por 10 minutos). O índice de fluidez da composição é medido através de ASTM D1238-13: Método de teste padrão para índices de fluidez de termoplásticos através de plastômetro por extrusão.

[037]As composições, de acordo com a presente revelação, são adequadas para moldagem por injeção. Consequentemente, a presente revelação fornece um método para produzir um artigo através de moldagem por injeção de uma composição revelada na presente invenção. Temperaturas elevadas (por exemplo, em uma faixa de 100°C a 225°C) podem ser úteis para misturar os componentes da composição em uma extrusora. Em algumas modalidades, as

microesferas ocas de vidro podem ser adicionadas à composição após a poliolefina, compatibilizador e modificador de impacto serem combinados. O método de moldar por injeção a composição revelada na presente invenção pode usar qualquer tipo de equipamento de moldagem por injeção, que em geral inclui uma tremonha de material (por exemplo, cilindro), um êmbolo (por exemplo, aríete de injeção ou do tipo rosca) e uma unidade de aquecimento.

[038]Em algumas modalidades, o PMP na composição, de acordo com a presente descrição, é microcelular. Isso significa que o PMP é poroso. O termo “microcelular” refere-se a tamanhos de poro de 0,1 a 100 micrômetros, tipicamente. Em algumas modalidades, os artigos formados a partir de composições microcelulares exibem tamanhos de poro em uma faixa de 0,1 micrômetro a 200 micrômetros, em algumas modalidades, em uma faixa de 0,1 micrômetro a 100 micrômetros, ou, em algumas modalidades, em uma faixa de 0,1 micrômetro a 30 micrômetros. PMP pode ser fornecido, por exemplo, através do uso controlado de um fluido em seu estado supercrítico durante extrusão ou moldagem por injeção de uma composição revelada na presente invenção. O termo “fluido supercrítico” refere-se a qualquer substância a uma temperatura e pressão acima de seu ponto crítico, onde fases líquida e gasosa distintas não existem. Fluidos úteis podem incluir, por exemplo, CO₂, N₂, água e argônio.

[039]Em algumas modalidades, o método para produzir um artigo revelado na presente invenção inclui alimentar a composição aqui descrita para uma máquina de moldagem por injeção de espuma microcelular, injetar um fluido supercrítico na composição, misturar a composição e o fluido supercrítico sob alta pressão para formar uma mistura, e injetar a mistura dentro de uma ferramenta de moldagem. Em algumas modalidades, o fluido supercrítico é essencialmente CO₂ ou N₂ em seu estado de fluido supercrítico.

[040]A criação da solução de fase única, na qual o fluido supercrítico é

totalmente dissolvido e uniformemente disperso no polímero fundido, em algumas modalidades, ocorre dentro do cilindro de injeção sob condições de processo cuidadosamente controladas. O fluido supercrítico pode ser dosado em fluxo de massa no polímero por uma quantidade de tempo fixa. Durante este período de dosagem, as condições de temperatura, pressão e cisalhamento adequadas são estabelecidas dentro do cilindro. A contrapressão, velocidade da rosca e controle de temperatura do cilindro, bem como a geometria da rosca de mistura e do injetor de fluido supercrítico, todos cumprem uma função no estabelecimento das condições de processo que criam a solução de fase única.

[041]Para conferir uma estrutura microcelular às partes moldadas, o processo de espumação microcelular tipicamente se baseia na nucleação de célula homogênea que ocorre quando uma solução de polímero de fase única e um fluido supercrítico passa através de uma porta de injeção e para o interior de uma cavidade de molde. A adição de fluido supercrítico ao polímero fundido pressuriza a solução, e a queda de pressão, conforme a solução entra no molde, permite que o fluido supercrítico crie núcleos de célula. As células então se expandem até que o material preencha o molde, as capacidades de expansão do fluido supercrítico são expandidas, ou a frente de fluxo congela.

[042]Um aparelho para preparar uma composição microcelular pode ser, por exemplo, uma máquina de moldagem por injeção habilitada "MUCELL", disponível, por exemplo, junto à Engle, Guelph, Ontário, Canadá. "MUCELL" é marca registrada da Trexel, Inc., Wilmington, Mass. EUA.

[043]Detalhes adicionais sobre materiais compósitos compreendendo microesferas ocas de vidro e sobre uma resina termoplástica microcelular e métodos para sua produção podem ser encontrados na publicação de pedido de patente internacional n° WO2013/138158 (Gunes et al.).

[044]Em algumas modalidades da composição, de acordo com a presente

descrição, as microesferas ocas de vidro podem ser tratadas com um agente de acoplamento para acentuar a interação entre as microesferas ocas de vidro e a matriz de poliolefina. Em outras modalidades, um agente de acoplamento pode ser adicionado diretamente à composição. Exemplos de agentes de acoplamento incluem zirconatos, silanos ou titanatos. Agentes de acoplamento de titanato e zirconato típicos são conhecidos pelos versados na técnica, e uma detalhada visão geral dos usos e critérios de seleção para estes materiais pode ser encontrada em Monte, S.J., Kenrich Petrochemicals, Inc., "Ken-React® Reference Manual - Titanate, Zirconate and Aluminate Coupling Agents", Terceira Edição Revisada, março, 1995. Se usados, os agentes de acoplamento são comumente incluídos em uma quantidade de cerca de 1%, a 3% em peso, com base no peso total das microesferas ocas de vidro na composição.

[045]Os silanos adequados são acoplados às superfícies de vidro através de reações de condensação para formar ligações de siloxano com o vidro silicoso. Este tratamento deixa o enchimento mais umedecível ou promove a adesão de materiais à superfície da microesfera oca de vidro. Isto fornece um mecanismo para promover ligação covalente, iônica ou dipolo entre microesferas ocas de vidro e matrizes orgânicas. Os agentes de acoplamento de silano são escolhidos com base na funcionalidade específica desejada. Outra abordagem para a obtenção de interações íntimas entre a microesfera oca de vidro e polímero consiste em funcionalizar a superfície da microesfera com um agente de acoplamento adequado que contenha uma porção polimerizável, dessa forma, incorporando o material diretamente no interior da cadeia principal do polímero. Exemplos de porções polimerizáveis são os materiais que contêm a função olefínica como as porções estirênicas, vinila (por exemplo, viniltri(2-metoxietoxi)silano), acrílico e metacrílico (por exemplo, 3-metacrilroxipropiltrimetoxissilano). Exemplos de silanos úteis que podem participar da reticulação por vulcanização incluem 3-mercaptopropiltrimetoxissilano,

bis(trietoxissililpropil)tetrassulfano (por exemplo, disponível sob a designação comercial “SI-69” junto à Evonik Industries, Wesseling, Alemanha) e tiocianatopropiltriétoxissilano. Outros agentes de acoplamento de silano úteis podem ter grupos funcionais amino (por exemplo, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano e (3-aminopropil)trimetoxissilano). Agentes de acoplamento úteis para composições de peróxido-borracha curada incluem tipicamente vinil silanos. Agentes de acoplamento úteis para composições de enxofre-borracha curada incluem tipicamente polissulfido silanos. Estratégias de acoplamento de silano adequadas são descritas em *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries*, de Barry Arkles, páginas 165 a 189, *Gelest Catalog 3000-A Silanes and Silicones*: Gelest, Inc., Morrisville, PA, EUA.

[046]Embora os agentes de acoplamento sejam úteis em algumas modalidades, vantajosamente, as composições de acordo com a presente revelação, fornecem boas propriedades mecânicas, mesmo na ausência de agentes de acoplamento. Conseqüentemente, em algumas modalidades, as microesferas ocas de vidro nas composições, de acordo com a presente revelação, não são tratadas com um agente de acoplamento de silano.

