



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

(11) PI 0707101-9 B1



(22) Data do Depósito: 09/03/2007

(45) Data de Concessão: 05/02/2019

(54) Título: PROCESSO PARA CONFECCIONAR UMA FOLHA EXTRUDADA, FOLHA DE POLIETILENO E ARTIGO

(51) Int.Cl.: C08J 5/18.

(30) Prioridade Unionista: 10/03/2006 US 60/780,969.

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

(72) Inventor(es): WILLIAM J. MICHIE JR.; TODD A. HOGAN; FELIPE F. MARTINEZ BARRENECHE; ANTHONY C. NEUBAUER; STÉPHANE COSTEUX.

(86) Pedido PCT: PCT US2007006143 de 09/03/2007

(87) Publicação PCT: WO 2007/106417 de 20/09/2007

(85) Data do Início da Fase Nacional: 10/09/2008

(57) Resumo: PROCESSO PARA CONFECCIONAR UMA FOLHA EXTRUDADA, FOLHA DE POLIETILENO, FOLHA EXTRUDADA E ARTIGO. Esta invenção refere-se ao acoplamento de resinas de polietileno, mais especificamente acoplamento de resinas de polietileno para uso em perfis extrudados, especialmente perfis extrudados para aplicações de extrusão de folha e termoformação de folha cortada e geomembranas. O processo envolve transportar uma resina de HDPE através de uma extrusora, sendo que a extrusora compreende uma zona de alimentação, uma primeira zona de fusão a jusante da zona de alimentação, uma segunda zona de fusão a jusante da primeira zona de fusão, e uma terceira zona de fusão a jusante da segunda zona de fusão. A resina é fundida na primeira zona, contatada com oxigênio na segunda zona de fusão, e contatada com antioxidante na terceira zona de fusão.

"PROCESSO PARA CONFECCIONAR UMA FOLHA EXTRUDADA, FOLHA DE POLIETILENO E ARTIGO"

Campo da invenção

[001] Esta invenção refere-se ao acoplamento de resinas de polietileno, mais especificamente ao acoplamento de resinas de polietileno para uso em perfis extrudados, especialmente perfis extrudados para aplicações em extrusão de folha e termoformação de folha cortada e geomembranas.

Histórico e sumário da invenção

[002] Usa-se o polietileno de alta densidade (HDPE) em operações de extrusão/termoformação para produzir uma ampla variedade de peças grandes tais como revestimentos de base-suporte de caminhões, "banheiro ecológico" ou vasos sanitários portáteis, e "bandejas de bagagem" para prender e transportar peças industriais grandes tais como transmissões, etc. O uso pretendido de tais produtos impõe que a peça fabricada ou recipiente satisfaça determinados requisitos mínimos tais como, rigidez, resistência ao impacto, carga máxima, resistência à fissuração mecanoquímica ambiental (ESCR), e resistência química. Além disso, os fabricantes de tais peças desejam facilidade de processabilidade incluindo termoformabilidade. Conseqüentemente, os polímeros escolhidos para uso em aplicações de folha extrudada e termoformação requerem um balanço de propriedades reológicas. Os polímeros ideais proverão cinemática apropriada para extrudabilidade melhorada, e resistência à flexão ou dobramento permitindo simultaneamente extensibilidade adequada para espessura de peça final uniforme e consistente. Isto será idealmente executado sem sacrificar qualquer uma das propriedades de desempenho de estado sólido do polímero.

[003] No desenvolvimento de resina há, tipicamente, uma permuta entre características, tais como resistência ao crescimento lento de fissura e ruptura (medida, por exemplo, por resistência à fissuração mecanoquímica ambiental ou ESCR), rigidez (medida, por exemplo, por módulo secante ou de flexão), e tenacidade (medida por um teste de impacto), e processabilidade (medida, por exemplo, por fluxos extensivos e cisalhamento). Tipicamente, quanto maior for o peso molecular de polietileno melhores serão as propriedades de estado sólido como ESCR. Entretanto, o aumento do peso molecular tenderá a diminuir a processabilidade tornando a termoformação e extrusão de perfil e folha mais difíceis.

[004] Homopolímeros e copolímeros de etileno de alto peso molecular (HMW) exibem, tipicamente, propriedades mecânicas e de resistência melhoradas, incluindo limite de resistência à tração, resistência ao impacto e resistência à punção elevadas. Entretanto, dificuldades em processabilidade e extrudabilidade decorrem destas resinas de HMW. Uma abordagem para resolver este problema tem sido ampliar a distribuição de peso molecular (MWD) do polietileno de HMW. Um método para atingir este objetivo é através da seleção de catalisador, por exemplo, sabe-se que catalisadores de cromo tendem a gerar um produto com distribuição de peso molecular mais ampla que ou com sistemas catalisadores de Ziegler-Natta (Z-N) tradicionais ou com sistemas catalisadores baseados em metalloceno.

[005] Os catalisadores de cromo são catalisadores bem conhecidos para polimerização de olefinas e são úteis na preparação de HDPE de HMW. Nestes catalisadores, um composto de cromo, tal como óxido de cromo, é suportado por um suporte

de um ou mais óxidos inorgânicos tais como sílica, alumina, zircônia ou tória, e ativado por aquecimento numa atmosfera não redutora. A patente U.S. nº 2.825.721 descreve catalisadores de cromo e métodos de preparar tais catalisadores. Sabe-se também aumentar o índice de fusão de polímero usando um suporte de sílica/titânia divulgado, por exemplo, na patente U.S. nº 3.887.494. Numerosos procedimentos de ativação foram descritos na técnica anterior para otimizar o desempenho de catalisador e as características resultantes de polímero de etileno, tais como nas patentes U.S. nºs 4.981.831, 5.093.300, 5.895.770, 6.150.572, 6.201.077, 6.204.346, 6.214.947, 6.359.085 e 6.569.960, nos pedidos de patentes U.S. nºs 2001/0004663 e 2001/0007894, em EP1038886A1, EP0882740A1, EP0882743A1, EP0905148, e em WO 00/14129 e WO 2005/052012. Embora estas técnicas conhecidas ajudem a otimizar as características de polímero resultante, observou-se que as resinas atuais preparadas via o processo em fase gasosa exibem ainda um maior grau de flexão ou dobramento que as resinas preparadas usando processo em laço de pasta semifluida. Esta maior flexão requer processadores que usem resinas de fase gasosa para mudar condições de processo ou usinagem em relação a outras resinas, e como resultado, as resinas do processo em fase gasosa não foram amplamente aceitas no mercado de termoformação industrial.

[006] Outro método usado para superar as dificuldades de processamento associadas com polietileno de HMW foi aumentar a MWD do polímero provendo uma mistura de um polímero de HMW com um polímero de baixo peso molecular (LMW). O objetivo de tal formulação é reter as excelentes propriedades mecânicas

do polietileno de alto peso molecular, provendo também ao mesmo tempo melhoramentos em processabilidade, resultantes da extrudabilidade melhorada do componente de peso molecular menor. Por exemplo, a patente U.S. nº 6.458.911 e o pedido de patente U.S. nº 2002/0042472^{A1} divulgam uma resina para película de polímero de etileno bimodal compreendendo uma mistura polimérica de um componente de LMW e um componente de HMW. Diz-se que as misturas são capazes de se converter em películas finas de alta resistência. Entretanto, estes processos adicionam custo e complexidade indesejados ao processo, e assim seria desejável se ter uma única resina que fornecesse adequadamente a combinação desejada de propriedades.

[007] Consequentemente, deseja-se desenvolver uma resina de HDPE de HMW em fase gasosa tendo resistência à flexão ou dobramento sem limitar indevidamente a extensibilidade.

[008] A invenção provê tal composição, um processo para preparar tal composição e produtos confeccionados com a composição.

[009] Mais particularmente, a presente invenção refere-se ao uso de adaptação por oxigênio para aumentar a resistência à fusão de HDPE catalisado por cromo sem diminuir as propriedades de extensibilidade ou de viscosidade elongacional da resina a tal ponto que o HDPE não mais tenha extensibilidade suficiente para confeccionar vários tipos e tamanhos de peças.

[010] A adaptação por oxigênio é um processo conhecido através do qual a resina de polietileno fundida é exposta a baixos níveis de oxigênio em temperaturas normais de fusão de polímero o que permite acoplamento limitado de cadeias

poliméricas. Entretanto, até agora o uso de adaptação por oxigênio tem sido concentrado principalmente em HDPE bimodal, e principalmente para aplicações de película expandida (vide, por exemplo, as patentes U.S. nºs 5.728.335 e 6.454.976, EP 0936049, WO 2004/005357, WO 2005/061561, e os pedidos de patentes U.S. nºs 2004/0039131A1 e 2005/0012235A1).

[011] Surpreendentemente, descobriu-se que o processo de adaptação por oxigênio também pode ser usado para reduzir a flexão em folhas extrudadas confeccionadas com HDPE. Sem pretender estar ligado por teoria, acredita-se que a adaptação por oxigênio introduz baixos níveis de ramificação de cadeia longa na resina. Esta ramificação de cadeia longa aumenta a resistência à fusão da resina, mas acredita-se que os níveis de ramificação de cadeia longa são suficientemente baixos de modo a não causar mudanças significativas ou limitar indevidamente nem a viscosidade extensional nem o desempenho de estado sólido da resina. Este efeito é particularmente notado com HDPE produzido usando catalisadores baseados em cromo.

[012] Conseqüentemente numa primeira incorporação, a presente invenção compreende um processo para confeccionar uma folha extrudada compreendendo as etapas de: (a) transportar uma resina de HDPE através de uma extrusora, sendo que a extrusora compreende uma zona de alimentação, uma primeira zona de fusão a jusante da zona de alimentação, uma segunda zona de fusão a jusante da primeira zona de fusão, e uma terceira zona de fusão a jusante da segunda zona de fusão; (b) contatar a resina de HDPE com um meio gasoso compreendendo oxigênio na segunda zona de fusão, em condições suficientes para promover pelo menos alguma ramificação de

cadeia, produzindo assim uma resina de HDPE modificada; (c) contatar a resina de HDPE modificada com pelo menos um antioxidante (que pode ser um antioxidante primário, um antioxidante secundário, ou uma combinação dos dois antioxidantes, com ou sem outros adjuvantes) na terceira zona de fusão; (d) passar a resina que foi contatada com o antioxidante através de uma matriz para formar uma folha tendo uma espessura na faixa de 0,25 mm a 25 mm. Uma pessoa de treino habitual na técnica deverá rapidamente compreender que a resina que foi contatada com o antioxidante, pode, primeiramente, ser formada em pelotas, as quais podem em seguida serem extrudadas numa folha.

[013] As folhas confeccionadas de tal maneira caracterizar-se-ão por terem flexão menor que a de uma folha correspondente da mesma espessura, produzida usando um catalisador de cromo de HDPE de HMW não modificado no processo de fase gasosa. A flexão pode ser representada pela curvatura (ou flexão) de resina na operação de termoformação ao término do ciclo de aquecimento. Desejam-se níveis menores de curvatura (ou flexão). Observou-se que a flexão relaciona-se ou com a viscosidade a 10^{-2} s^{-1} em teste de microscopia dinâmico-mecânica (DMS), que mede a viscosidade como uma função da frequência de oscilação, ou pela razão da viscosidade a 10^{-4} s^{-1} , medida num ensaio de fluência, para a viscosidade em taxas de cisalhamento de 10^2 s^{-1} . Espera-se que resinas com viscosidades maiores e/ou razões de viscosidade maiores tenham maior resistência à flexão.

Breve descrição dos desenhos

[014] A Figura 1 é um gráfico mostrando a viscosidade de cisalhamento para os Exemplos CE1 a CE5 juntamente com um

material obtenível comercialmente; a Figura 2 é um gráfico mostrando a resistência à para os Exemplos CE1 a CE5 juntamente com um material obtenível comercialmente; a Figura 3 é um gráfico mostrando a viscosidade de cisalhamento para os Exemplos IE1 a IE5 juntamente com um material obtenível comercialmente; a Figura 4 é um gráfico mostrando a viscosidade de cisalhamento para os Exemplos IE1 a IE5 juntamente com um material obtenível comercialmente; a Figura 5 é um gráfico mostrando a resistência à fusão para os Exemplos IE1 a IE5 juntamente com um material obtenível comercialmente; a Figura 6 mostra flexão de termoformação medida de folhas confeccionadas de acordo com a invenção assim como a de folhas comparativas.

Definições e protocolos de teste

[015] Qualquer faixa numérica aqui mencionada, inclui todos os valores desde o valor inferior até o valor superior, em incrementos de uma unidade, contanto que haja uma separação de pelo menos 2 unidades entre qualquer valor inferior e qualquer valor superior. Como um exemplo, se for afirmado que a quantidade de um componente, ou um valor de uma propriedade física ou de composição, tal como, por exemplo, quantidade de um componente, temperatura de fusão, índice de fusão, etc., estiver entre 1 e 100, pretender-se-á que todos os valores individuais, tais como, 1, 2, 3, etc., e todas as subfaixas, tais como, 1 a 20, 55 a 70, 97 a 100, etc., estarão expressamente enumeradas nesta descrição. Para valores que sejam menores que um, quando apropriado, considera-se uma unidade como sendo 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1. Estes são apenas exemplos do que se pretende especificamente, e todas as combinações possíveis de valores

numéricos entre o valor mínimo e o valor máximo enumerado, serão consideradas expressamente declaradas neste pedido de patente. Aqui, foram descritas faixas numéricas para: índices de fusão, densidade, número de átomos de carbono numa alfa-olefina e outras propriedades.

[016] Aqui se usa o termo "polímero" para indicar um homopolímero, ou um interpolímero (incluindo um copolímero). Quando aqui usado, o termo "polímero" inclui interpolímeros, tais como, por exemplo, aqueles preparados pela copolimerização de etileno com uma ou mais alfa-olefinas de C₃-C₁₀.

[017] Quando aqui usado, o termo "interpolímero" refere-se aos polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. Portanto, o termo genérico interpolímero inclui copolímero, usualmente empregado para se referir aos polímeros preparados a partir de dois tipos diferentes de monômeros, e polímeros preparados a partir de mais do que dois tipos diferentes de monômeros.

[018] Quando aqui usados, os termos "etileno/ α -olefina", "interpolímero (ou copolímero) de etileno" e termos semelhantes, referem-se a um interpolímero baseado em etileno que contém pelo menos 50 por cento molar de etileno, e um ou mais comonômeros adicionais.

[019] Quando aqui usado, o termo "unimodal" significa a MWD numa curva de cromatografia de permeação em gel (GPC), não exhibe substancialmente polímeros de componentes múltiplos, isto é, não existem quaisquer corcovas, ressaltos ou caudas ou são substancialmente discerníveis na curva de GPC. Em outras palavras, o grau de separação (DOS) para a curva de GPC resultante é zero ou substancialmente próximo de

zero. Determina-se o DOS desconvolvendo a curva de GPC em dois componentes: componente de LMW e componente de HMW. Após a desconvolução, pode-se obter a largura de pico em máxima metade (WAHM) e o peso molecular médio (M_w) de cada componente. Depois, pode-se calcular o grau de separação (DOS) entre os dois componentes pela equação (2), como se segue:

$$\text{DOS} = \frac{\log(M_w^H) - \log(M_w^L)}{\text{WAHM}^H + \text{WAHM}^L} \quad (2)$$

na qual M_w^H e M_w^L são os respectivos pesos moleculares médios ponderais do componente de HMW e do componente de LMW; e WAHM^H e WAHM^L são as respectivas larguras de pico na máxima metade da curva de distribuição de peso molecular desconvoluída para o componente de HMW e para o componente de LMW.

[020] Quando aqui usado, o termo "bimodal" significa que a MED numa curva de GPC exhibe dois polímeros componentes, sendo que um polímero componente pode ainda existir como uma corcova, ressaltado ou cauda, em relação a MWD do outro polímero componente.

[021] Quando aqui usado, o termo "multimodal" significa que a MED numa curva de GPC exhibe mais do que dois polímeros componentes, sendo que um polímero componente pode ainda existir como uma corcova, ressaltado ou cauda, em relação a MWD do outro polímero componente.

[022] Quando aqui usado, o termo "modificação de reologia" significa mudança em viscosidade de matéria fundida de um polímero determinada por mensurações de fluência e/ou DMS.

[023] Usa-se o termo "processo de fusão" para significar

qualquer processo no qual se amolece ou se funde o polímero incluindo, mas não limitado a, extrusão, pelletização, vazamento e sopro de película, formação de folha, termoformação, combinação em forma fundida de polímero.

[024] Quando aqui usados, os termos: "mistura" ou "mistura polimérica" ou termos semelhantes, significam uma mistura de dois ou mais polímeros. Tal mistura pode ou não ser miscível. Tal mistura pode ou não ser separada em fases. Tal mistura pode ou não conter uma ou mais configurações de domínio, determinadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

[025] Mediu-se a densidade de resina pelo método de deslocamento de Arquimedes, ASTM D 792-03, Método B, em isopropanol. Mediram-se os corpos de prova dentro do limite de 1 hora de moldagem após acondicionamento num banho de isopropanol a 23°C por 8 minutos, para atingir equilíbrio térmico antes da mensuração. Os corpos de prova foram moldados por compressão de acordo com ASTM D-4703-00 Anexo A, com um período de aquecimento inicial de 5 minutos a aproximadamente 190°C, e uma taxa de resfriamento de 15°C/min por Procedimento C. Resfriou-se o corpo de prova a 45°C na prensa com resfriamento contínuo até "frio ao toque".

[026] Executaram-se as medidas de taxa de fluxo de matéria fundida de acordo com ASTM D-1238-03, Condição 190°C/2,16 kg, Condição 190°C/5,0 kg, Condição 190°C/10,0 kg e Condição 190°C/21,6 kg, que são conhecidas como I_2 , I_5 , I_{10} e I_{21} , respectivamente. A razão de fluxo de matéria fundida (MFR) é a razão de taxa de fluxo de matéria fundida (I_{21}) para taxa de fluxo de matéria fundida (I_2), salvo se especificado contrariamente. Por exemplo, em alguns casos a

MFR pode ser expressa como I_{21}/I_5 , especialmente para polímeros de pesos moleculares maiores.

Medições de reologia de polímero

[027] Moldou-se por compressão a amostra num disco para medição de reologia. Prepararam-se os discos prensando as amostras em placas de 1,8 mm (0,071 polegada) de espessura, e que foram subsequenteiramente cortadas em discos de 25,4 mm (1 polegada) de diâmetro. O procedimento de moldagem por compressão foi como se segue: 185°C (365°F) por 5 min a 10,3 MPa (1500 psi); resfriamento a 15°C (27°F)/min até a temperatura ambiente (cerca de 23°C).

[028] Mediu-se a reologia de resina no reômetro ARES I (sistema de expansão reométrica avançada). O ARES é um reômetro de deformação controlada. Um atuador rotatório (servomotor) aplica deformação por cisalhamento na forma de deformação a uma amostra. Em resposta, a amostra gera um torque, que é medido por um transdutor. A deformação e o torque são usados para calcular propriedades dinâmico-mecânicas, tais como módulo e viscosidade. As propriedades viscoelásticas da amostra foram medidas na fusão usando uma montagem de placa paralela, em deformação (5 por cento) e temperatura (190°C) constantes, e como uma função de frequência variável ($0,01 \text{ s}^{-1}$ a 500 s^{-1}). O módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G''), delta tg, e viscosidade complexa (η^*) da resina foram determinados usando o software Rheometrics Orchestrator (versão 6.5.8).

[029] A caracterização reológica de baixo cisalhamento (fluência) foi executada num Rheometrics SR5000 (de Rheometrics) em modo de tensão controlada, usando um acessório fixo (fenda em torno de 1,5 mm) de placa paralela

de 25 mm (diâmetro). Preferiu-se este tipo de geometria à de cone e placa porque ele requer somente fluxo espremedor mínimo durante o carregamento da amostra reduzindo assim, tensões residuais. As medidas de fluência foram executadas a 170°C e 190°C. Após zerar a fenda entre as placas paralelas, aumentou-se a temperatura para 220°C para carregamento da amostra (cerca de 5 min) a fim de acelerar a relaxação de tensões normais, e depois se diminuiu para a temperatura de medição. O teste de fluência foi executado numa tensão de 20 Pa, que é o melhor ajuste para se ter uma boa razão sinal/ruído (S/N), mantendo ao mesmo tempo no regime linear (baixa deformação). A deformação foi registrada com o tempo até 30.000 s, ou até a viscosidade nivelar, indicando que se atingiu o estado estacionário. Determinou-se a viscosidade de estado estacionário usando a configuração automática do software Rheometrics Orchestrator (versão 6.5.8). Executaram-se várias repetições até o desvio-padrão da viscosidade de estado estacionário diminuir abaixo de 4 por cento.

[030] Uma espectroscopia dinâmico-mecânica (DMS), também chamada de curva de frequência, teste em modo de tensão controlada foi executada antes e após a primeira ocorrer a primeira fluência para checar a degradação. Variou-se a frequência angular de 0,01 s⁻¹ a 100 s⁻¹ com uma amplitude de tensão de 1000 Pa, o que corresponde a amplitudes de deformação entre 0,1 por cento (a 100 s⁻¹) e 10 por cento (a 0,1 s⁻¹). Concluiu-se que houve boa estabilidade. Nas ocorrências subsequentes, o teste de DMS ocorreu somente após o teste de fluência para evitar introduzir perturbações devido à história de cisalhamento.

[031] Combinou-se o ponto de dados de estado estacionário

de fluência com a curva de viscosidade de DMS para ampliar a faixa acessível de taxas de cisalhamento até 10^{-6} s^{-1} , e ajustou-se com 4º parâmetro de modelo de Carreau-Yasuda:

$$\eta = c_1(1+(c_2\dot{\gamma})^{c_3})^{(c_4-1)/c_3} \quad (11)$$

[032] Mediu-se a viscosidade elongacional a 170°C num acessório fixo SER (Xpansion Instruments, Tallmadge, OH (EUA)) em taxas de deformação de Hencky de 1 s^{-1} , 10 s^{-1} e 20 s^{-1} . A deformação de Hencky, algumas vezes referida como deformação verdadeira, é uma medida de deformação elongacional que se aplica tanto a polímeros fundidos como sólidos. Se for usado um dispositivo de separação final tal como um analisador Instron, a deformação de Hencky poderá ser calculada como $\ln(L(t)/L_0)$, onde L_0 é o comprimento inicial e $L(t)$ é comprimento no instante t . Define-se então a taxa de deformação de Hencky como $1/L(t) \cdot dL(t)/dt$, e é constante somente se o comprimento da amostra aumentar exponencialmente.

[033] Por outro lado, usando o SER (reômetro extensional Sentmanat), um dispositivo elongacional com comprimento de fenda constante baseado no dispositivo de terminação dupla de Sentmanat (patente U.S. nº 6.691.569), obtém-se simplesmente uma taxa de deformação de Hencky constante ajustando uma velocidade de curva constante. Os ajustes de SER do lado de dentro da câmara ambiental de um reômetro ARES (TA Instruments, New Castle, Delaware (EUA)), no qual a temperatura é controlada por um fluxo de nitrogênio quente. Os testes foram executados em tiras cortadas e uma folha moldada por compressão de 0,5 mm de espessura. Aplicou-se uma taxa de deformação de Hencky constante, e determinou-se a tensão dependente do tempo da secção transversal dependente

do tempo de amostra e do torque medidos. Obtém-se a viscosidade elongacional, ou coeficiente de crescimento de tensão uniaxial, dividindo a tensão pela taxa de deformação de Hencky.

[034] Os experimentos de resistência à fusão em Rheotens (Goettfert Inc., Rock Hill, SC, EUA) foram executados a 190°C. Produziu-se a fusão por um reômetro capilar Göttfert Rheotester 2000 com uma matriz plana de 30/2, numa taxa de cisalhamento de 38,2 s⁻¹. O barril do reômetro (diâmetro: 12 mm) foi carregado em menos de um minuto. Permitiu-se um atraso de 10 minutos para fusão apropriada. A velocidade de regulagem das rodas do Rheotens variou com uma aceleração constante de 2,4 mm/s². A tensão na fiada estirada foi monitorada com o tempo até romper a fiada. Registram-se a força de estado estacionário e a velocidade na ruptura.

Descrição detalhada da invenção

[035] Num primeiro aspecto a presente invenção refere-se a um processo para confeccionar um perfil extrudado, especialmente uma folha, compreendendo: (a) transportar uma resina de HDPE através de uma extrusora, sendo que a extrusora compreende uma zona de alimentação, uma primeira zona de fusão a jusante da zona de alimentação, uma segunda zona de fusão a jusante da primeira zona de fusão, e uma terceira zona de fusão a jusante da segunda zona de fusão; (b) contatar a resina de HDPE com um meio gasoso compreendendo oxigênio na segunda zona de fusão, em condições suficientes para promover pelo menos alguma ramificação de cadeia, produzindo assim uma resina de HDPE modificada; (c) contatar a resina de HDPE modificada com pelo menos um antioxidante primário ou secundário, ou ambos, bem como

outros adjuvantes na terceira zona de fusão; (d) passar a resina resultante da etapa (c) através de uma matriz para formar uma folha tendo uma espessura na faixa de 0,25 mm a 25 mm.

[036] Numa incorporação, o contato na etapa (b) resulta num aumento na quantidade de ramificação de cadeia longa, determinada por medições de viscosidade aqui descritas e/ou medições de resistência à fusão aqui descritas.

[037] A invenção provê também uma composição compreendendo uma resina de HDPE modificada formada por um processo compreendendo: (a) transportar uma resina de HDPE através de uma extrusora, sendo que a extrusora compreende uma zona de alimentação, uma primeira zona de fusão a jusante da zona de alimentação, uma segunda zona de fusão a jusante da primeira zona de fusão; e (b) contatar a resina de HDPE com um meio gasoso compreendendo oxigênio na segunda zona de fusão, em condições suficientes para promover pelo menos alguma ramificação de cadeia, produzindo assim uma resina de HDPE modificada.

[038] Numa incorporação adicional, a composição compreende ainda um oxidante primário ou secundário, ou ambos, bem como outros adjuvantes opcionais. Noutra incorporação, contata-se a resina de HDPE modificada com um oxidante primário ou secundário, ou ambos, bem como outros adjuvantes opcionais, numa terceira zona de fusão de uma extrusora que está a jusante da segunda zona de fusão tal como acima discutido.

[039] Uma composição inventiva pode compreender uma ou mais incorporações quando elas se referem a características de processo e/ou de composição, cada uma delas aqui descrita.

[040] A primeira etapa do processo de invenção envolve transportar a resina através de uma extrusora. Para os propósitos desta invenção o termo "extrusora" inclui qualquer equipamento que permita que um material polimérico esteja pelo menos num estado parcialmente fundido, provendo simultaneamente a misturação do material polimérico com um gás contendo oxigênio, e depois permita que o material polimérico saia através de uma matriz de moldagem onde se permite que o material resfrie. Usa-se o termo "extrusora" com o seu significado mais amplo incluindo dispositivos, tal como um dispositivo que extruda pelotas, bem como dispositivos nos quais se extruda o material polimérico na forma de folhas ou de outras formas e/ou perfis desejados.