[047]Em algumas modalidades, a composição de acordo com e/ou úteis no método, de acordo com a presente revelação, inclui um ou mais estabilizantes (por exemplo, antioxidantes ou estabilizantes de luz de amina impedida (HALS)). Exemplos de antioxidantes úteis incluem compostos à base de fenol impedido e compostos à base de éster de ácido fosfórico (por exemplo, aqueles disponíveis junto à BASF, Florham Park, NJ, EUA, sob as designações comerciais de “IRGANOX” e “IRGAFOS” como “IRGANOX 1076” e “IRGAFOS 168”, disponíveis junto à Songwon Ind. Co, Ulsan, Coreia, sob as designações comerciais “SONGNOX”, e hidroxitolueno butilado (BHT)). Os antioxidantes, quando usados, podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 0,001 a 1 por cento, em peso, com base no peso total da composição. HALS são tipicamente compostos

que podem remover radicais livres, que podem resultar de fotodegradação ou de outros processos de degradação. HALS adequados incluem bis (2,2,6,6-tetrametil-1-(octilóxi)-4-piperidinil)éster de ácido decanodióico. HALS adequados incluem aqueles disponíveis, por exemplo, junto à BASF, sob as designações comerciais “TINUVIN” e “CHIMASSORB”. Esses compostos, quando usados, podem estar presentes em uma quantidade de cerca de 0,001 a 1 por cento em peso, com base no peso total da composição.

[048]A carga de reforço pode ser útil na composição, de acordo com e/ou útil no método, de acordo com a presente revelação. A carga de reforço pode ser útil, por exemplo, para acentuar a resistência à tração, à flexão e/ou ao impacto da composição. Exemplos de cargas de reforço úteis incluem sílica (incluindo nano sílica), outros óxidos metálicos, hidróxidos metálicos e negro de fumo. Outras cargas úteis incluem fibra de vidro, wolastonita, talco, carbonato de cálcio, dióxido de titânio (incluindo nano dióxido de nano-titânio), farinha (pó) de madeira, outras cargas e fibras naturais (por exemplo, cascas de nozes, cânhamo e cabelo de milho), e argila (incluindo nano argila).

[049]Entretanto, em algumas modalidades, a presença de sílica na composição, de acordo com a presente revelação, pode causar um aumento indesejável na densidade da composição. Vantajosamente, as composições, de acordo com a presente revelação, e/ou úteis nos métodos, de acordo com a presente revelação, fornece boas propriedades mecânicas mesmo na ausência de cargas de reforço. Conforme mostrado nos Exemplos abaixo, descobriu-se que as composições reveladas na presente invenção apresentam alta resistência à tração, flexão e impacto, mesmo na ausência de carga de sílica ou de outra carga de reforço. Consequentemente, em algumas modalidades, a composição é isenta de carga de reforço ou contém até 5, 4, 3, 2, ou 1 por cento em peso de carga de reforço, com base no peso total da composição.

[050]Outros aditivos podem ser incorporados à composição aqui revelada em qualquer das modalidades descritas acima. Exemplos de outros aditivos que podem ser úteis, dependendo do uso pretendido da composição, incluem conservantes, agentes de mistura, corantes, dispersantes, agentes de flutuação ou agentes antiendurecimento, agentes de fluxo ou de processamento, agentes umectantes, agentes antiozonantes e sequestrantes de odor.

[051]A composição e o método, de acordo com a presente descrição, são úteis para preparar artigos de baixa densidade (por exemplo, com uma densidade em uma faixa de 0,65 g/cc a 0,79 g/cc, 0,65 g/cc a 0,75 g/cc, ou 0,67 g/cc a 0,75 g/cc).

[052]Em algumas modalidades, o artigo, de acordo com a presente descrição, é útil como material de sustentação para uma operação de fraturamento e de sustentação em um poço de gás ou petróleo. Tipicamente, um material de sustentação é esférico com um tamanho na faixa de 100 micrômetros a 3000 micrômetros (isto é, cerca de malha 140 a cerca de malha 5 (ANSI)) (em algumas modalidades, em uma faixa de 1000 micrômetros a 3000 micrômetros, 1000 micrômetros a 2000 micrômetros, 1000 micrômetros a 1700 micrômetros (isto é, cerca de malha 18 a cerca de malha 12), 850 micrômetros a 1700 micrômetros (isto é, cerca de malha 20 a cerca de malha 12), 850 micrômetros a 1200 micrômetros (isto é, cerca de malha 20 a cerca de malha 16), 600 micrômetros a 1200 micrômetros (isto é, cerca de malha 30 a cerca de malha 16), 425 micrômetros a 850 micrômetros (isto é, cerca de malha 40 a cerca de 20), ou 300 micrômetros a 600 micrômetros (isto é, cerca de malha 50 a cerca de malha 30). O tamanho dos materiais de sustentação desejados pode depender, por exemplo, das características de uma formação subterrânea selecionada para uma operação de fraturamento e sustentação.

[053]Para um artigo de acordo com a presente descrição que seja esférico, o artigo tipicamente irá atender ou superar os padrões para esfericidade e circularidade,

conforme medido de acordo com o Método do Instituto Americano do Petróleo RP56, “Recommended Practices for Testing Sand Used in Hydraulic Fracturing Operations”, Seção 5, (Segunda Edição, 1995) (referida no presente documento como “API RP 56”). Para uso na presente invenção, os termos “esfericidade” e “circularidade” são definidos conforme descrito nos API RP's e podem ser determinados com o uso dos procedimentos apresentados nos API RP's. Em algumas modalidades, a esfericidade do artigo descrito na presente invenção é de ao menos 0,6 (em algumas modalidades, de ao menos 0,7, 0,8 ou 0,9). Em algumas modalidades, a esfericidade do artigo é de ao menos 0,6 (em algumas modalidades, de ao menos 0,7, 0,8 ou 0,9).

[054]Pode ser útil misturar os materiais de sustentação revelados na presente invenção e outras partículas. As outras partículas podem ser materiais de sustentação convencionais como ao menos um de areia, areia revestida de resina, cascas de noz classificadas, cascas de noz revestidas com resina, bauxita sinterizada, materiais cerâmicos particulados, microesferas de vidro e materiais termoplásticos particulados. Partículas de areia estão disponíveis, por exemplo, junto à Badger Mining Corp., Berlin, WI, EUA; Borden Chemical, Columbus, OH, EUA, Fairmont Minerals, Chardon, OH, EUA. As partículas termoplásticas estão disponíveis, por exemplo, junto à Dow Chemical Company, Midland, MI, EUA, e Baker Hughes, Houston, TX, EUA. Partículas à base de argila estão disponíveis, por exemplo, junto à CarboCeramics, Irving, TX, EUA; e Saint-Gobain, Courbevoie, França. Partículas de cerâmica sinterizadas com bauxita estão disponíveis, por exemplo, junto à Borovichi Refractories, Borovichi, Rússia, 3M Company, St. Paul, MN, EUA; CarboCeramics, e Saint-Gobain, França. Microesferas de vidro estão disponíveis, por exemplo, junto à Diversified Industries, Sidney, British Columbia, Canadá; e 3M Company. Em geral, os tamanhos das outras partículas podem estar incluídos em qualquer uma das faixas de tamanho descritas acima para a pluralidade de partículas de material de sustentação apresentadas na presente invenção. A mistura de outras partículas (por exemplo, areia) e a pluralidade

de partículas apresentadas na presente invenção pode ser útil, por exemplo, para reduzir o custo de partículas de sustentação mantendo, ao mesmo tempo, ao menos parte das propriedades benéficas dos artigos de sustentação apresentados na presente invenção.