[041] Quando aqui usado, termo "zona" em referência a uma extrusora, refere-se a operações unitárias específicas, tais como transporte, fusão, misturação, injeção, reação, ventilação, e outras operações. Conseqüentemente, quando aqui usado, o termo "primeira zona de fusão", refere-se à fusão inicial da resina de HDPE; quando aqui usado, o termo "segunda zona de fusão", refere-se ao contato da resina fundida com um meio gasoso compreendendo oxigênio para formar HDPE modificado; e quando aqui usado, o termo "terceira zona de fusão", refere-se à adição de oxidante(s) ao HDPE modificado.

[042] Numa incorporação preferida, a primeira zona de fusão é uma zona na qual se transporta o material granular no misturador e muda a forma de polímero sólido para fundido. A segunda zona de fusão, que ocorre após a primeira zona de fusão, está numa zona de descompressão, onde gases, incluindo oxigênio, são colocados em contato com o polímero fundido.

Preferivelmente, esta zona está isolada da primeira zona pelo polímero fundido. A terceira zona, que ocorre após a segunda zona, está posicionada antes da bomba de fusão, e consiste do polímero saindo das hélices de extrusora, e sendo transportado numa câmara para a bomba de fusão. Bombeiam-se os aditivos nesta zona ou câmara. A composição final é então alimentada através da bomba de fusão para pelletização. Preferivelmente, a terceira zona também está isolada da segunda zona.

[043] Descrevem-se extrusoras e processos de extrusão nas patentes U.S. nºs 4.814.135, 4.857.600, 5.076.988 e 5.153.382, cada uma das quais aqui se incorporando totalmente por referência. Exemplos de várias extrusoras que podem ser usadas para formar as pelotas são dos tipos de hélice única e de múltiplas hélices. Uma extrusora pelletizadora típica pode ser ilustrada por um fundidor/misturador de dupla hélice de dois estágios com uma seção de alimentação de uma alimentação, uma bomba de rodas dentadas, um dispositivo de pelletização, e várias outras seções. Outra extrusora pelletizadora típica pode ser ilustrada por uma extrusora de um só hélice de dois estágios. Assim, quando usado neste relatório, considera-se que o termo "extrusora" inclui misturadores e extrusoras convencionais, ambos os quais podem ser adaptados para formar pelotas ou folhas.

[044] Uma extrusora de um só estágio e com uma só hélice pode ser descrita como uma tendo um alimentador em sua extremidade a montante e uma matriz em sua extremidade a jusante com um design de hélice que tem um só conjunto de alimentação, seções de compressão/transição e dosagem. Numa extrusora de dois estágios, a porção de hélice é dividida em

muitas seções, uma seção de alimentação, uma seção de compressão, uma seção de dosagem, que é seguida por outra seção de alimentação ou uma seção de ventilação, outra seção de compressão, uma seção de dosagem final, e múltiplas seções de aquecimento da seção traseira de aquecimento até a seção frontal de aquecimento, as múltiplas seções de aquecimento operando de montante para jusante. Poderá haver uma ou mais seções de ventilação.

[045] Se a extrusora tiver mais que um barril, os barris se ligarão em série. A razão comprimento para diâmetro de misturadores de uma só hélice típicos está na faixa de 16:1 a 36:1, e a razão comprimento para diâmetro de misturadores de duas hélices típicos está na faixa de 5:1 a 30:1.

[046] Em sistemas de misturador de duas hélices/extrusão com bomba de roda dentada, que são tipicamente mal alimentados, isto é, a seção de alimentação é parcialmente carregada, a temperatura de polímero pode ser controlada controlando a velocidade do misturador, ajustando a taxa de alimentação, ajustando dispositivos de misturação/temperatura/tempo de permanência, isto é, dispositivos de controle obteníveis comercialmente projetados excepcionalmente por cada fabricante de duas hélices que são comumente referidos como "posição de comporta" em misturadores de duas hélices, "posição de fenda" em misturadores de duas hélices CMP JSWTM, etc., e ajustando a pressão de sucção de bomba de roda dentada (por exemplo, vide a patente U.S. nº 4.452.750, aqui totalmente incorporada por referência). Tipicamente, aumentando a velocidade, diminuindo a taxa de alimentação, fechando dispositivos de controle de "misturação", e aumentando a pressão de sucção de bomba de

roda dentada, aumenta a temperatura de polímero. Deve-se notar que em misturadores de duas hélices de alta capacidade, a temperatura de metal de barril tem apenas um efeito mínimo sobre a temperatura de polímero. Este fenômeno se deve ao baixo coeficiente de transferência de calor global de polímeros, isto é, os polímeros são tipicamente bons isolantes.

[047] Em extrusoras de uma só hélice de dois estágios, que são tipicamente alimentados por imersão, isto é, a seção de alimentação é essencialmente carregada com polímero particulado (não fundido), tipicamente, ajusta-se o controle de temperatura por velocidade de hélice, pressão de descarga de extrusora e temperaturas de barril. Em compensação, misturadores de duas hélices de alta capacidade, a capacidade global de extrusoras de uma só hélice é muito menor numa base de taxa para diâmetro de barril, e, portanto o controle de temperatura de barril tem um efeito aumentado sobre a temperatura de barril.

[048] Em extrusoras alimentadas por imersão, embora a seção de alimentação seja alimentada com polímero particulado, tipicamente em forma de pelotas ou granular, a mistura gasosa pode ser introduzida ainda com sucesso devido à porosidade dos particulados. De fato, dependendo do design da seção de alimentação, a taxa de fluxo da mistura gasosa pode necessitar ser controlada para garantir que os particulados na seção de alimentação não sejam inadvertidamente fluidizados, reduzindo possivelmente a capacidade global da extrusora.

[049] Para os propósitos desta descrição, as zonas da extrusora pelletizadora foram divididas em zonas

essencialmente carregadas e zonas parcialmente carregadas. As zonas "essencialmente" carregadas são aquelas seções da extrusora que estão quase completamente carregadas com polietileno, usualmente no estado fundido. As zonas "parcialmente" carregadas são aquelas seções da extrusora que estão parcialmente carregadas com polietileno. Na seção de alimentação, o polietileno está numa forma particulada. Em outras seções, o polietileno está geralmente num estado fundido. O termo "parcialmente" carregado significa que 5 a 95 por cento da zona (numa base volumétrica) está carregada com polietileno. Preferivelmente 5 a 40 por cento da zona está carregada, e muitíssimo preferivelmente cerca de 10 por cento da zona está carregada com polietileno. Em extrusoras mal alimentadas, as zonas parcialmente carregadas são geralmente as seções de alimentação e ventilação. As zonas, outras que não as zonas parcialmente carregadas, são operadas como zonas essencialmente carregadas.

[050] Nas zonas parcialmente alimentadas, a atmosfera é uma mistura de um gás inerte (tal como nitrogênio) e oxigênio, sendo que o oxigênio pode estar presente na faixa de 1 por cento a 21 por cento em volume baseado no volume da mistura gasosa, e preferivelmente está na faixa de 10 por cento a 21 por cento em volume, e muitíssimo preferivelmente na faixa de 18 por cento a 21 por cento em volume. O método preferido para controlar a concentração de oxigênio é misturando continuamente ar e nitrogênio via válvulas de controladoras de fluxo para atingir a concentração desejada de oxigênio e reabastecendo continuamente as seções parcialmente carregadas com a mistura gasosa recentemente preparada.

[051] A fim de reduzir o custo e manter a operação de modificação tão simples quanto possível, o que, por sua vez, melhora usualmente a operação global, misturas gasosas similares podem ser introduzidas simultaneamente em cada zona parcialmente carregada. Alternativamente, dependendo do grau de modificação exigido, misturas gasosas com concentrações de oxigênio maiores ou menores podem ser introduzidas separadamente em cada zona parcialmente carregada.

[052] Compreender-se-á que o design e operação de cada sistema de extrusão, dependerá da resina a ser processada, das taxas de produtividade operacional desejadas, e das propriedades desejadas do produto final. Entretanto, em geral, prover-se-ão design e operação convencionais que satisfaçam as exigências da invenção objeto.

[053] Quando aqui usada, a frase "pelo menos alguma ramificação de cadeia longa" refere-se às ramificações de cadeia longa formadas por um ou mais processos de acoplamento que envolvam oxigênio. Esta característica é indicada por um aumento na viscosidade de cisalhamento a 10^{-4} s^{-1} (medida a 190°C) e/ou por um aumento na razão de viscosidade de cisalhamento a 10^{-4} s^{-1} para viscosidade de cisalhamento a 10^{+2} s^{-1} (cada uma medida a 190°C). Descreve-se aqui cada medição de viscosidade.

[054] Em algumas incorporações, a ramificação de cadeia longa também pode ser analisada usando dados de GPC (medida do desvio da equação de Mark-Houwink para polímeros lineares). O polímero final deve ser apropriadamente solúvel em solvente(s) de GPC apropriado(s).

[055] Os termos "HDPE modificado", "HDPE modificado por oxigênio", "HDPE acoplado", "HDPE acoplado por oxigênio", e

termos similares, referem-se ao HDPE produto que resulta quando se contata a resina de HDPE com um meio gasoso compreendendo oxigênio, de acordo com a presente invenção.

[056] Quando aqui usado, o termo "resina" refere-se a uma composição polimérica contendo somente polímero, ou contendo polímero e opcionalmente um ou mais aditivos.

[057] Numa incorporação, a resina de HDPE não contém nenhum aditivo antes de contatar com o meio gasoso compreendendo oxigênio.

[058] A escolha de HDPE para uso em tal processo inclui homopolímeros de etileno e/ou copolímeros de etileno ou interpolímeros superiores. Preferivelmente, o HDPE é um copolímero de etileno tendo uma MWD unimodal. Os comonômeros preferidos usados para o HDPE incluem alfa-olefinas alifáticas de C₃-C₂₀, e mais preferivelmente, alfa-olefinas alifáticas de C₃-C₁₀. Preferivelmente, o comonômero é selecionado do grupo consistindo de propileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e 4-metil-1-penteno. Os comonômeros particularmente preferidos são selecionados do grupo consistindo de propileno, 1-butenos, 1-hexeno e 1-octeno, e mais preferivelmente 1-hexeno. Noutra incorporação, o componente polietileno também pode conter pelo menos um polieno, incluindo, mas não limitado a, dienos conjugados e não conjugados.

[059] A densidade do HDPE varia geralmente de 0,940 g/cm³ a 0,955 g/cm³ (ASTM 792-03), preferivelmente na faixa de 0,945 g/cm³ a 0,954 g/cm³ e muitíssimo preferivelmente de 0,946 g/cm³ a 0,946 g/cm³ e otimamente de 0,947 g/cm³ a 0,953 g/cm³.

[060] A taxa de fluxo de matéria fundida, I₂₁, do HDPE

está preferivelmente na faixa de 5 dg/min a 20 dg/min, preferivelmente de 6 dg/min a 18 dg/min, muitíssimo preferivelmente de 7 dg/min a 15 dg/min, e otimamente de 8 dg/min a 14 dg/min.

[061] A razão de taxa de fluxo, I_{21}/I_2 , do polímero está vantajosamente na faixa de 75 a 250, preferivelmente de 85 a 245 e muitíssimo preferivelmente de 90 a 240. Noutra incorporação, a I_{21}/I_2 é de 75 a 200.

[062] Embora o HDPE produzido por outros sistemas catalisadores estejam dentro dos limites da abrangência do aspecto mais amplo da presente invenção, prefere-se o HDPE produto por catalisadores baseados em cromo. Tipicamente, estas resinas são produzidas numa configuração de reator único, embora o HDPE usado na presente invenção não se limite àquele produzido num único reator, e pode-se usar HDPE produzido em dois ou mais reatores em série, em paralelo ou numa combinação dos mesmos.

[063] As resinas de polietileno polimerizadas a partir destes catalisadores baseados em cromo, e métodos para prepará-las, são geralmente conhecidos na técnica. Estes incluem processos de polimerização em fase gasosa, em fase de solução e em fase de pasta semifluida. São de particular interesse para a presente invenção as resinas preparadas no processo em fase gasosa, aquelas preparadas usando um catalisador de cromo, e em particular, um catalisador de cromo com titânio.

[064] Tipicamente, os catalisadores úteis consistem de um composto de cromo (VI) (tipicamente como óxido), e são suportados por um suporte de óxido refratário de elevada área superficial. Geralmente, o suporte é uma sílica micro-

esferoidal amorfa, sílica alumina, sílica titânia ou fosfato de alumínio. Prepara-se o catalisador ativando o suporte contendo cromo em temperaturas de 400°C a 1000°C, numa atmosfera seca contendo oxigênio. Em algumas aplicações, prefere-se que a temperatura de ativação esteja numa faixa de 400°C a 600°C; em outras aplicações, a faixa preferida pode ser de 601°C a 750°C; e em outras aplicações a faixa pode ser de 751°C a 1000°C. Materiais modificáveis tais como titânio e fluoreto são geralmente adicionados antes da ativação.

[065] Numa incorporação, a resina de HDPE usada na etapa (a) é polimerizada com um catalisador de CrO modificado com Ti num reator de fase gasosa, onde a temperatura de ativação do catalisador é de 400°C a 1000°C. Numa incorporação adicional, a temperatura de ativação de catalisador é de 601°C a 750°C. Já noutra incorporação, a temperatura de ativação de catalisador é de 751°C a 1000°C. Numa incorporação adicional, a temperatura de polimerização é de 95°C a 100°C.

[066] De modo geral, preparam-se os catalisadores usando sílica obtível comercialmente, à qual se adicionou uma fonte de cromo. O substrato de sílica pode ser tratado com um éster de titânio (usa-se, tipicamente, tetraisopropilato de titânio ou tetraetóxido de titânio) ou após o composto de Cr se depositar ou antes desta deposição. Geralmente o suporte é pré-aquecido a 150°C a 200°C para remover água fisicamente adsorvida. O titanato pode ser adicionado como uma solução a uma pasta semifluida da sílica em solvente isopentano ou diretamente num leito fluidizado de suporte. Se adicionada em forma de pasta semifluida, a pasta semifluida estará seca. geralmente, o composto de Cr, que é capaz de ser convertido

em $\text{Cr}^{+\text{VI}}$, já terá sido adicionado ao suporte. O suporte é então convertido em catalisador ativo por calcinação em ar em temperaturas de até 1000°C.

[067] Durante a ativação, o titânio é convertido em algum tipo de óxido superficial. O composto de cromo (geralmente acetato de cromo (III)) é convertido num óxido de $\text{Cr}^{+\text{VI}}$ de alguma maneira. Também podem ser adicionados agentes de fluoração durante o processo de ativação para fechar seletivamente alguns poros no suporte, modificando a resposta de peso molecular do catalisador. O catalisador ativado também pode ser tratado com agentes redutores antes de usá-lo, tal como monóxido de carbono num leito fluidizado, ou com outros agentes redutores, tais como alquilas de alumínio, alquilas de boro, alquilas de lítio.

[068] Descrevem-se catalisadores deste tipo em numerosas patentes, tais como WO 2004094489, EP 0640625, US 4.100.105, e referências nelas citadas. Cada uma destas referências se incorpora, em sua totalidade, por referência. Por exemplo, um catalisador útil é um catalisador de cromo/titânio suportado (ou catalisador de óxido de cromo com titânio) que é substancialmente não esférico ou irregular na forma, e tem uma distribuição de tamanho de partícula ampla, com pelo menos 70 por cento de seu volume de poro variando em poros de diâmetro entre 200 angstrom a 500 angstrom. Tal complexo suportado pode ser ativado por aquecimento na presença de oxigênio, numa temperatura de 850°C até a temperatura de sinterização do complexo suportado. Catalisadores tais como aqueles descritos na patente U.S. nº 6.022.933, contendo também um componente de $\text{Cr}^{+\text{VI}}$, também são úteis na invenção. Esta referência aqui também se incorpora em sua totalidade

por referência.

[069] Preferivelmente, executa-se a polimerização no reator na fase gasosa usando um processo de leito fluidizado contínuo. Num reator de leito fluidizado típico, o leito é confeccionado com a mesma resina granular que será produzida no reator. Assim durante o curso da polimerização, o leito compreende partículas de polímero formadas, partículas de polímero em crescimento, e partículas de catalisador fluidizadas por polimerização e componentes gasosos modificáveis introduzidos numa taxa de fluxo ou velocidade suficiente para fazer com que as partículas se separem e ajam como um fluido. O gás fluidizante é confeccionado com a carga inicial, carga de confecção, e gás de ciclo (reciclo), isto é, comonômeros, e, se desejado, modificadores e/ou um ou mais gases transportadores inertes.

[070] Um sistema típico de leito fluidizado inclui um recipiente de reação, um leito, uma placa distribuidora de gás, tubulação de entrada e saída, um compressor, um resfriador de gás de ciclo, e um sistema de descarga de produto. No recipiente, acima do leito, há uma zona de redução de velocidade, e, no leito, uma zona de reação. Ambas estão acima da placa de distribuição de gás. Descreve-se ainda um reator de leito fluidizado típico na patente U.S. nº 4.482.687, cujo conteúdo integral da mesma aqui estão.

[071] As correntes de alimentação gasosas de etileno, outras alfa-olefinas gasosas, e hidrogênio, quando usado, são preferivelmente alimentadas na linha de reciclo do reator, bem como alfa-olefinas líquidas e solução de co-catalisador. Opcionalmente, o co-catalisador líquido pode ser alimentado diretamente no leito fluidizado. O precursor de catalisador

parcialmente ativado é preferivelmente injetado no leito fluidizado como uma pasta semifluida em óleo mineral. De modo geral, completa-se a ativação nos reatores através do co-catalisador. A composição de produto pode variar mudando as razões molares dos monômeros introduzidos no leito fluidizado. Descarrega-se continuamente o produto do reator em forma granular ou particulada quando o nível de leito aumenta com a polimerização. Controla-se a taxa de produção ajustando a taxa de alimentação de catalisador e/ou a pressão parcial de etileno no reator (ou reatores).

[072] A pressão, isto é, a pressão total no reator (ou reatores) pode estar na faixa de 1,38 MPa a 3,45 MPa (200 psig a 500 psig), e preferivelmente está na faixa de 1,93 MPa a 3,10 MPa (280 psig a 450 psig). A pressão parcial de etileno no reator (ou reatores) pode estar na faixa de 0,0689 MPa a 1,93 MPa (10 psig a 280 psig), e preferivelmente está na faixa de 0,344 MPa a 1,86 MPa (50 psig a 270 psig), e mais preferivelmente está na faixa de 0,517 MPa a 1,79 MPa (75 psig a 260 psig). Provê-se o balanço da pressão total com alfa-olefina outra que não etileno e um gás inerte tal como nitrogênio. Outros hidrocarbonetos inertes, tal como um gás de condensação induzida, por exemplo, isopentano, hexano contribuem também para a pressão total no reator de acordo com sua pressão de vapor na temperatura e pressão experimentadas no reator.

[073] A razão molar de hidrogênio para etileno pode ser ajustada para controlar pesos moleculares médios. As alfa-olefinas (outras que não etileno) pode estar presentes numa quantidade total de até 15 por cento em peso do copolímero, e, se usadas, são preferivelmente incluídas no copolímero

numa quantidade de 0,4 por cento a 10 por cento em peso, ou mais preferivelmente de 0,7 por cento a 4 por cento em peso, baseado no peso do copolímero.

[074] O tempo de permanência da mistura de reagentes incluindo reagentes gasosos e líquidos, catalisador, e resina no leito fluidizado pode estar na faixa de 1 hora a 12 horas, e preferivelmente está na faixa de 1,5 horas a 5 horas.

[075] Se desejado, os reatores podem operar no modo condensado. O modo condensado está descrito nas patentes U.S. nºs 4.543.399, 4.588.790 e 5.352.749, os conteúdos inteiros das quais aqui se incorporam por referência.

[076] Embora as misturas de polietileno da invenção objeto sejam preferivelmente produzidas na fase gasosa por vários processos de baixa pressão, as misturas também podem ser produzidas na fase líquida, em soluções ou pastas semifluidas, ou como uma combinação de pasta semifluida e fase gasosa, ou fase gasosa e solução, ou pasta semifluida e solução, cada uma em qualquer ordem, por técnicas convencionais, novamente em baixas pressões. Processos de baixa pressão ocorrem tipicamente em pressões abaixo de 6,90 MPa (1000 psi) enquanto que processos de alta pressão ocorrem tipicamente em pressões acima de 103 MPa (15.000 psi).

[077] As temperaturas operacionais preferidas variam dependendo da densidade desejada, isto é, temperaturas menores para densidades menores e temperaturas maiores para densidades maiores. As temperaturas operacionais de reação de polimerização também podem mudar as propriedades de desempenho de estado sólido do polímero. As temperaturas operacionais variarão de 70°C a 110°C. Numa incorporação. as temperaturas operacionais são de 95°C a 110°C. Em outras

incorporações, as temperaturas operacionais são menores ou iguais a 95°C, e em outras incorporações ainda menores ou iguais a 90°C, e já em incorporações adicionais menores ou iguais a 85°C. A razão molar de alfa-olefina para etileno neste reator pode estar na faixa de 0,0005:1 a 0,8:1, e preferivelmente está na faixa de 0,001:1 a 0,35:1. A razão molar de hidrogênio (se usado) para etileno neste reator pode estar na faixa de 0,001:1 a 0,3:1, preferivelmente de 0,01:1 a 0,2:1.

[078] Algumas misturas são preparadas num único reator usando um catalisador misto. Em tais sistemas catalisadores mistos, a composição catalisadora pode incluir uma combinação de dois ou mais catalisadores de Ziegler-Natta, dois ou mais catalisadores baseados em metalloceno, tais como aqueles descritos nas patentes U.S. nºs 4.937.299, 5.317.036 e 5.527.752, cujos conteúdos inteiros de cada uma aqui se incorporam por referência em sua totalidade, ou uma combinação de catalisadores metallocênicos e de Ziegler-Natta.

[079] A alimentação de catalisadores pode ser selecionada de várias configurações, incluindo, mas não limitadas a: um sistema catalisador suportado, um sistema catalisador seco por aspersão, ou um sistema catalisador alimentado líquido ou em solução. Tipicamente, os catalisadores de polimerização contêm um composto de metal de transição suportado e um ativador, capaz de converter o composto de metal de transição num complexo de metal de transição cataliticamente ativo.

[080] Tipicamente, configurações de catalisador suportado contêm pelo menos um composto de metal ativo na polimerização com um suporte poroso, tal como sílica porosa. Tipicamente, o composto metálico ativo é impregnado no óxido metálico

poroso. Pode-se modificar a morfologia de catalisador usando classificação por tamanho e/ou por modificação de propriedades químicas.

[081] A segunda etapa no processo preferido da invenção é contatar a resina de HDPE com um meio gasoso compreendendo oxigênio numa segunda zona de fusão, em condições suficientes para promover pelo menos alguma ramificação de cadeia longa, produzindo assim uma resina de HDPE modificada. O HDPE e o meio gasoso são apropriadamente combinados de qualquer maneira que resulte em reação desejada dos mesmos, preferivelmente misturando o meio gasoso com HDPE em condições que permitam misturação suficiente antes da reação (para evitar quantidades desiguais de reação localizada), depois submetendo a mistura resultante a calor suficiente para reação. Preferivelmente, o meio gasoso contém de 1 por cento a 21 por cento em volume de oxigênio, e uma faixa mais preferida é de 10 por cento a 21 por cento em volume de oxigênio, com uma faixa muitíssimo preferida sendo de 18 por cento a 21 por cento em volume de oxigênio. Para facilitar a reação desejada, prefere-se que a temperatura nesta zona da extrusora esteja na faixa de 150°C a 280°C, sendo preferida uma faixa de 155°C a 250°C, sendo uma faixa muitíssimo preferida de 160°C a 240°C, e sendo ótima de 170°C a 230°C.

[082] A terceira etapa no processo preferido da invenção é adicionar um ou mais antioxidantes primários ou secundários ou ambos, opcionalmente com outros adjuvantes, para a resina de HDPE modificada. O ponto no qual se adicionam os antioxidantes primários ou secundários, ou ambos, bem como outros adjuvantes, constitui uma terceira zona de fusão dentro da extrusora no processo preferido da presente

invenção. Acredita-se que os antioxidantes (quer primário ou secundário) impediriam a incorporação de ramificação de cadeia longa causada pelo oxigênio, se presente durante a reação de modificação, e então é importante que eles sejam adicionados num ponto a jusante daquela reação. Os antioxidantes primários, algumas vezes denominados "antioxidantes de longo prazo" incluem antioxidantes fenólicos e antioxidantes de amina impedida, tais como divulgados na patente U.S. nº 6.392.056, aqui totalmente incorporada por referência. Preferem-se os antioxidantes fenólicos, tais como os da família de antioxidantes IRGANOXTM (por exemplo, IRGANOX 1010 e IRGANOX 1076), obteníveis de Ciba Specialty Chemicals. Preferivelmente, adiciona-se o antioxidante primário, a fim de que o HDPE modificado compreenda de 100 ppm a 1500 ppm do antioxidante primário, baseado no peso da resina de HDPE.

[083] Preferivelmente, o HDPE modificado também é contatado com um ou mais antioxidantes secundários, algumas vezes referidos como "antioxidantes de curto prazo". Estes incluem fosfitos e tióis alifáticos, sendo preferidos os fosfitos. Se presente, o antioxidante secundário pode vantajosamente ser adicionado juntamente com o antioxidante primário, embora ele possa ser adicionado em qualquer ponto após a etapa de modificação. Preferivelmente, adiciona-se o antioxidante secundário, a fim de que o HDPE modificado compreenda de 100 ppm a 1500 ppm do antioxidante secundário, baseado no peso da resina de HDPE.

[084] Aditivos opcionais adicionais que podem ser adicionados incluem um ou mais poli(glicóis etilênicos), tal como CARBOWAX 400 e outras séries de CARBOWAX.

Preferivelmente, estes aditivos são adicionados após a reação de modificação por oxigênio. Tais aditivos podem ser usados para melhorar a cor da resina. Numa incorporação, adiciona-se CARBOWAX 400 em níveis maiores ou iguais a 40 ppm, preferivelmente maiores ou iguais a 50 ppm, baseado no peso da resina de HDPE. Noutra incorporação adiciona-se CARBOWAX 400 em níveis menores ou iguais a 600 ppm, preferivelmente menores ou iguais a 500 ppm, baseado no peso da resina de HDPE. Noutra incorporação adiciona-se CARBOWAX 400 de 50 ppm a 500 ppm, preferivelmente de 75 ppm a 400 ppm, e mais preferivelmente de 100 ppm a 250 ppm, baseado no peso da resina de HDPE. Numa incorporação, adiciona-se pelo menos um poli(glicol etilênico) ao HDPE modificado na etapa (c). Numa incorporação adicional, o poli(glicol etilênico) é CARBOWAX 400.