[055]Em algumas modalidades, os artigos de sustentação apresentados na presente invenção são dispersos em um fluido. O fluido pode ser um fluido carreador útil, por exemplo, para depositar artigos de sustentação em uma fratura. Uma variedade de fluidos carreadores aquosos e não aquosos pode ser usada com os artigos de sustentação apresentados na presente invenção. Em algumas modalidades, o fluido compreende ao menos um de água, uma salmoura, um álcool, dióxido de carbono (por exemplo, dióxido de carbono gasoso, líquido ou supercrítico), gás nitrogênio ou um hidrocarboneto. Em algumas modalidades, o fluido compreende, ainda, ao menos um dentre um tensoativo, modificador reológico, sal, agente gelificante, agente de ruptura, inibidor de incrustação, gás disperso ou outras partículas.

[056]Exemplos ilustrativos de fluidos aquosos e salmouras adequadas incluem água fresca, água do mar, salmouras de cloreto de sódio, salmouras de cloreto de cálcio, salmouras de cloreto de potássio, salmouras de brometo de sódio, salmouras de brometo de cálcio, salmouras de brometo de potássio, salmouras de brometo de zinco, salmouras de cloreto de amônio, salmouras de cloreto de tetrametilamônio, salmouras de formiato de sódio, salmouras de formiato de potássio, salmouras de formiato de cério e quaisquer combinações destes. Modificadores reológicos podem ser adicionados ao fluido aquoso para modificar as características do fluido, por exemplo. Exemplos ilustrativos de polímeros solúveis em água adequados que podem ser adicionados a fluidos aquosos incluem goma guar e derivados de goma guar como hidroxipropil goma guar (HPG), carboximetil hidroxipropil goma guar (CMHPG), carboximetil goma guar (CMG), hidroxietil celulose (HEC), carboximetil hidroxietilcelulose (CMHEC), carboximetilcelulose (CMC),

polímeros à base de amido, polímeros à base de xantana e biopolímeros como goma arábica, carragenina bem como também qualquer combinação destes. Tais polímeros podem reticular sob condições de fundo de poço. Conforme o polímero sofre hidratação e reticulação, a viscosidade do fluido aumenta, que pode tornar o fluido mais capaz de transportar o material de sustentação. Uma outra classe de modificador reológico é a dos tensoativos viscoelásticos (“VES's”).

[057]Fluidos não aquosos exemplificadores adequados, úteis para a prática da presente revelação, incluem álcoois (por exemplo, metanol, etanol, isopropanol e outros álcoois alquílicos ramificados e lineares); óleo diesel; óleos crus em bruto; condensados de óleos crus em bruto; hidrocarbonetos refinados (por exemplo, gasolina, naftalenos, xilenos, tolueno e derivados do tolueno, hexanos, pentanos e ligroína); líquidos de gás natural; gases (por exemplo, dióxido de carbono e gás nitrogênio); dióxido de carbono líquido; dióxido de carbono supercrítico; propano líquido; butano líquido; e combinações dos mesmos. Alguns hidrocarbonetos adequados para uso como fluidos podem ser obtidos, por exemplo, junto à SynOil, Calgary, Alberta, Canadá, sob as designações comerciais “PLATINUM”, “TG-740”, “SF-770”, “SF-800”, “SF-830”, e “SF-840”. Misturas dos fluidos não aquosos acima com água (por exemplo, misturas de água e álcool ou diversos álcoois ou misturas de dióxido de carbono (por exemplo dióxido de carbono líquido) e água) podem também ser úteis para a prática da presente descrição. As misturas podem ser produzidas a partir de fluidos miscíveis ou imiscíveis. Modificadores reológicos (por exemplo, um éster de ácido fosfórico) podem ser úteis também em fluidos não aquosos. Em algumas dessas modalidades, o fluido compreende adicionalmente um ativador (por exemplo, uma fonte de íons metálicos polivalentes como sulfato férrico, cloreto férrico, cloreto de alumínio, aluminato de sódio e isopropóxido de alumínio) para o agente gelificante.

[058]Fluido contendo artigos de sustentação, de acordo com a presente

descrição, e nele disperso, pode também incluir ao menos um agente de ruptura (por exemplo, para reduzir a viscosidade do fluido uma vez que esteja no poço). Exemplos de materiais de ruptura adequados incluem enzimas, separadores oxidativos (por exemplo, peróxi dissulfato de amônio), separadores encapsulados como persulfato de potássio encapsulado (por exemplo, disponíveis sob a designação comercial “ULTRAPERM CRB” ou “SUPERULTRAPERM CRB”, junto à Baker Hughes), e agentes de ruptura descritos na patente US nº 7.066.262 (Funkhouser).

[059]Os fluidos que têm artigos de sustentação, de acordo com a presente descrição, ali dispersos também podem ser espumados. Os fluidos espumados podem conter, por exemplo, nitrogênio, dióxido de carbono ou misturas destes, em frações de volume na faixa de 10% a 90% do volume total do fluido.

[060]Os fluidos descritos acima, em qualquer uma de suas modalidades, podem ser úteis, por exemplo, para praticar o método de fratura de uma formação geológica subterrânea penetrada por um poço escavado, de acordo com a presente descrição. As técnicas de fraturamento de formações geológicas subterrâneas que compreendem hidrocarbonetos são conhecidas na técnica, como são as técnicas para introduzir materiais de sustentação na formação fraturada para sustentar as aberturas de fratura abertas. Em alguns métodos, um fluido de fraturamento é injetado na formação geológica subterrânea a taxas e pressões suficientes para abrir uma fratura na formação. Quando injetado nas altas pressões que excedem a resistência da rocha, o fluido de fraturamento abre uma fratura na rocha. O fluido de fraturamento pode ser um fluido aquoso ou não aquoso que tem qualquer um dos aditivos descritos acima. As partículas dos artigos de sustentação aqui descritas podem ser incluídas no fluido da fraturamento. Ou seja, em algumas modalidades, as etapas de injetar o fluido de fraturamento e introduzir os artigos de sustentação são realizadas simultaneamente. Em outras modalidades, os artigos

de sustentação apresentados na presente invenção podem estar presentes em um segundo fluido (descrito em qualquer uma das modalidades acima) que é introduzido no poço após o fluido de fraturamento ser introduzido. Como usado aqui, o termo “introdução” (e suas variantes “introduzido”, etc.) inclui bombeamento, injeção, despejamento, liberação, deslocamento, injeção localizada, circulação ou, de outro modo, colocação de um fluido ou material (por exemplo, partículas de artigos de sustentação) dentro de uma cavidade, poço escavado, fratura ou formação subterrânea, usando qualquer maneira adequada conhecida na técnica. Os artigos de sustentação, de acordo com a presente descrição, podem servir para manter as paredes da fratura separadas após o bombeamento ser interrompido e o fluido de fraturamento ter vazado ou refluxado. Os artigos de sustentação, de acordo com a presente descrição, podem também ser úteis, por exemplo, em fraturas produzidas por ataque químico (por exemplo, ataque ácido). O fraturamento pode ser executado em uma profundidade de, por exemplo, uma faixa de 500 a 8000 metros, 1000 a 7500 metros, 2500 a 7000 metros, ou 2500 a 6000 metros.