[085] O HDPE modificado (quando se adicionam os aditivos após a modificação) geralmente exibirão um aumento na resistência à fusão em relação à resina de HDPE não modificada, determinado por uma viscosidade aumentada em taxa de cisalhamento a 10^{-2} s^{-1} , uma razão de viscosidade aumentada (viscosidade em taxa de cisalhamento a 10^{-4} s^{-1} / taxa de cisalhamento a 10^{+2} s^{-1}), uma redução de flexão ou dobradura na formação de folha, e/ou um aumento na resistência à fusão por Rheotens. O HDPE modificado exibirá uma "viscosidade em baixa taxa de cisalhamento" maior, medida a 190°C e $0,01 \text{ s}^{-1}$, no equipamento de DMS, comparado ao estoque de abastecimento (FS) controle. Preferivelmente, a viscosidade em baixa taxa de cisalhamento, medida a 190°C e $0,01 \text{ s}^{-1}$, é de 10 por cento a 350 por cento maior que a da mesma resina sem modificação por oxigênio, mais preferivelmente de 30 por cento a 345 por

cento maior, e muitíssimo preferivelmente de 50 por cento a 340 por cento maior. A resistência à fusão medida (em cN) por Rheotens é maior que a de um controle não modificado quando se adicionam os aditivos após a modificação. Deve-se notar que viscosidade extensional permaneceu virtualmente inalterada pelo processo de modificação com a faixa de modificação por oxigênio preferida de 18 por cento a 21 por cento de oxigênio. A flexão ou dobradura da folha durante a termoformação também reduziu significativamente. Define-se flexão ou dobradura como a distância que uma folha fixada é deformada durante aquecimento, quando comparada com a folha horizontal antes do aquecimento. Prefere-se deformação ou flexão ou dobradura menor.

[086] Numa incorporação, a resina resultante da etapa (c) é caracterizada como tendo pelo menos um aumento de 17 por cento em resistência à fusão em relação à resina de HDPE não modificada determinada por Rheotens a 190°C.

[087] A invenção provê também uma folha de polietileno formada a partir de uma resina de polietileno modificada tendo as seguintes características: (I) maior viscosidade em taxa de cisalhamento de 10^{-4} s^{-1} ; (II) maior razão de viscosidade em taxa de cisalhamento de 10^{-4} s^{-1} para viscosidade em taxa de cisalhamento de 10^{+2} s^{-1} ; (III) maior resistência à fusão por Rheotens medida em cN; (IV) menor flexão em polegadas; (V) sem nenhuma mudança em viscosidade extensional, cada uma comparada ao material de partida original. A invenção provê também um artigo compreendendo pelo menos um componente formado com tal folha.

[088] A invenção provê também uma resina de polietileno modificada tendo as seguintes características: (I) maior

viscosidade em taxa de cisalhamento de 10^{-4} s^{-1} ; (II) maior razão de viscosidade em taxa de cisalhamento de 10^{-4} s^{-1} para viscosidade em taxa de cisalhamento de 10^{+2} s^{-1} ; (III) maior resistência à fusão por Rheotens medida em cN; (IV) menor flexão em polegadas; (V) sem nenhuma mudança em viscosidade extensional, cada uma comparada ao material de partida original antes da modificação. A invenção provê também um artigo compreendendo pelo menos um componente formado com tal polietileno modificado.

[089] A invenção provê também uma folha extrudada formada a partir de um processo inventivo. A invenção provê também um artigo compreendendo pelo menos um componente formado com tal folha extrudada.

[090] A etapa final do aspecto mais amplo da presente invenção é passar a resina, que foi contatada com o antioxidante primário (e opcionalmente secundário), através de uma matriz para formar uma folha tendo uma espessura na faixa de 0,25 mm a 25 mm, com uma faixa preferida de 0,5 mm a 15 mm, uma faixa mais preferida de 1,0 mm a 13 mm, e uma faixa ainda mais preferida de 1,2 mm a 12 mm. Deve-se entender que esta etapa final não tem necessariamente que seguir imediatamente a etapa anterior. Por exemplo, pode ser vantajoso, primeiro formar pelotas do material modificado (preferivelmente após incorporar os antioxidantes), e depois transportar estas pelotas para outro local onde elas podem ser re-extrudadas e moldadas numa folha. Noutra incorporação, primeiro forma-se a resina em pelotas, e depois se refunde para formar uma folha inventiva.

[091] Embora esteja dentro dos limites da abrangência da invenção que a reação ocorra num solvente ou outro meio,

prefere-se que a reação esteja numa em massa para evitar etapas posteriores para remoção do solvente ou outro meio.

[092] Em incorporações alternativas preferidas, para evitar etapa extra e o custo resultante de re-extrusão, e garantir que o agente modificador esteja bem misturado ao polímero, prefere-se que o meio gasoso seja adicionado na área pós-reator de uma planta de processamento de polímero.

[093] Numa incorporação preferida, as resinas modificadas estão substancialmente livres de gel. Determina-se isto por um método de classificação de aparência de película (RAF). Este é um método visual, através do qual películas de 0,038 mm (0,0015 polegada) de espessura é classificada visualmente com a ajuda de padrões pré-existent, e classificadas numa escala de -50 a +50, onde são preferidos os valores positivos. Tipicamente, os polímeros desta invenção têm valores de FAR de 0 ou maiores, mais preferivelmente de +10 ou maiores e muitíssimo preferivelmente de +20 e maiores.

[094] Preferivelmente, as composições inventivas não contêm peróxidos e/ou outro tipo de agente reticulador. Deve-se entender que, para esta invenção, exclui-se o oxigênio gasoso da definição de peróxido. Exemplos de agentes reticuladores estão descritos em WO 2002/068530, aqui incorporada em sua totalidade, por referência. Exemplos de agentes reticuladores adicionais incluem fenóis; azidas; produtos de reação de aldeído/amina; uréias substituídas; guanidinas substituídas; xantatos substituídos; ditiocarbamatos substituídos; compostos contendo enxofre, tais como, tiazóis, imidazóis, sulfenamidas, tiuramidissulfetos, enxofre elementar, paraquinonadioxima, dibenzo paraquinonadioxima; ou combinações dos mesmos.

[095] Folhas extrudadas e outros artigos fabricados úteis podem ser confeccionados com a novas composições de reologia modificada aqui divulgadas. Por exemplo, podem ser usadas operações de moldagem para formar peças ou artigos fabricados úteis com as composições aqui divulgadas, incluindo vários processos de moldagem por injeção (por exemplo, aquele descrito em Modern Plastics Encyclopedia/89, publicado em meados de outubro de 1988, volume 65, número 11, página 264-268, "Introduction to Injection Molding" por H. Randall Parker nas páginas 270-271, "Injection Molding Thermoplastics" por Michael W. Green, a divulgação do qual aqui se incorpora por referência) e processos de moldagem por sopro (por exemplo, aquele descrito em Modern Plastics Encyclopedia/89, publicado em meados de outubro de 1988, volume 65, número 11, página 217-218, "Extrusion Blow Molding" por Christopher Irwin, a divulgação do qual aqui se incorpora por referência), extrusão de perfis (isto é, para tubos), calandragem, pultrusão.

[096] Um artigo moldado por sopro da presente invenção pode ser manufaturado moldando por sopro a composição de polímero modificado acima mencionado através do uso de uma máquina de moldagem por sopro convencional, preferivelmente uma máquina de moldagem por sopro/extrusão, empregando condições convencionais. Por exemplo, no caso de moldagem por sopro/extrusão, a temperatura da resina é tipicamente de 180°C a 250°C. A composição de polímero modificado acima mencionada tendo uma temperatura apropriada é extrudada através de uma matriz na forma preliminar de tubo fundido. Em seguida a forma preliminar é presa dentro de um molde de formação. Subseqüentemente, um gás, preferivelmente ar,

nitrogênio ou dióxido de carbono, ou flúor para melhorar as propriedades de desempenho de barreira, é soprado no molde a fim de conformar a forma preliminar de acordo com o perfil do molde, produzindo um artigo moldado oco. Exemplos de artigos moldados por sopro incluem garrafas, tambores, e artigos automotivos, tais como um tanque de combustível, encosto de assento, um descanso para cabeça, reforço de joelho, porta de caixa de luvas, um painel de instrumentos, lâmina de pára-choque, longarina de pára-choque, um consolo central, tubo distribuidor de admissão, um aerofólio auxiliar, uma moldagem lateral, um pilar, guarnições de porta, uma tampa de airbag, um duto de HVAC, uma tampa de estepe, um reservatório de fluido, uma prateleira de janela traseira, um ressoador, um quadro-tronco ou um descanso de braço.

[097] Resistência à flexão de forma preliminar adequada e resistência à fusão de polímero são necessárias para produzir artigos moldados por sopro aceitáveis, especialmente artigos moldados por sopro grandes, tais como tambores e artigos automotivos. Se a resistência à fusão do polímero for muito baixa, o peso da forma preliminar pode causar elongação da forma preliminar, causando problemas tais como peso e espessura de parede variáveis no artigo moldado por sopro, explosão da peça, rebaixamento. Uma resistência à fusão muito elevada podem resultar em formas preliminares irregulares, expansão insuficiente, tempos de ciclo excessivos.

[098] Numa incorporação, a folha se caracteriza por ter uma flexão após aquecimento, via absorção de infravermelho por um período de 150 segundos, menor que 50,8 mm (2,0 polegadas), medida por uma cortina de luz, quando a folha tem dimensões de 610 mm (24 polegadas) por 914 mm (36 polegadas)

por 3,05 mm (0,120 polegada) de espessura. Numa incorporação adicional, a folha se caracteriza ainda por ter uma flexão menor que 45,7 mm (1,8 polegadas), medida por uma cortina de luz. Já numa incorporação adicional, a folha se caracteriza ainda por ter uma flexão menor que 43,2 mm (1,7 polegadas), medida por uma cortina de luz.

[099] Aa folhas ou outras peças da invenção se caracterizam por ter superfícies lisas com uniformidade de espessura de parede, e quando termoformadas satisfazem os requisitos de distribuição de espessura de parede exigidos na aplicação de peça particular. Resinas com flexão excessiva, quando termoformadas em folhas, geralmente não serão capazes de serem formadas em peças aceitáveis. Da mesma forma, resinas com viscosidade extensional insuficiente, quando termoformadas em folhas, geralmente não serão capazes de serem formadas em peças aceitáveis, principalmente devido aos orifícios nos cantos das peças. Pontos finos em várias seções de tração profunda de peças são sinais de viscosidade extensional inferior na operação de termoformação. As propriedades físicas (tração, flexão, impacto, ESCR, etc.) de folhas produzidas a partir de resinas modificadas produzidas nesta invenção serão muito semelhantes aos graus competitivos produzidos em processo de laço de pasta semifluida ou resinas de fase gasosa modificadas não por oxigênio. Pequenas diferenças em orientação das folhas extrudadas podem ser medidas usando um teste de contração (cortam-se tiras da folha, medem-se as dimensões iniciais, as tiras são cozidas num forno e depois são medidas as dimensões finais). Diferenças de propriedades de fusão aparecem durante processamento (principalmente termoformação) dos materiais,

por exemplo, resinas de fase gasosa modificadas não por oxigênio flexionam mais que resinas de laço de pasta semifluida competitivas na mesma temperatura de folha ou tempo de aquecimento.

Exemplos da invenção

[100] Usam-se como controles as seguintes resinas comerciais:

[101] DGDA-5110: esta é uma resina catalisada por CrO em fase gasosa (descrita ainda na Tabela 3) com os aditivos típicos fenólicos e de fosfito adicionados no alimentador do misturador durante combinação e pelletização. Esta resina não sofreu qualquer modificação de pós-reação. Esta resina tem excelente comportamento de fluxo extensional mas tem flexões ou dobras mais que o desejado.

[102] Marlex HXM 50-100: esta é uma resina para extrusão/termoformação de folha comercial que é obtenível no mercado local. Adquiriu-se uma amostra como uma referência de amostra comparativa. Ela é um HDPE catalisado por Cr produzida por um processo de polimerização em pasta semifluida e está descrita ainda na Tabela 3.

[103] Fortiflex GA 50-100: esta é uma resina para extrusão/termoformação de folha comercial que é obtenível no mercado local. Adquiriu-se uma amostra como uma referência de amostra comparativa. Ela é um HDPE catalisado por Cr produzida por um processo de polimerização em pasta semifluida e está descrita ainda na Tabela 3.

[104] Exemplos - Há dois tipos de exemplos: Exemplos comparativos (CE) que não mostram nenhuma mudança nas propriedades reológicas devido à adição de antioxidantes fenólicos primários no alimentador de misturador, e Exemplos

inventivos (IE) que demonstram a utilidade de quando se excluem os antioxidante fenólicos primários do alimentador de misturador e se adicionam a jusante. Note-se que IE1, não é verdadeiramente um exemplo inventivo porque ele não foi contatado com oxigênio.

[105] Exemplo 1: Note-se que o Exemplo 1 tem um conjunto de condições de reação e numerosos conjuntos de condições de combinação. Estas numerosas condições de combinação são então rotuladas de CE1 a CE5 e IE1 a IE5.

Condições de processo de reação

[106] Exemplo 1: As condições de reação e propriedades de resina-base para todos os Exemplos de CE1 a CE5 e IE1 a IE5 são mostradas na Tabela 1. A Tabela 3 relaciona as condições de combinação para estes Exemplos.

Tabela 1: Condições de reação

Catalisador	CrO modificado com Ti
Condições de reação	
Temperatura (°C)	99
Pressão total, MPa (psig)	2,40 (348)
Pressão parcial de etileno, MPa (psi)	1,72 (249)
Razão molar de H ₂ /C ₂	0,05
Razão molar de C ₆ /C ₂	0,0019
Razão de fluxo de O ₂ /C ₂	0,023
Taxa de alimentador de catalisador, carga/min	1,0
Velocidade de gás superficial, m/s (pé/s)	0,515 (1,69)
Peso de leito, kg (libra)	36,6 (80,7)
Taxa de produção, kg/h (libra/h)	13,4 (29,6)
Tempo de permanência (h)	2,72
Densidade de massa fluidizada, kg/m ³ (libra/pé ³)	306 (19,1)
STY, kg.m ³ /h (libra.pé ³ /h)	0,0899 (7,0)
Propriedades de resina-base	
MI (I ₂) de reator, dg/min	0,14
MI (I ₅) de reator, dg/min	0,66
FI (I ₂₁) de reator, dg/min	12,6
MFR (I ₂₁ /I ₂) de reator	92,6
MFR (I ₂₁ /I ₅) de reator	19,1
Densidade, g/cm ³	0,9486
Cr residual	0,28
Cinza calculada	
Produtividade de catalisador	
Densidade em massa depositada, kg/m ³ (libra/pé ³)	484 (30,2)
APS, mm (polegada)	0,940 (0,037)
Finos (através de peneira #120)	0,252

Tabela 2: Condições de combinação^a

	CE-1	CE-2	CE-3	CE-4	CE-5	IE-1	IE-2	IE-3	IE-4	IE-5
Formulação de aditivo*	Form A	Form A	Form A	Form A	Form A	Form B	Form B	Form B	Form B	Form B
Velocidade de misturador (rpm)	289	291	292	293	294	293	294	292	291	292
Valor prescrito de temp. de óleo de barril (°C)	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
Posição de entrada %	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
Conc. de O ₂ - Fornecimento %	0	5	11	15	20	0	5	10	15	21
Temp. de alimentação (°C)	17	17	16	18	16	19	18	18	16	16
SEI de misturador, hp-hr/lb	0,119	0,123	0,121	0,122	0,124	0,121	0,121	0,122	0,122	0,121
Temp. indicada de entrada (°C)	177	178	178	178	178	178	178	178	178	178
Temp. de polímero de descarga ind. (°C)	222	224	224	225	226	223	225	225	223	224
Pressão de sucção G/P (kPa)	55	48	48	48	48	48	48	48	48	48
Pressão de descarga G/P (MPa)	22,4	22,4	22,3	22,5	22,4	22,5	22,3	22,5	22,4	22,4
Velocidade G/P (rpm)	13	12	11	10	11	12	12	11	11	13
SEI G/P hp-hr/lb	0,014	0,012	0,012	0,010	0,011	0,013	0,013	0,012	0,012	0,014
Pressão de matriz, MPa	16,2	16,1	16,0	16,2	16,1	16,6	16,4	16,4	16,4	16,3

a: Modelo de misturador= LCM-100, Rotores de misturador= EL-2, e taxa de alimentador= 363 kg/h

*Formulação A: Sólido e líquido

[107] IRGANOX 1010 0,0500 por cento em peso

[108] Alimenta-se o IRGANOX 1010 como uma mistura-padrão a 2 por cento (a mistura-padrão contém 2,5 por cento em peso de IRGANOX e 97,5 por cento em peso da resina de HDPE (vide Tabela 1)), e pré-mistura-se com a resina-base via o misturador de pó na linha antes de entrar no alimentador de carga de misturador. A mistura-padrão é alimentada na extrusora tal que a concentração final de IRGANOX 1010 seja de 0,0500 por cento em peso.

[109] WESTON 399 0,0500 por cento em peso

[110] Óleo mineral 0,2500 por cento em peso

[111] O WESTON 399 é pré-misturado com óleo mineral, e alimentado como um líquido, a jusante do misturador e a montante da bomba de roda dentada.

*Formulação B: Líquido

[112] IRGANOX 1076 0,0500 por cento em peso

[113] WESTON 399 0,0500 por cento em peso

[114] Óleo mineral 0,2000 por cento em peso

[115] O IRGANOX 1076 e WESTON 399 são pré-misturados com óleo mineral e alimentados como um líquido, a jusante do misturador e a montante da bomba de roda dentada.

[116] As porcentagens em peso de O IRGANOX 1076, WESTON 399 e óleo mineral baseiam-se no peso da resina final (HDPE mais aditivos).

[117] As medidas de índices de fusão e densidade para as resinas formuladas de CE1 a CE5 e IE1 a IE5, juntamente com exemplos comerciais estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Formulações de resinas, medidas de índice de fusão e densidade

Exemplos	Amostras comerciais (CS)			Exemplos Comparativos (CE)				
Resina	SOLVAY FORTIFLEX G50-100 CS	CP MARLEX HXM 50-100 CS	DOW DGDA- 5110 LOTE 225358 CS	CE-1 Formu- lação A	CE-2 Formu- lação A	CE-3 Formu- lação A	CE-4 Formu- lação A	CE-5 Formu- lação A
Nível O ₂ (%)				0	5	10	15	21
Formulação								
Resina (% em peso)	100	100	100					
I-1010 (% peso)				0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
I-1076 (% peso)								
WESTON 399 (% peso)				0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Propriedades de produto								
MI ₂ (g/ 10 min)	0,063	0,0635	0,052	0,08	0,07	0,07	0,08	0,07
MI ₅ (g/ 10 min)	0,38	0,36	0,32	0,40	0,38	0,40	0,40	0,37
MI ₁₀ (g/ 10 min)	1,52	1,58	1,44	1,63	1,51	1,56	1,65	1,60
MI ₂₁ (g/ 10 min)	10,69	10,75	10,18	9,85	9,49	9,80	9,54	9,80
MFR (MI ₂₁ /MI ₂)	169,7	169,3	195,8	127,9	130,0	134,2	122,3	140,0
MFR (MI ₂₁ /MI ₅)	28,5	29,9	32,0	24,6	25,0	24,5	24,0	26,5
MFR (MI ₁₀ /MI ₂)	24,2	24,9	27,8	21,1	20,6	21,4	21,2	22,9
Densidade (g/cm ³) ASTM resfriamento lento	0,9500	0,9490	0,9496	0,9490	0,9487	0,9494	0,9496	0,9494

Tabela 3 Continuação

Exemplos	Exemplos inventivos (IE)				
Resina	IE-1 Formulação B	IE-2 Formulação B	IE-3 Formulação B	IE-4 Formulação B	IE-5 Formulação B
Nível de O ₂ (%)	0	5	10	15	21
Formulação					
Resina (% em peso)					
I-1010 (% peso)					
I-1076 (% peso)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
WESTON 399 (% peso)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Propriedades de produto					
MI ₂ (g/ 10 min)	0,08	0,06	0,05	0,05	0,04
MI ₅ (g/ 10 min)	0,43	0,31	0,31	0,25	0,29
MI ₁₀ (g/ 10 min)	1,73	1,39	1,34	1,37	1,38
MI ₂₁ (g/ 10 min)	9,40	9,85	9,22	9,09	8,56
MFR (MI ₂₁ /MI ₂)	116,0	179,1	192,1	171,5	237,8
MFR (MI ₂₁ /MI ₅)	21,9	31,8	29,7	36,4	29,3
MFR (MI ₁₀ /MI ₂)	21,4	25,3	28,0	25,8	38,3
Densidade (g/cm ³) ASTM resfriamento lento	0,9495	0,9493	0,9489	0,9483	0,9489

[118] Depois, mediram-se estas formulações de resina para determinar mensurações de viscosidade de cisalhamento (DMS e relaxação de tensão) que foram ajustadas para um modelo de Carreau, e os resultados estão apresentados na Tabela 4. O modelo de Carreau usado para ajustar os dados de viscosidade usa a equação (I) abaixo. Usou-se o software Orchestrator (v. 6.5.8) de TA Instruments para o procedimento de ajuste.

$$\eta(\omega) = C_1 \left[1 + (C_2 \omega)^{C_3} \right]^{(C_4-1)/C_3} \quad \text{Equação (I)}$$

Tabela 4: Viscosidades em baixas taxas de cisalhamento de IE-1 a IE-5 em taxas de cisalhamento selecionadas*

Exemplos inventivos		Viscosidade a 10^{-4} s^{-1} (Pa-s x 10^6)	Viscosidade a 10^2 s^{-1} (Pa-s x 10^6)	Razão de viscosidade (viscosidade a 10^{-4} s^{-1}) / (viscosidade a 10^{+2} s^{-1})
IE 1	0 por cento	1,49	2,04	743,5
IE 2	5 por cento	2,80	2,20	1272,7
IE 3	10 por cento	3,54	2,12	1669,8
IE 4	15 por cento	4,25	2,23	1905,8
IE 5	21 por cento	4,90	2,20	2232,3
Resina Comercial	FORTIFLEX GA 50-100	1,94	1,75	1108,5

*Cada viscosidade foi medida a 190°C.

[119] Depois, foram determinadas a viscosidade, a deformação na ruptura, e o tempo para romper, em diferentes taxas de deformação de Hencky, mostrados na Tabela 5. Os Exemplos Comparativos (CE 1 a CE 5) não foram avaliados para viscosidade de baixo cisalhamento e taxas de deformação de Hencky, quando os dados da resposta de viscosidade de cisalhamento de taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} a $0,01 \text{ s}^{-1}$ e da resposta de Rheotens não mostraram nenhuma mudança. Nenhuma mudança indica que o antioxidante adicionado no

alimentador do misturador está impedindo a química de modificação por oxigênio, não ocorrendo nenhum acoplamento.

[120] As reologias extensionais para exemplos inventivos e comerciais são mostradas nas Tabelas 5 até 13. Mediu-se a reologia extensional a 170°C. A "deformação na ruptura" é igual à "taxa de deformação de Hencky" multiplicado pelo "tempo para romper".

Tabela 5: Reologia extensional a 170°C

Controle de estoque de abastecimento	Taxa de deformação de Hencky a 20 s^{-1}	Taxa de deformação de Hencky a 10 s^{-1}	Taxa de deformação de Hencky a 1 s^{-1}
Viscosidade (Pa-s)	81090	12430	306000
Tempo p/ romper (s)	0,13	0,31	2,71
Deformação na ruptura	2,6	3,1	2,71

Tabela 6: Reologia extensional a 170°C

IE-1 0% de O ₂	Taxa de deformação de Hencky a 20 s^{-1}	Taxa de deformação de Hencky a 10 s^{-1}	Taxa de deformação de Hencky a 1 s^{-1}
Viscosidade (Pa-s)	76730	85470	304100
Tempo p/ romper (s)	0,13	0,27	3,07
Deformação na ruptura	2,6	2,7	3,07

Tabela 7: Reologia extensional a 170°C

IE-2 5% de O ₂	Taxa de deformação de Hencky a 20 s^{-1}	Taxa de deformação de Hencky a 10 s^{-1}	Taxa de deformação de Hencky a 1 s^{-1}
Viscosidade (Pa-s)	44930	57230	29450
Tempo p/ romper (s)	0,09	0,17	2,51
Deformação na ruptura	1,8	1,7	2,51

Tabela 8: Reologia extensional a 170°C

IE-3 10% de O ₂	Taxa de deformação de Hencky a 20 s ⁻¹	Taxa de deformação de Hencky a 10 s ⁻¹	Taxa de deformação de Hencky a 1 s ⁻¹
Viscosidade (Pa-s)	80930	117800	326100
Tempo p/ romper (s)	0,14	0,3	2,49
Deformação na ruptura	2,8	3	2,49

Tabela 9: Reologia extensional a 170°C

IE-4 15% de O ₂	Taxa de deformação de Hencky a 20 s ⁻¹	Taxa de deformação de Hencky a 10 s ⁻¹	Taxa de deformação de Hencky a 1 s ⁻¹
Viscosidade (Pa-s)	50630	63890	223900
Tempo p/ romper (s)	0,09	0,17	2,25
Deformação na ruptura	1,8	1,7	2,25

Tabela 10: Reologia extensional a 170°C

IE-5 21% de O ₂	Taxa de deformação de Hencky a 20 s ⁻¹	Taxa de deformação de Hencky a 10 s ⁻¹	Taxa de deformação de Hencky a 1 s ⁻¹
Viscosidade (Pa-s)	83690	70350	353100
Tempo p/ romper (s)	0,14	0,2	2,97
Deformação na ruptura	2,8	2	2,97

Tabela 11: Reologia extensional a 170°C

SOLVAY FORTIFLEX GA 50-100	Taxa de deformação de Hencky a 20 s ⁻¹	Taxa de deformação de Hencky a 10 s ⁻¹	Taxa de deformação de Hencky a 1 s ⁻¹
Viscosidade (Pa-s)	29700	76730	225800
Tempo p/ romper (s)	0,07	0,2	1,89
Deformação na ruptura	1,4	2	1,89

Tabela 12: Reologia extensional a 170°C

MARLEX HXM 50-100	Taxa de deformação de Hencky a 20 s^{-1}	Taxa de deformação de Hencky a 10 s^{-1}	Taxa de deformação de Hencky a 1 s^{-1}
Viscosidade (Pa-s)	29050	38570	87630
Tempo p/ romper (s)	0,08	0,16	1,03
Deformação na ruptura	1,6	1,6	1,03

Tabela 13: Reologia extensional a 170°C

DGDA-5110	Taxa de deformação de Hencky a 20 s^{-1}	Taxa de deformação de Hencky a 10 s^{-1}	Taxa de deformação de Hencky a 1 s^{-1}
Viscosidade (Pa-s)	50700	58660	137100
Tempo p/ romper (s)	0,1	0,17	1,35
Deformação na ruptura	2	1,7	1,35

[121] Os exemplos inventivos mostram claramente que quando o nível de oxigênio aumenta, o efeito de acoplamento é mais pronunciado. Quando o nível de oxigênio aumenta, a viscosidade em baixa taxa de cisalhamento aumenta, a razão da viscosidade em baixa taxa de cisalhamento a 10^{-4} s^{-1} para viscosidade em baixa taxa de cisalhamento a 100 s^{-1} aumenta, e os gráficos de resistência à fusão de Rheotens mostram um aumento na força medida em cN (vide Figuras 2 e 5). Mas a deformação de Hencky (s^{-1}), que é uma medida relacionada com os fluxos extensionais, indica apenas ligeiras mudanças. De fato, o exemplo IE-5 (21 por cento de O_2) mostra pequena ou nenhuma mudança da resina não modificada. Conseqüentemente, os exemplos inventivos mostram melhoramentos nos fluxos de cisalhamento ou resistência à flexão e dobradura, embora mantendo o excelente fluxo extensional da resina de partida,

que é a mesma resina de partida que a da amostra comercial DGDA 5110. Para uma operação de termoformação típica, a tração (deformação de engenharia) é de 200 por cento a 400 por cento. De acordo com a correspondência entre as deformações de Hencky e de engenharia mostrada abaixo na tabela 14, materiais com deformações em ruptura acima de 1,7 a 1,8 (447 por cento a 500 por cento) devem ter bom desempenho, especialmente se eles atingirem esta deformação na ruptura na taxa de deformação máxima.