[061]As composições, de acordo com a presente descrição, podem também ser úteis como espumas sintáticas para isolamento em uma variedade de aplicações, por exemplo, para aplicações de isolamento a úmido (isto é, isolamento que é exposto à água do mar) para linhas de fluxo e tubulações de petróleo em alto mar. Em algumas modalidades do artigo apresentado na presente invenção, o artigo compreende um conduto que pode ser circundado por uma composição apresentada na presente invenção, ou que contenha a composição. Em algumas modalidades, o conduto é submerso em água (incluindo, em oceano, mar, baía, golfo, lago, ou rio) a uma profundidade de ao menos 100 metros (em algumas modalidades, ao menos 500 metros, 1.000 metros, 1.500 metros, 2.000 metros, 2.500 metros, 3.000 metros, ou mesmo de ao menos 3.500 metros). O conduto pode também conter ao menos óleo em

seu interior. Exemplos de estruturas que podem ser isoladas por uma composição, de acordo com a presente descrição, incluem condutos, estruturas de produção, tubulações e conectores, que podem ser usados, por exemplo, em ambientes subaquáticos (por exemplo, submersos no oceano). Artigos de baixa densidade, que podem ser esféricos, produzidos a partir das composições apresentadas na presente invenção, podem também ser usados em relação a qualquer uma das estruturas para fluabilidade em águas profundas. Esses artigos podem ser úteis, por exemplo, para obter uma linha de fluxo a uma determinada profundidade.

[062]Os artigos, de acordo com a presente descrição, que podem ser esféricos, podem também ser úteis como esferas de desvio para uma variedade de completações de poço de petróleo e gás, retrabalhos em poços, e aplicações de intervenção. As esferas de desvio podem ser úteis, por exemplo, para vedar perfurações em uma formação que estejam aceitando o fluido de maior tratamento, de modo que os tratamentos do reservatório possam ser desviados para outras porções direcionadas da formação contendo hidrocarboneto. As esferas de desvio, em relação ao fraturamento hidráulico, podem também ser denominadas esferas de fraturamento (“frac balls”).

[063]As modalidades das composições apresentadas na presente invenção que apresentam rápida perda de volume acima de uma pressão isostática limite, podem ser úteis como espumas sintáticas para aplicações de construção de poços profundos em alto mar, para controle do acúmulo de pressão anular com um poço escavado. Com o uso de PMP e de uma seleção apropriada de microesferas ocas de vidro e de qualquer compatibilizador e modificador de impacto, a pressão isostática limite na qual uma composição apresenta rápida perda de volume podem ser ajustados conforme desejado para uma aplicação específica.

Algumas Modalidades da Revelação

Em uma primeira modalidade, a presente descrição apresenta uma

composição que compreende:

poli(4-metil-1-penteno), e

microesferas ocas de vidro

sendo que a composição tem uma densidade menor que 0,8 grama por centímetro cúbico.

Em uma segunda modalidade, a presente descrição apresenta a composição da primeira modalidade, em que as microesferas ocas de vidro têm uma densidade verdadeira média menor que 0,5 grama por centímetro cúbico.

Em uma terceira modalidade, a presente revelação fornece a composição da primeira ou segunda modalidade, que compreende ao menos vinte e cinco por cento em peso das microesferas ocas de vidro, com base no peso total da composição.

Em uma quarta modalidade, a presente descrição fornece a composição de qualquer uma dentre a primeira e terceira modalidades, sendo que a composição tem uma densidade de até 0,75 grama por centímetro cúbico.

Em uma quinta modalidade, a presente revelação fornece a composição de qualquer uma da primeira a quarta modalidades, sendo que a pressão isostática na qual ocorre o colapso de dez por cento por volume das microesferas ocas de vidro, está em uma faixa de cerca de 70 megapascals a cerca de 250 megapascals.

Em uma sexta modalidade, a presente revelação fornece a composição de qualquer uma da primeira a quinta modalidades, tendo uma resistência à pressão isostática com perda de volume menor que cinco por cento que é maior que o dobro da pressão isostática na qual ocorre o colapso de dez por cento, por volume, das microesferas de cerâmica ocas.

Em uma sétima modalidade, a presente revelação fornece a composição de qualquer uma - da primeira a quinta modalidade, que compreende adicionalmente um modificador de impacto de poliolefina que é quimicamente não reticulado e isento de grupos funcionais polares.

Em uma oitava modalidade, a presente revelação fornece a composição de qualquer uma da primeira a quinta ou sétima modalidades, que compreende adicionalmente um compatibilizador poliolefínico modificado com grupos funcionais polares.

Em uma nona modalidade, a presente revelação fornece a composição da oitava modalidade, sendo que a composição compreende um modificador de impacto, sendo que a composição tem uma resistência à pressão isostática com perda de volume maior que 25 cinco por cento que é substancialmente igual à pressão isostática na qual ocorre o colapso de dez por cento por volume das microesferas ocas de vidro.

Em uma décima modalidade, a presente revelação fornece a composição de qualquer uma dentre a primeira e nona modalidades, sendo que o modificador de impacto é um elastômero de etileno propileno, um elastômero de etileno octeno, um elastômero de etileno propileno dieno, um elastômero de etileno propileno octeno, ou uma combinação dos mesmos, e sendo que o compatibilizador é uma poliolefina modificada com anidrido maleico.

Em uma décima-primeira modalidade, a presente revelação fornece a composição de qualquer uma da primeira a décima modalidades, sendo que o poli(metil)penteno é microcelular.

Em uma décima-segunda modalidade, a presente revelação fornece um artigo que compreende uma composição solidificada, de acordo com qualquer uma - da primeira a décima-primeira modalidades.

Em uma décima-terceira modalidade, a presente revelação fornece o artigo da décima-segunda modalidade, sendo que o artigo é esférico.

Em uma décima-quarta modalidade, a presente revelação fornece o artigo da décima-terceira modalidade, sendo que o artigo é um material de sustentação.

Em uma décima-quinta modalidade, a presente revelação fornece o artigo

da décima-terceira modalidade, sendo que o artigo é um dispositivo de fluvariabilidade.

Em uma décima-sexta modalidade, a presente revelação fornece um conduto que compreende o artigo de qualquer uma da décima-segunda a décima-quinta modalidades, em seu interior.

Em uma décima-sétima modalidade, a presente revelação fornece o conduto da décima-sexta modalidade, compreendendo adicionalmente óleo em seu interior.

Em uma décima-oitava modalidade, a presente revelação fornece o conduto da décima-sexta ou décima-sétima modalidade, submerso a uma profundidade de ao menos 100 metros.

Em uma décima-nona modalidade, a presente revelação fornece um método para produzir um artigo, sendo que o método compreende a moldagem por injeção da composição, de acordo com qualquer uma da primeira a décima-primeira modalidade para produzir o artigo.

Em uma vigésima modalidade, a presente revelação fornece o método da décima-nona modalidade, que compreende adicionalmente alimentar a composição em uma máquina de moldagem por injeção de espuma microcelular;

injetar um fluido supercrítico na composição;

misturar a composição e o fluido supercrítico a alta pressão para formar uma mistura; e

injeção da blenda em uma ferramenta de moldagem.

Em uma vigésima-primeira modalidade, a presente revelação fornece um método de fraturamento de uma formação geológica subterrânea penetrada por um poço escavado, o método compreendendo:

injetar dentro do poço escavado penetrando a formação geológica subterrânea um fluido de fraturamento a uma velocidade e pressão suficiente para formar uma fratura na mesma; e

introduzir na fratura uma pluralidade de artigos, de acordo com a décima-segunda ou décima-terceira modalidade.