Tabela 14

Deformação de Hencky	0	0,5	1	1,4	1,7	1,8	2	2,5	3	3,5
Deformação de engenharia	0%	65%	172%	306%	447%	505%	639%	1118%	1909%	3212%

[122] Adicionalmente, as amostras têm fluxo de cisalhamento e fluxos extensionais melhorados comparadas às duas amostras comerciais adquiridas no mercado local. Assim, estes exemplos mostram claramente o objetivo desta invenção de melhorar combinações fluxo extensional e de cisalhamento. Esta nova e inesperada combinação é melhor, também, em relação às resinas comerciais colhidas no mercado.

[123] Experimentos de termoformação encarregaram-se de verificar estas descobertas numa aplicação de uso final.

Resultados de avaliação de termoformação:

[124] Amostras de folhas preparadas com DGDA 5110, MARLEX HXM 50-100 e resina modificada por oxigênio IE-5 (modificada por oxigênio a 21 por cento de oxigênio) foram, cada uma delas, extrudadas em folhas com as seguintes dimensões: 610 mm (24 polegadas) de largura, 914 mm (36 polegadas) de comprimento, e 3,05 mm (0,120 polegada) de espessura. As folhas foram preparadas numa linha de extrusão de folha

convencional usando uma extrusora de 63,5 mm (2,5 polegadas) de diâmetro com uma razão de comprimento para diâmetro de 30:1, e hélice de estilo onda dupla de 2 estágios para plasitificar a resina. Usou-se uma matriz de extrusão de 660 mm (26 polegadas) de largura para formar o extrudado numa folha fundida, e usaram-se 3 cadeiras de laminação horizontais para dimensionar e resfriar a folha. Subseqüentemente, as amostras de folha foram termoformadas numa máquina de termoformação de lançadeira ZMD International modelo V223.

[125] Cada folha foi colocada na estrutura fixadora da máquina de termoformação ZMD, e fixada rigidamente em todos os quatro lados. A seguir, a folha fixada foi aquecida por aquecedores de radiação infravermelha de quartzo. Aquece-se a folha por um período de 150 segundos por absorção de radiação infravermelha de aquecedores no formo da máquina de termoformação. Mediu-se a temperatura de superfície de folha no final dos 150 segundos e registradas na Tabela 15 abaixo. Quando a temperatura da folha aumentou, a folha começou a flexionar abaixo da estrutura fixadora. A distância da flexão de folha da estrutura fixadora foi medida usando um instrumento de varredura eletrônica de perfilagem infravermelha (cortina de luz) que foi posicionada para detectar flexão de folha na metade do forno. Registrou-se o valor de flexão de folha no final do ciclo de aquecimento (150 segundos), e antes da estrutura fixadora ter sido ajustada no forno, e na estação de formação. Mediu-se a temperatura de superfície de folha no lado inferior da folha no final do ciclo de aquecimento usando um pirômetro infravermelho.

[126] Mostram-se os resultados de flexão ou dobradura das folhas aquecidas para 150 segundos no forno na Tabela 15 abaixo e na Figura 6. A amostra modificada por oxigênio tem menor flexão que as outras amostras, portanto é menor a distância da superfície inferior de folha aos aquecedores inferiores de forno, e a temperatura de superfície é aproximadamente a mesma ou dentro dos limites do erro da mensuração de teste na amostra exibindo a menor flexão. O resultado desejado não é maior que flexão de 50,8 mm (2,0 polegadas), mais preferivelmente flexão menor que 45,7 mm (1,8 polegadas), e ainda mais preferivelmente flexão menor que 43,2 mm (1,7 polegadas), e muitíssimo preferivelmente flexão menor ou igual a 38,1 mm (1,5 polegadas).

Tabela 15: Resultados de flexão de folha

	DGDA 5110	MARLEX HXM 50-100	IE-5 modificada por O ₂ (21% de O ₂)
Flexão média medida (cm)	6,4	5,1	3,8
Temperatura média medida de superfície de folha (°C)	175	172	169

REVINDICAÇÕES

1. Processo para confeccionar uma folha extrudada, caracterizado pelo fato de compreender: (a) transportar uma resina de HDPE através de uma extrusora, sendo que a extrusora compreende uma zona de alimentação, uma primeira zona de fusão a jusante da zona de alimentação, uma segunda zona de fusão a jusante da primeira zona de fusão, e uma terceira zona de fusão a jusante da segunda zona de fusão; (b) contatar a resina com um meio gasoso compreendendo oxigênio na segunda zona de fusão, em condições suficientes para promover pelo menos alguma ramificação de cadeia produzindo assim um HDPE adaptado; (c) adicionar antioxidantes ao HDPE adaptado na terceira zona de fusão; (d) passar a resina resultante da etapa (c) através de uma matriz para formar uma folha tendo uma espessura na faixa de 0,25 mm a 25 mm.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o oxigênio na segunda zona de fusão estar presente numa quantidade de 1 por cento a 21 por cento do meio gasoso.
3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a temperatura na segunda zona de fusão estar na faixa de 150°C a 280°C.
4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a resina ser primeiro formada em pelotas e depois refundida a fim de formar a folha.
5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o antioxidante ser um antioxidante primário, e o processo compreender ainda adicionar um antioxidante secundário ao HDPE adaptado num ponto a jusante da segunda

zona de fusão.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a resina de HDPE usada na etapa (a) ter sido polimerizada usando um catalisador compreendendo cromo.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a folha ser distinguida por ter uma flexão após aquecimento, via absorção de infravermelho por um período de 150 segundo, de menos que 50,8 mm (2,0 polegadas), medida por uma cortina de luz quando a folha tem as dimensões de 610 mm (24 polegadas) por 914 mm (36 polegadas) por 3,05 mm (0,120 polegada) de espessura.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a resina de HDPE usada na etapa (a) ter uma densidade na faixa de 0,940 g/cm³ a 0,955 g/cm³.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a resina de HDPE usada na etapa (a) ter um índice de fusão, determinado por I₂₁, de 5 g/10 min a 20 g/10 min.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a resina de HDPE usada na etapa (a) ter I₂₁/I₂ na faixa de 75 a 200.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a resina de HDPE usada na etapa (a) ser um copolímero compreendendo etileno e uma alfa-olefina tendo de 3 a 12 átomos de carbono.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o antioxidante ser um antioxidante fenólico, e ser adicionado numa quantidade de 100 ppm a 1500 ppm.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o antioxidante secundário ser um antioxidante de

fosfito, e ser adicionado numa quantidade de 100 ppm a 1500 ppm.

14. Folha de polietileno, caracterizada pelo fato de ter as seguintes características: (I) viscosidade maior em taxa de cisalhamento de 10^{-4} s^{-1} ; (II) razão maior de viscosidade maior em taxa de cisalhamento de 10^{-4} s^{-1} para viscosidade em taxa de cisalhamento de 10^{+2} s^{-1} ; (III) resistência à fusão por Rheotens maior medida em cN; (IV) flexão menor em polegadas; (V) sem nenhuma mudança em viscosidade em extensão, quando cada uma for comparada com a do material de partida original.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a resina HDPE usada na etapa (a) ter sido polimerizada com um catalisador de CrO modificado por Ti num reator de fase gasosa, onde a temperatura de ativação do catalisador foi de 400°C a 1000°C.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado ainda pelo fato de a temperatura de polimerização ter sido de 95°C a 100°C.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de a temperatura de polimerização ter sido menor ou igual a 95°C.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de pelo menos um poli(glicol etilênico) ser adicionado ao HDPE adaptado na etapa (c).

19. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um componente que é formado a partir da folha extrudada, conforme definida na reivindicação 14, ou que foi produzida por um processo de acordo com reivindicação 1.