Em uma vigésima-segunda modalidade, a presente revelação fornece um método de acordo com a vigésima-primeira modalidade, em que a injeção do fluido de fraturamento e a introdução da pluralidade de partículas são executadas simultaneamente, e em que o fluido de fraturamento compreende a pluralidade de partículas.

Em uma vigésima-terceira modalidade, a presente revelação fornece um método de acordo com a vigésima-primeira ou vigésima-segunda modalidade, em que o fraturamento é executado a uma profundidade de ao menos 500 metros.

Em uma vigésima-quarta modalidade, a presente revelação fornece uma formação contendo hidrocarboneto penetrada por um poço escavado, sendo que a formação contendo hidrocarboneto compreende uma fratura, e sendo que a fratura inclui um artigo da décima-segunda ou décima-terceira modalidade em seu interior.

[064]Os exemplos específicos, mas não limitadores, a seguir servirão para ilustrar a invenção. Nesses exemplos, todas as quantidades são expressas em partes por cem de resina (phr), salvo se especificado de outro modo. Nesses exemplos, N/M significa “não medido”.

Exemplos

Tabela 1: Materiais

Abreviação	Descrição de Material
PMP	Polimetilpenteno, um termoplástico de densidade muito baixa (0,833 g/cc), comercialmente disponível junto à Mitsui Chemicals, Inc., Tóquio, Japão, sob a designação comercial de “TPX RT18 XB”
C1	1% em peso de homopolímero de polipropileno modificado com anidrido maleico sob o nome comercial de POLYBOND® 3200 disponível junto à Chemtura Corporation (Philadelphia, PA, EUA). Índice de fluidez (190°C/2,16 kg) 115 g/10 min
IM1	Elastômero poliolefinico (copolímero de etileno octeno) com um revestimento de talco solto nominal, disponível comercialmente sob a designação comercial Engage® 8407 com um índice de

	fluidez (190°C/2,16 kg) 30 g/10min junto à Dow Chemical Company (Midland, MI, EUA)
GB1	Bolhas de vidro 3M™ iM16K Hi-Strength com resistência ao esmagamento isostático de 110 MPa (16.000 psi), diâmetro médio de 20 microns e densidade verdadeira de 0,46 g/cc, disponível comercialmente junto à 3M Company, St.Paul, MN, EUA, sob a designação comercial de “3M iM16K Hi-Strength Glass Bubbles”
GB2	Bolhas de vidro 3M™ XLD3000 com resistência ao esmagamento isostático de 21 MPa (3.000 psi), diâmetro médio de 30 microns e densidade verdadeira de 0,30 g/cc, disponível junto à 3M Company, St.Paul, MN, EUA.
GB3	Bolhas de vidro 3M™ XLD6000 com resistência ao esmagamento isostático de 41 MPa (6.000 psi), diâmetro médio de 20 microns e densidade verdadeira de 0,30 g/cc, disponível junto à 3M Company, St.Paul, MN, EUA.
GB4	Bolhas de vidro 3M™ K46 com resistência ao esmagamento isostático de 41 MPa (6.000 psi), diâmetro médio de 40 microns e densidade verdadeira de 0,46 g/cc, disponível junto à 3M Company, St.Paul, MN, EUA.

Procedimento de Mistura

[065]As amostras foram misturadas em uma extrusora de dupla rosca de 2,5 centímetro (1 polegada) de intercalamento corrotativo (L/D: 25) equipado com 7 zonas de aquecimento. Péletes de polímero (PMP ou PP) sozinhos ou na presença do modificador de impacto e do compatibilizador foram misturados a seco e alimentados para a zona 1 através de um alimentador de resina e então passados por um conjunto de blocos de amassamento e elementos de transporte. O extrudado foi resfriado em um banho de água e peletizado. Bolhas vítreas foram alimentadas lateralmente a jusante na zona 4. No ponto de alimentação lateral de bolhas vítreas, bem como no restante do processamento a jusante, foram usados elementos de transporte com alta profundidade de canal (OD/ID 1,75). Para polipropileno, a temperatura na zona 1 foi ajustada para 200°C e todas as outras zonas para 220°C. Para PMP, a zona 1 foi ajustada para 260°C e todas as outras foram ajustadas para 300°C, respectivamente. Quando o modificador de impacto foi usado na formulação, a temperatura na zona 1 foi reduzida para 150°C para evitar acúmulo de borracha na zona de entrada da extrusora. A velocidade de rotação da rosca foi ajustada em 250 rpm tanto no caso de

PP como no caso de PMP. O extrudado foi resfriado em um banho de água e peletizado.

Procedimento de Moldagem por Injeção

[066]Todas as amostras foram moldadas usando a máquina de moldagem por injeção BOY22D com um cilindro para uso geral de 28 mm e rosca fabricados pela Boã Machines Inc., Exton, PA, EUA. Um molde ASTM padrão com cavidades para barra de tração, flexão e impacto foi usado para todas as peças moldadas. Os corpos de prova moldados por injeção foram mantidos em uma bancada de laboratório à temperatura ambiente e sob condições ambientes por ao menos 36 horas antes da realização de qualquer teste.

[067]A densidade das peças moldadas foi determinada com o uso do seguinte procedimento. Primeiramente, as peças moldadas foram expostas à alta temperatura em um forno (Nabertherm® N300/14) para volatilizar a resina polimérica. O forno foi ajustado com um perfil de rampa de temperatura para operar na faixa de 200°C a 550°C em 5 horas. Depois que a temperatura ter atingido 550°C, ela foi mantida constante por 12 horas. A porcentagem em peso de bolhas vítreas foi calculada a partir das quantidades conhecidas de peça moldada, antes e após o processo de queima usando a equação abaixo.

% em peso de bolhas vítreas = (peso de inorgânicos residuais após queima)/(peso de material moldado antes da queima) x 100

[068]Podemos determinar a densidade de resíduo de bolha vítrea (d_{GB-res}) com o uso de um picnômetro de gás hélio, AccuPcy 1330 da Micromeritics.

[069]Finalmente, a densidade de peça moldada é calculada a partir da porcentagem em peso conhecida de resíduo de bolha vítrea (% em peso de GB), porcentagem em peso da fase polimérica (1-% peso de GB), a densidade de resíduo de bolha vítrea (d_{GB-res}) e a densidade de polímero conhecida ($d_{polímero}$) da folha de dados do fornecedor.

$$\rho_{pe\tilde{c}a\ moldada} = \left[\frac{1}{\left(\frac{\% \text{ em peso de GB}}{d_{GB-res}} \right) + \left(\frac{\% \text{ em peso de pol\u00edmero}}{d_{pol\u00edmero}} \right)} \right]$$

[070]A Densidade_{peça moldada} á ruptura zero do processo (g/cc) foi também calculada presumindo-se que a densidade inicial de GBs usados era de d_{GB-res} .

[071]A quantidade de perda de volume devido à ruptura de bolha após mistura e moldagem por injeção (% perda de volume em processo) foi calculada a partir da densidade conhecida do resíduo de bolha de vidro (d_{GB-res}), a densidade inicial de GBs ($d_{GB-inicial}$), densidade de vidro sólido (2,54 g/cc) e com o uso da equação abaixo.

$$\% \text{ perda de volume em processo} = \left[\frac{\left(\frac{1}{(d_{GB-inicial})} \right) - \left(\frac{1}{(d_{GB-res})} \right)}{\left(\frac{1}{(d_{GB-inicial})} \right) - \left(\frac{1}{2,54} \right)} \right] \times 100$$

[072]As propriedades mecânicas dos compósitos moldados por injeção foram medidas com o uso de métodos de teste padrão ASTM mencionados na Tabela 2, abaixo. Uma estrutura MTS com célula de carga de 5kN e garras de flexão de 3 pontos foram usadas para obter as propriedades de tração e flexão, respectivamente. No modo de teste de tração, foi seguido o procedimento de teste descrito na norma ASTM D-638-10, no entanto sem o uso de medidor de esforço; em vez disso, usou-se a distância de separação de prensão para determinar o alongamento da amostra. O aparelho de teste de impacto Tinius Olsen modelo IT503 e seu entalhador de corpos de prova foram usados para medir a resistência ao impacto Izod com entalhe à temperatura ambiente das peças moldadas. Um plastômetro de extrusão Tinius Olsen MP200 foi usado para o teste de índice de fluidez nas amostras. Ao menos cinco corpos de prova diferentes de uma dada amostra foram testados em todos os testes de tração, flexão e impacto. A média aritmética dos resultados foi determinada e relatada nos exemplos a seguir descritos. Observou-se que os resultados eram altamente reproduzíveis e que o desvio padrão nos resultados de teste estava na faixa de 3 a 5% ou menos. Ao menos dois corpos de prova diferentes foram testados no teste de índice de fluidez. Observou-se

que os testes de índice de fluidez eram altamente reproduzíveis com resultados experimentais quase idênticos. A média aritmética dos resultados foi determinada e relatada nos exemplos a seguir descritos.

Tabela 2 Métodos de teste de propriedade

Teste (unidade)	Abreviação	ASTM #
Módulo de tração (MPa) @ 20°C	TM	D-638-10
Resistência à tração no limite de escoamento (MPa) @ 20°C	TS	D-638-10
Alongamento na ruptura (%)	EL	D-638-10
Impacto Izod com Entalhe @ 20°C (J/m)	NI	D-256-10
Módulo de Flexão (MPa)	FM	D-790-10
Resistência à tração no limite de escoamento (MPa)	FS	D-790-10
Índice de fluidez	MFI	D-1238-13

Teste de compressão isostática em massa de peças moldadas por injeção

[073]Nesse teste, a peça plástica moldada é exposta à alta pressão isostática. A peça plástica moldada é colocada diretamente na câmara de pressão contendo óleo. Portanto, a pressão de trabalho em torno das GBs é a resina plástica que, por sua vez, é pressurizada pelo óleo circundante. A quantidade de peça plástica colocada na câmara de pressão contém ~10 ml de GBs.

[074]Uma vez que a amostra está na câmara de pressão, ela é pressurizada a uma pressão predeterminada, enquanto são registrados ao mesmo tempo tanto a pressão como o volume. Esse processo é repetido para se obter um segundo conjunto de dados de pressão-volume, e os dois conjuntos de dados são representados graficamente como curvas de pressão versus volume (P vs. V). A pressurização inicial é conhecida como curva de colapso (P versus V1) e a segunda pressurização fornece a curva de compressão do sistema (P versus V2). As duas curvas são usadas para determinar a porcentagem de GBs colapsados no teste.

$$V_1 = V_{\text{compressão}}$$

$$V_2 = V_{\text{colapso}}$$

V_T refere-se ao colapso de volume total calculado pela diferença nos valores de colapso e de curva de compressão à pressão zero.

$$V_T = V_{\text{total (P=0)}}$$

V_P é o volume vazio colapsado naquela pressão e é calculado por:

$$V_P = V_T - (V_1(P) - V_2(P))$$

em que $V_1(P)$ e $V_2(P)$ são os valores de volume das curvas de compressão e colapso, respectivamente, à pressão de interesse.

[075] Já que o espaço livre interno de bolha vítrea é o principal contribuinte para perda de volume no processo de pressurização por haste moldada, o volume original (V_v) do espaço livre interno da bolha vítrea na peça moldada é encontrado subtraindo-se o volume do material de parede (V_m) do volume ocupado pelas GBs (V_{ap}) na peça moldada.

$$V_v = V_{ap} - V_m$$

[076] Então, a sobrevivência de volume percentual ($V_{\text{sobrevivência}}$) à pressão P é encontrada como

$$\% V_{\text{sobrevivência}}(P) = 1 - [100 \times (V_P/V_v)]$$

$$\% V_{\text{sobrevivência}}(P) = 1 - [100 \times (V_{\text{total (P=0)}} - (V_1(P) - V_2(P)) / (V_{ap} - V_m)]$$

[077] Em nossos exemplos, uma tangente é traçada para a curva de perda de volume e o valor de pressão no ponto médio da tangente é tomado como o ponto de pressão, x , no qual ocorre perda considerável de volume. Isso é mostrado nas Figuras 1 e 2, sendo que a Figura 1 exibe uma perda de volume mais gradual em comparação com a da Figura 2, onde a perda de volume ocorre de forma mais instantânea e a um valor de pressão mais alto.

Exemplo comparativo A e Exemplos 1-4 Formulações de polimetilpenteno sintático sólido

Tabela 3 Formulações de polimetilpenteno sintático sólido

	ECA		EX1		EX2		EX3		EX4	
	%, em peso	%, em volume,	%, em peso	%, em volume,	%, em peso	%, em volume,	%, em peso	%, em volume,	%, em peso	%, em volume,
PMP	100	100	89,6	84,3	79,5	71,4	71,1	60,5	44,8	37,9
GB1	-	-	10,4	15,7	20,5	28,6	28,9	39,5	29,9	41,7
C1	-	-	-	-	-	-			4,5	3,4
IM1	-	-	-	-	-	-	-	-	20,9	16,9
% perda de volume em processo										
Densidade GB-resíduo (g/cc)										
Densidade peça moldada (g/cc)	0,825		0,776		0,741		0,702		0,699	
Densidade peça moldada a ruptura zero de processo (g/cc) calculada	0,825		0,762		0,710		0,672		0,674	
TS (MPa)	24,4		17,4		15,2		14,0		10,9	
TM (MPa)	1235		1461		1657		1911		1124	
EL (MPa)	3,9		1,8		1,1		0,8		1,3	
FS (MPa)	35,8		30,4		22,8		20,7		19,2	
FM (MPa)	1055		1325		1523		1618		1036	
NI (J/m) com entalhe	14,1		12,3		12,4		11,9		10,9	
UNI (J/m)	111		111		32,2		23,4		90	
MFI (260°C 5 kg)	28		37		10		15		68	
MFI/densidade (1/g(cc))	33,9		47,7		13,5		21,4		97,3	
Ponto de pressão x (MPa (psi))	-		-		-		>172 (>25000) (teste interrompido a 172 (25000) devido ao		111,40 (16157)	

	ECA	EX1	EX2	EX3	EX4
				limite superior)	

[078]O material sintático compósito PMP/GB1 do EX3 exibe pressão isostática de 172+ MPa (25000+ PSI) sem nenhuma perda de volume com mais de 90% de sobrevivência de bolha vítrea. Considerando que a resistência ao esmagamento isostático é ao redor de 110 MPA (16000 PSI) a 90% de sobrevivência, mostra-se que a matriz de PMP reforça o compósito e aumenta a resistência à pressão isostática compressiva.