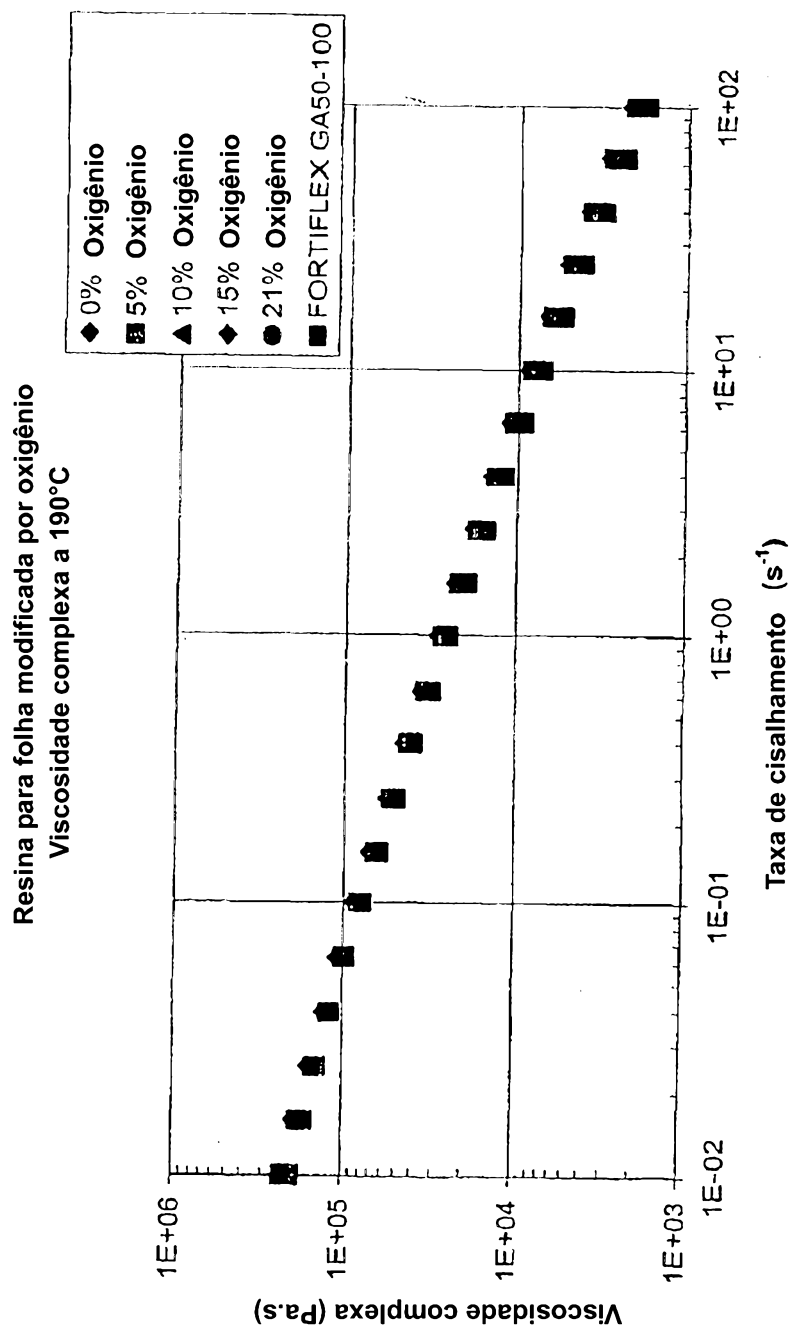


FIG.1

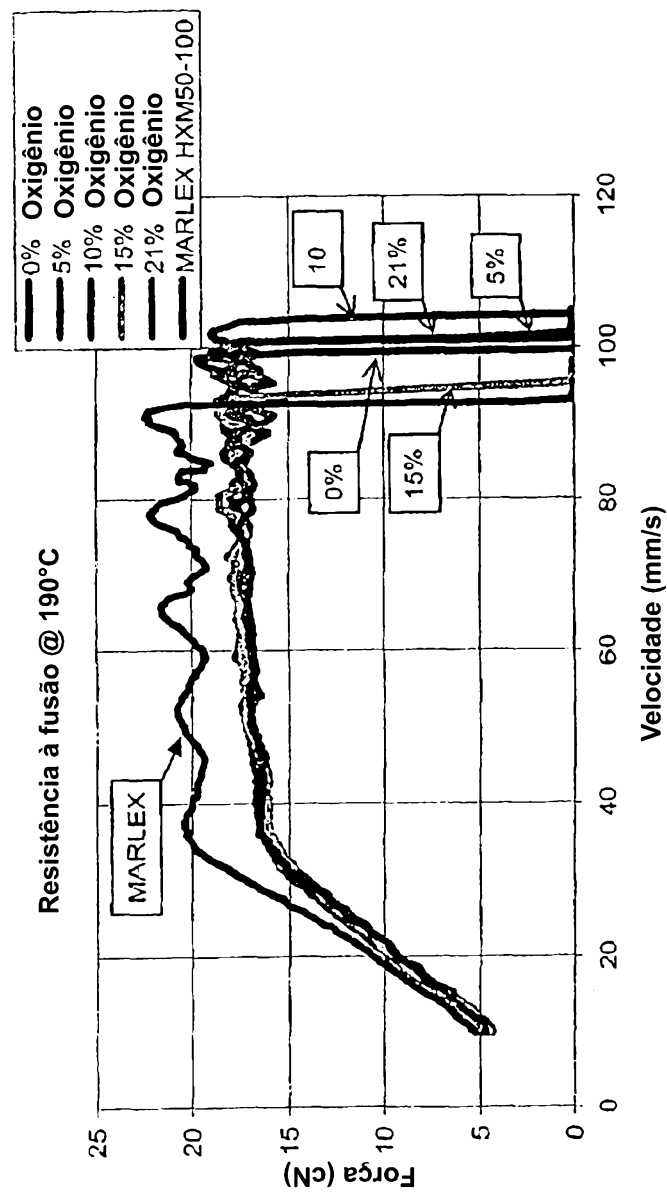


FIG.2

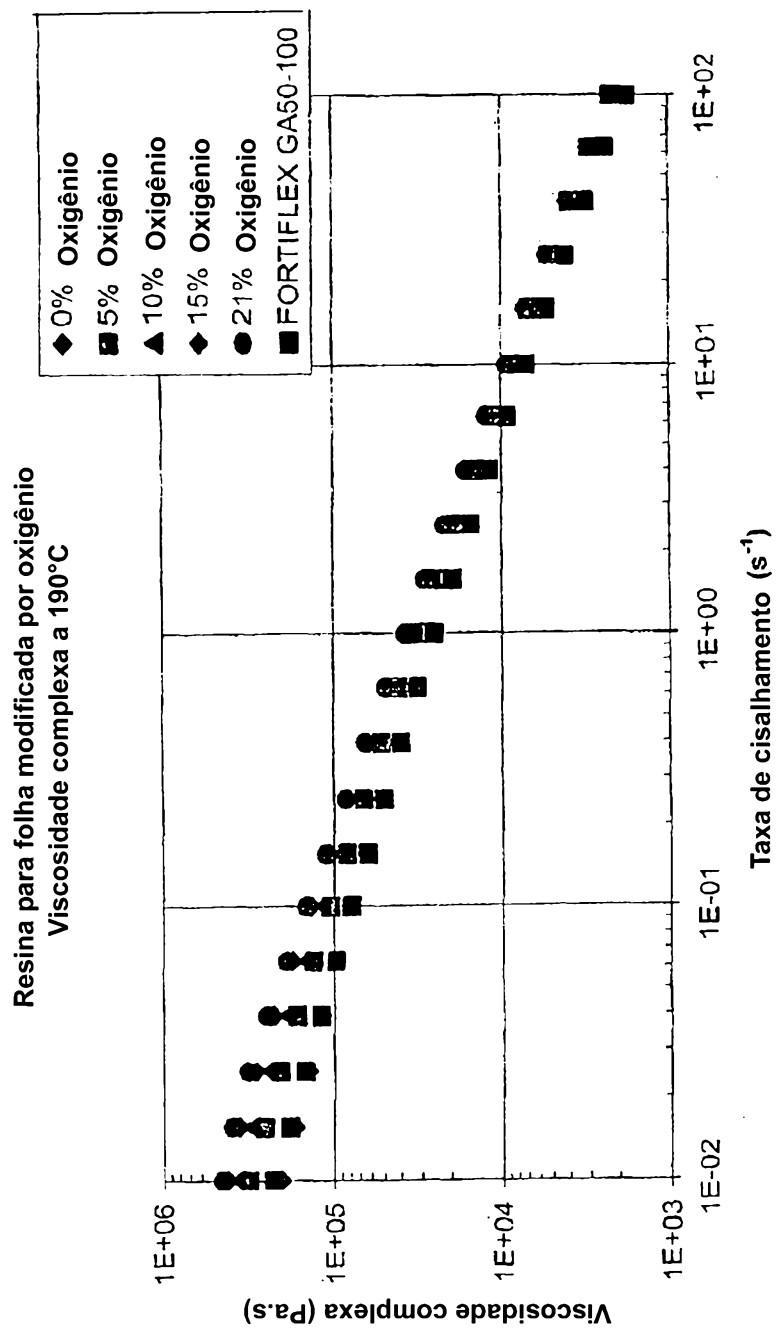


FIG.3

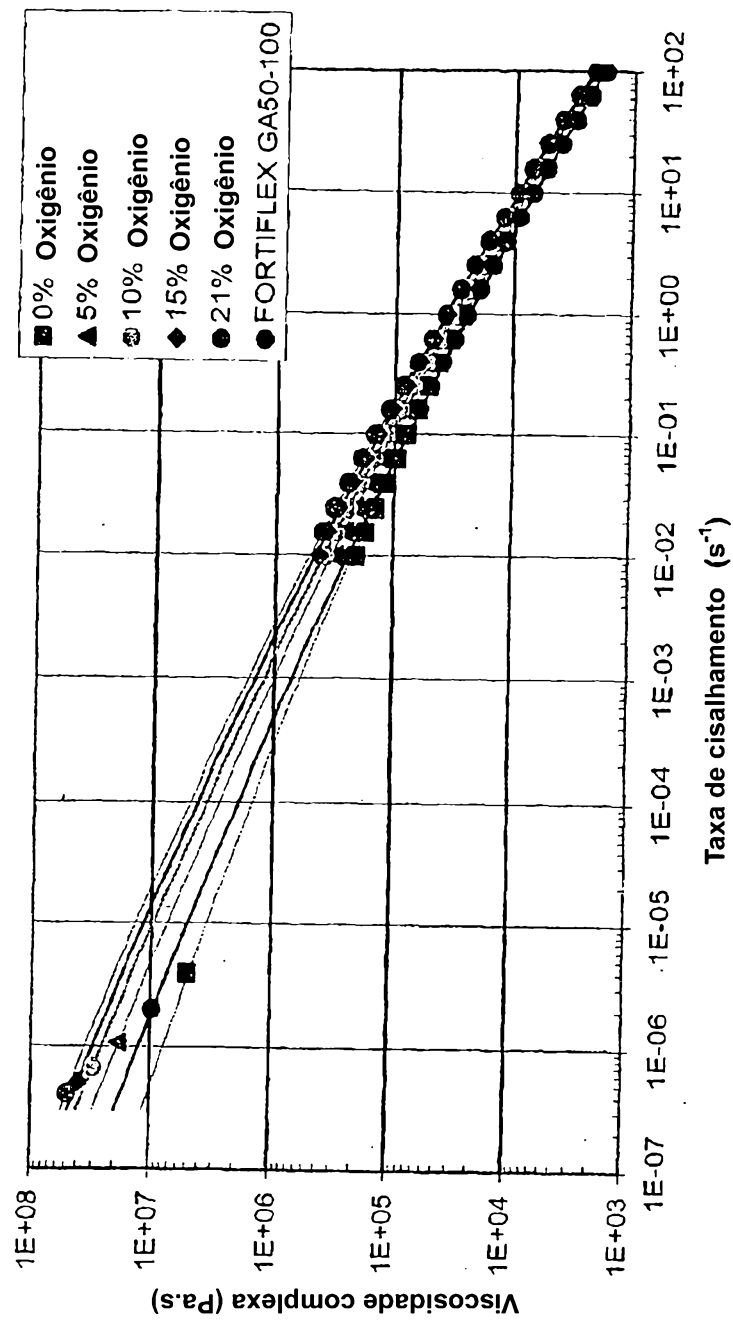


FIG.4

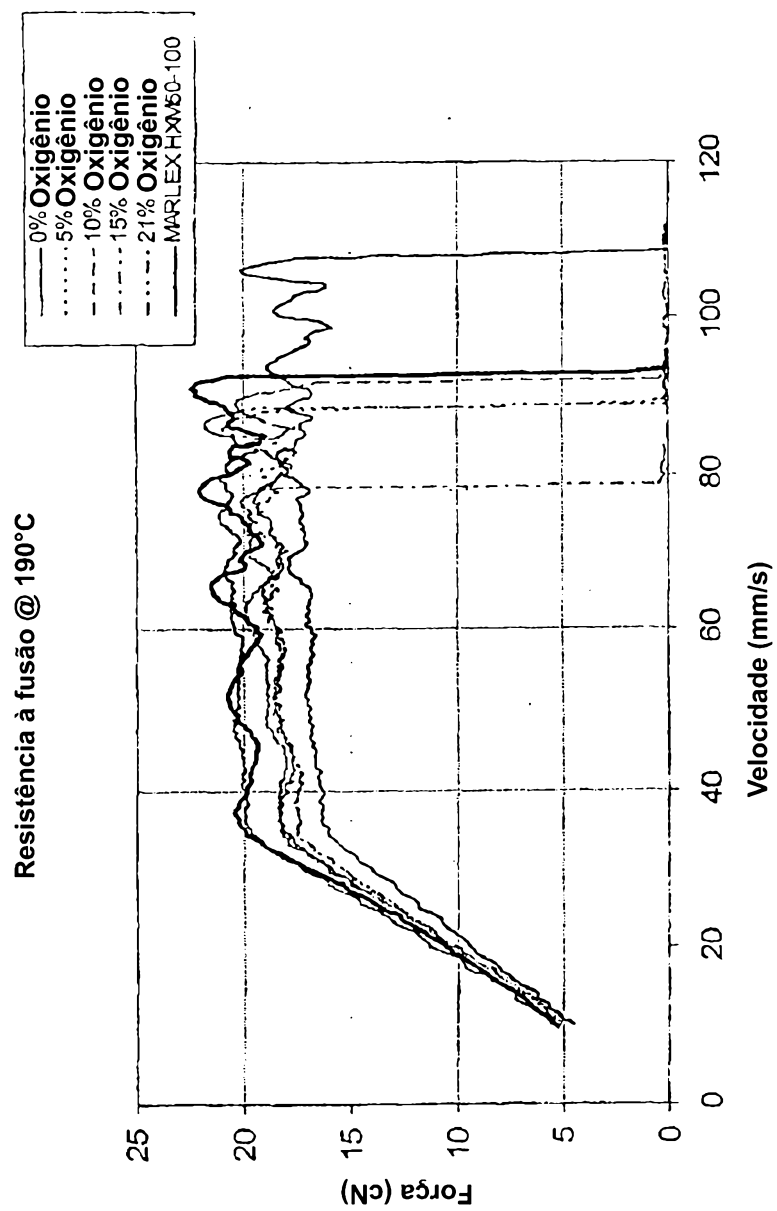


FIG.5

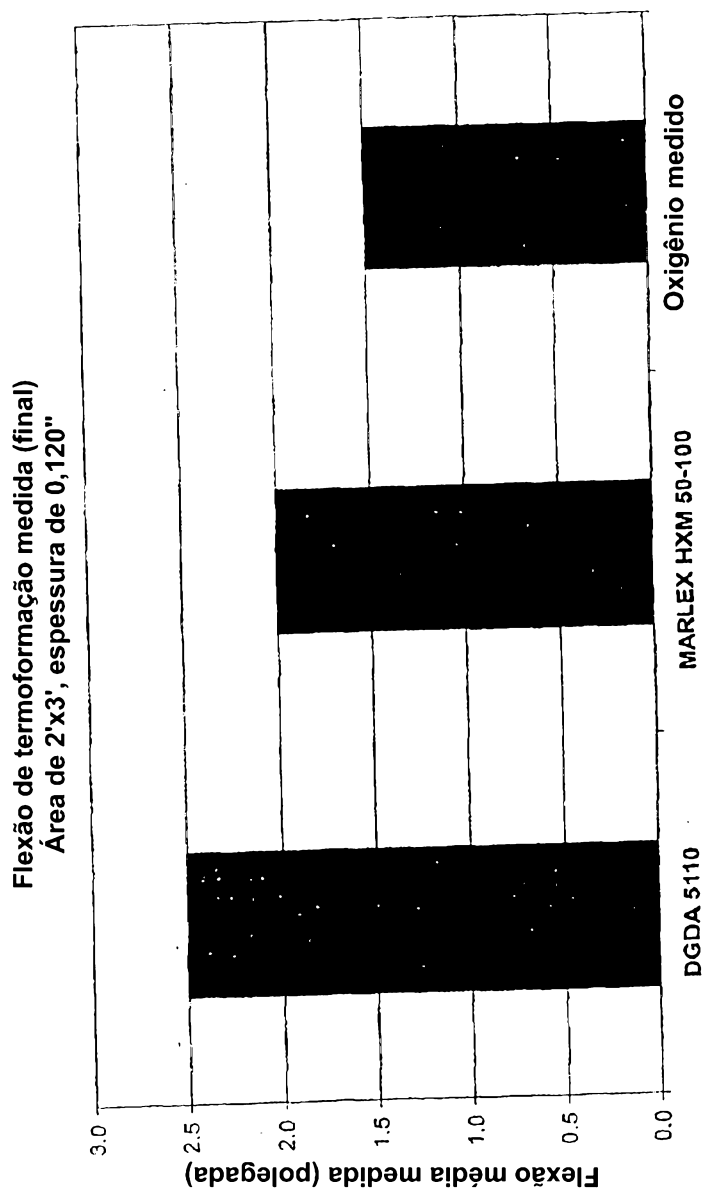


FIG.6