[079]EX4 foi desenvolvido para melhorar a resistência ao impacto do EX3 por introdução de uma combinação de um modificador de impacto e de um compatibilizador. Observe que a introdução de 20,9%, em peso, de modificador de impacto elastomérico amolece a matriz e que a resistência à pressão isostática do compósito diminui para 110 MPa (16000 psi) que é a pressão da própria GB1. Em outras palavras, a fase de bolha vítrea torna-se a fase que determina a resistência. A resistência de 110 MPa (16000 psi) a uma densidade de 0,69 g/cc é ainda muito útil para várias aplicações de óleo e gás. Além disso, o EX4 exibe MFI muito alto, o que indica fluxo facilitado para aplicação de moldagem por injeção.

Exemplo 5 e Exemplo Comparativo B Formulações de polimetilpenteno sintático espumado de forma supercrítica

[080]Um outro método de redução de densidade é executado através de espumação supercrítica e combinação de espumação supercrítica com bolhas vítreas. Os materiais misturados do ECA e EX1 foram moldados em uma máquina de moldagem por injeção Engel habilitada MuCell® (ES200/100TL equipada com sistema SCF Modelo # TR 3.5000G usando CO₂ como gás supercrítico) para produzir o ECB e EX5. A Tabela 2 compara o material espumado de forma supercrítica com o material sintático sólido não espumado. Observe que a perda de volume no ECB (espumado de forma supercrítica apenas) ocorre a uma pressão muito mais baixa após o que ela

estabiliza, o que indica que as células criadas pela espumação supercrítica são totalmente comprimidas. O EX5, por outro lado, contém tanto bolhas vítreas como células espumadas de forma supercrítica, e a perda de volume ocorre a uma pressão mais alta do que a observada no ECB. Os artigos de baixa densidade preparados a partir do EX5 são úteis para artigos de baixa densidade que requerem resistência à pressão compressiva mais alta do que a que pode ser obtida apenas com artigos espumados de forma supercrítica.

Tabela 4 Formulações de polimetilpenteno sintático espumado de forma supercrítica

	ECA		EX1		ECB		EX5	
	PMP somente		PMP mais bolhas vítreas		PMP espumado de forma supercrítica		PMP e bolhas vítreas espumados de forma supercrítica	
	%, em peso	%, em volume,	%, em peso	%, em volume,	%, em peso	%, em volume,	%, em peso	%, em volume,
PMP	100	100	90	83	100	88,3	90	79,6
GB1	-	-	10	17	-	-	10	14,6
C1	-	-	-	-	-	11,7	-	5,8
IM1	-	-	-	-	-	-	-	-
Densidade	0,825		0,769		0,730		0,70	
TS (MPa)	24,4		17,4		19,5		15,3	
TM (MPa)	1235		1461		1120		1330	
EL (MPa)	3,9		1,8		5,0		5,3	
FS (MPa)	35,8		30,4		34		30,0	
FM (MPa)	1055		1325		1204		1400	
NI (J/m) com entalhe	14,1		12,3		17,7		24,0	
UNI (J/m)	111		111		100		130	
Ponto de pressão x (Mpa (psi))	-		-		8,62 (1250)		12,93 (1875)	

Resistência à pressão isostática para os Exemplos ECB, EX3, EX4 e EX5 é mostrada na Figura 3.

Exemplo 6,7 e Exemplos comparativos ECC, ECD e ECE

[081]O polipropileno é um outro polímero de baixa densidade que poderia ser usado para o artigo moldado por injeção de baixa densidade resistente à pressão. Esses exemplos são mostrados em ECC, ECD e ECE. Entretanto, conforme mostrado no EX6, podem ser obtidas densidades mais baixas com maior resistência à pressão isostática com material PMP do que as obtidas com material PP (comparar EX6 com ECC). Para atingir resistência à pressão comparável, é necessário selecionar bolhas vítreas com resistência maior que aumentem a densidade da peça moldada (comparar ECC com ECD). O aumento adicional do teor de GB reduz a resistência à pressão isostática. Sem se ater à teoria, especulou-se que a carga aumentada de GBs aumenta a possibilidade estatística de as GBs ficarem em proximidade muito estreita uma da outra e que ocorre colapso prematuro sob pressão ambiental quando não há umedecimento suficiente com matriz polimérica tampão entre as bolhas vítreas. Além disso, cargas maiores de GBs reduzem a fluidez do composto, conforme mostrado por valores MFI/densidade.

Tabela 5.

	EX6		ECC		EX7		ECD		ECE	
	%, em peso	%, em volume,	%, em peso	%, em volume,	%, em peso	%, em volume,	%, em peso	%, em volume,	%, em peso	%, em volume,
PMP	87,1	77,1	-	-	66,3	50,7	-	-	-	-
PP	-		85,5	72,3	-	-	81,4	75,0	69,5	62,1
GB3	12,9	22,9	14,5	27,7	22,1	37,3	-	-	-	-
GB4	-	-	-	-	-	-	18,6	25,0	30,5	37,9
C1	-	-	-	-	3,1	2,3	-	-	-	-
IM1	-	-	-	-	12,	9,7	-	-	-	-

			5		
% perda de volume em processo	28	25	24,9	29,7	34,0
Densidade GB-resíduo (g/cc)	0,411	0,398	0,397	0,616	0,646
Densidade _p peça moldada (g/cc)	0,730	0,761	0,671	0,829	0,804
Densidade _{pe} peça moldada a ruptura zero de processo (g/cc) calculada	0,673	0,698	0,622	0,764	0,697
TS (MPa)	16,6	12,8	14,4	12,4	10,5
TM (MPa)	1590	1476	1391	1560	1475
EL (MPa)	1,3	1,0	1,27	1,0	-
FS (MPa)	26,5	22,4	21,0	21,4	18,0
FM (MPa) 1% secante	1431	1375	1350	1340	1600
NI (J/m) com entalhe	11,0	20	11,9	25,5	18,5
UNI (J/m)	55,1	-	61,1	-	-
MFI (260°C 5 kg)	24,0	12,2	60,4	16,2	-
MFI/densidade (1/g(cc))	33,0	16,0	90,0	19,5	-
Ponto de pressão x (MPa (psi))	121,0 (17550)	90 (13000)	56,2 (8150)	114 (16500)	100 (14500)

[082]Esta revelação não se limita às modalidades descritas acima, mas se destina a ser controlada pelas limitações estabelecidas nas reivindicações a seguir, bem como por quaisquer equivalentes das mesmas. Esta revelação pode ser adequadamente praticada na ausência de qualquer elemento não especificamente revelado neste documento.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende:
poli(4-metilpent-1-eno), e
microesferas ocas de vidro
em que a composição tem uma densidade menor que 0,8 grama por centímetro cúbico.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que as microesferas ocas de vidro possuem uma densidade verdadeira média menor que 0,5 grama por centímetro cúbico.
3. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende pelo menos vinte e cinco por cento em peso das microesferas ocas de vidro, com base no peso total da composição.
4. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que possui uma densidade de até 0,75 grama por centímetro cúbico.
5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que uma pressão isostática na qual ocorre o colapso de dez por cento por volume das microesferas ocas de vidro, está em uma faixa de 70 megapascals a 250 megapascals.
6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende adicionalmente pelo menos um de um modificador de impacto de poliolefina que é quimicamente não reticulado e isento de grupos funcionais polares ou um compatibilizador de poliolefina modificado com grupos funcionais polares.
7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o modificador de impacto é um elastômero de etileno propileno, um elastômero de etileno octeno, um elastômero de etileno propileno dieno, um

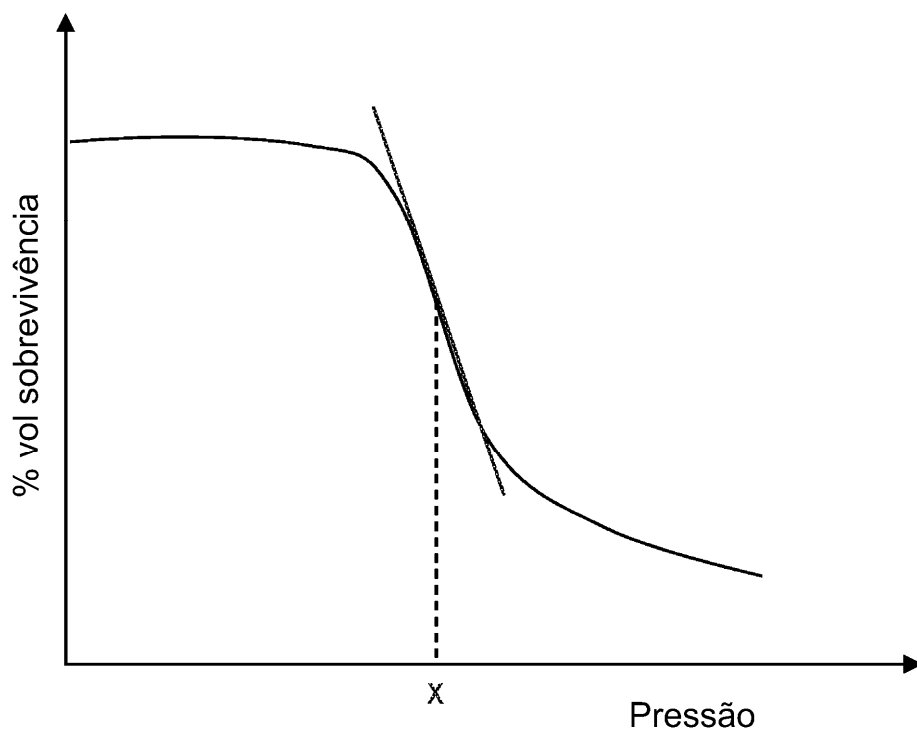
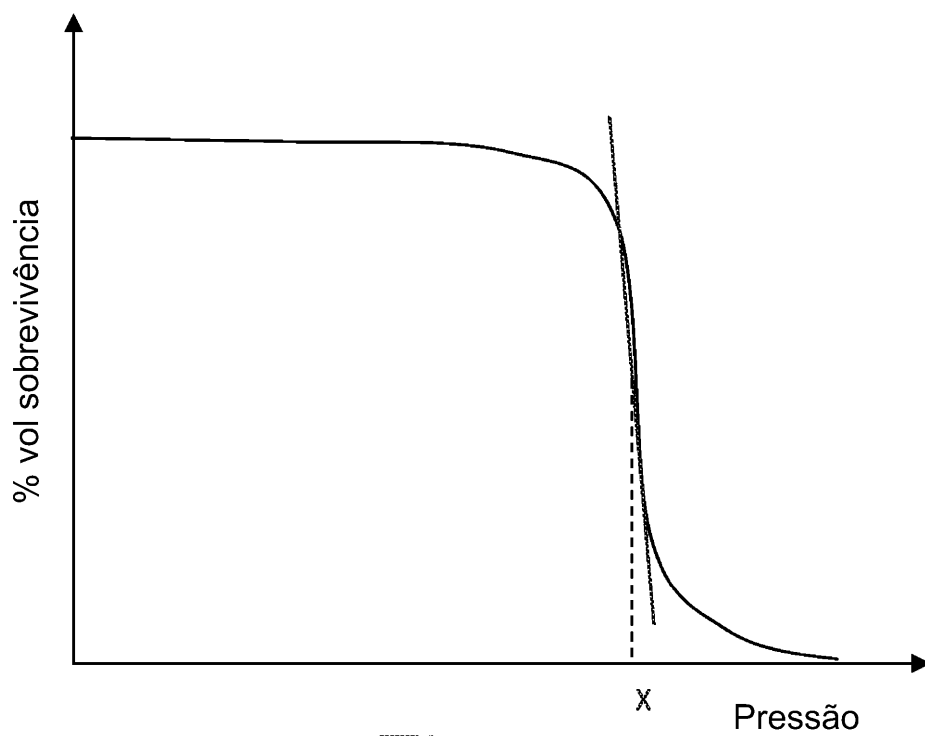
elastômero de etileno propileno octeno, ou uma combinação dos mesmos, e em que o compatibilizador é uma poliolefina modificada com anidrido maleico.

8. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o poli(4-metilpent-1-eno) é microcelular.

9. Artigo **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende uma composição solidificada conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

10. Artigo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o artigo é esférico, ou em que o artigo é compreendido dentro de um conduto.

11. Método para a fabricação de um artigo, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende moldar por injeção a composição, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, para produzir o artigo.

*Fig. 1**Fig. 2*

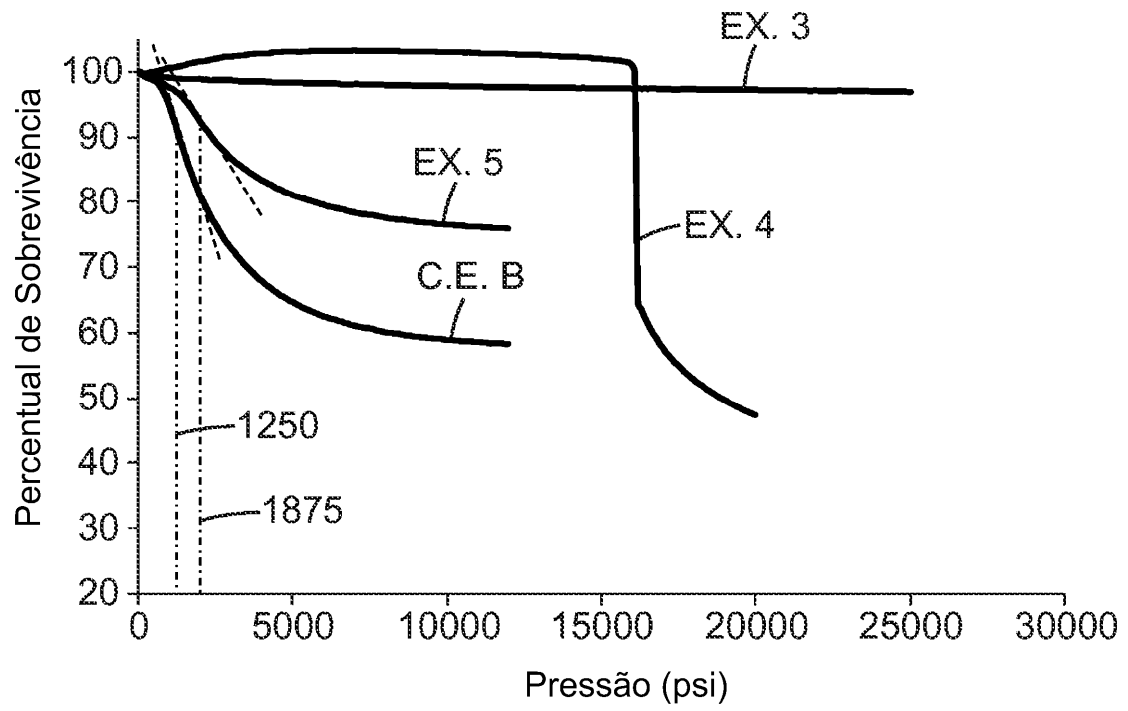


Fig. 3