



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0711675-6 A2**

(22) Data de Depósito: 27/06/2007  
(43) Data da Publicação: 17/01/2012  
(RPI 2141)



(51) *Int.Cl.:*  
C08F 8/22

**(54) Título:** POLÍMERO BASEADO EM ETILENO CLORADO, COMPOSIÇÃO, ARTIGO, E PROCESSO PARA PREPARAR UM POLÍMERO BASEADO EM ETILENO CLORADO

**(30) Prioridade Unionista:** 28/06/2006 US 60/817,201

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

**(72) Inventor(es):** GREGORY E. JOHNSON, MAARTEN AARTS, MARK T. BERARD

**(74) Procurador(es):** Antonio Mauricio Pedras Arnaud

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2007072178 de 27/06/2007

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/002952 de 03/01/2008

**(57) Resumo:** POLÍMERO BASEADO EM ETILENO CLORADO, COMPOSIÇÃO, ARTIGO, E PROCESSO PARA PREPARAR UM POLÍMERO BASEADO EM ETILENO CLORADO. A invenção provê um polímero baseado em etileno clorado, processo para preparar o mesmo, e composições e artigos preparados com o mesmo. O polímero baseado em etileno clorado tem uma baixa cristalinidade residual, por exemplo, menor que 8 por cento, uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , relativamente alta, por exemplo maior ou igual a 25°C, um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , por exemplo, menor ou igual a 325.000 g/mol.

"POLÍMERO BASEADO EM ETILENO CLORADO, COMPOSIÇÃO, ARTIGO, E PROCESSO PARA PREPARAR UM POLÍMERO BASEADO EM ETILENO CLORADO".

A invenção refere-se a polímeros clorados baseados em etileno. Em particular, a invenção provê polímeros clorados baseados em etileno com bom manuseio a granel e boa processabilidade. Os polímeros clorados baseados em etileno podem ser usados em composições de poli(cloreto de vinila) para formar artigos com melhor resistência ao impacto e com baixos níveis de defeitos superficiais.

#### Histórico da invenção

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é amplamente usado tanto em sua forma rígida como em sua forma flexível em aplicações, tais como películas, painéis divisórios, painéis de janelas, folhas, tapumes, decoração, canos e tubulações. Entretanto, como o PVC rígido é um polímero termoplástico duro e quebradiço, freqüentemente ele é misturado com um modificador para formar uma composição que seja menos propensa a falha no impacto.

Usa-se polietileno clorado (CPE) como um componente modificador de impacto para composições de PVC rígido. Em alguns casos, é desejável que o CPE seja "manuseável a granel", significando que ele pode ser transportado a granel em caminhões e/ou armazenado em silos, com aglomeração mínima do CPE com o decorrer do tempo. Normalmente, o CPE não pode ser manuseado desta maneira, porque ele tende a formar blocos ou massas, tornando-o difícil de retirar o CPE do caminhão ou do silo, especialmente se ele tiver sido armazenado por qualquer período de tempo. A tendência de formação de blocos do CPE pode ser reduzida adicionando grandes quantidades de agentes antiaderentes, tal como carbonato de cálcio, mas isto acrescenta uma etapa extra de processo, o que aumenta os custos totais, e também introduz o próprio antiaderente, que pode não ser desejável nas formulações de PVC rígido. A adição de grandes quantidades de agentes antiaderentes também pode levar à separação indesejada

dos componentes individuais durante transporte e/ou condução do material. Outra abordagem é aumentar o peso molecular (e viscosidade) do CPE, mas isto leva a problemas durante a extrusão da formulação de PVC. Por exemplo, o uso de CPE de peso molecular excessivamente elevado em PVC pode resultar em pequenas manchas ou defeitos em perfis extrudados de janelas, o que torna um produto indesejável.

Polietilenos clorados convencionais contendo altos níveis de cristalinidade residual (por exemplo, maior que 10 por cento), tais como polímeros clorados em blocos convencionais, quando usados numa composição de PVC modificado tendem a ter resistência ao impacto reduzida. Polietilenos clorados aleatoriamente convencionais, e especialmente os de pesos moleculares menores ( $M_w < 150.000$  g/mol) tendem a ter um aumento de aglomeração das partículas poliméricas. Os polímeros de pesos moleculares menores também tendem a ter resistência ao impacto reduzida quando usados numa composição de PVC modificado.

A patente U.S. nº 5.446.064 (vide também a patente européia EP 0 618 260 B1) divulga uma composição de elastômero termoplástico, compreendendo o seguinte: (a) 100 parte em peso de um polietileno clorado cristalino, com um grau de cloração de 20 a 45 por cento, e um calor de fusão de cristal de 5 a 35 cal/g, medido por um método de DSC, e obtido clorando um polietileno tendo um peso molecular médio ponderal de 100.000 a 750.000; (b) de 1 a 100 partes em peso de uma poliolefina cristalina; e (c) de 5 a 200 partes em peso de um plastificante.

Um calor de fusão de cristal de 5 cal/g corresponde a uma cristalinidade de HDPE residual na faixa de 9-13 por cento (determinada por cálculos tais como descritos para a presente invenção), correspondendo de "20 por cento em peso de Cl" a "45 por cento em peso de Cl", baseado no peso do CPE.

A patente U.S. nº 4.767.823 (vide também EP 0 204 816 B1 e WO 86/03499) divulga resinas de polietileno halogenado

e resinas de polímero de etileno halogenado tendo uma tendência reduzida a "aderência". Preparam-se as resinas halogenadas a partir de materiais de partida de polietileno e de polímero de etileno, os quais têm um tamanho médio de partícula base ponderal de 120 a 600 microns, e uma distribuição de tamanho de partícula base ponderal, tal que mais que 60 por cento das partículas tenham um tamanho de partícula de 130 a 850 microns. As resinas halogenadas têm também um tamanho médio de partícula base ponderal de 200 a 900 microns. As resinas de polietileno halogenado têm um conteúdo de halogênio combinado quimicamente de 26 a 42 por cento em peso, enquanto que as resinas de polímero de etileno halogenado têm um conteúdo de halogênio combinado quimicamente de 15 a 28 por cento em peso. Preparam-se as resinas de polímero de etileno halogenado a partir de materiais de partida de polímero de etileno, os quais têm polimerizados nos mesmos, até 5 por cento em peso de monômero de 1-olefina copolimerizável com etileno. Nos exemplos experimentais, adiciona-se uma quantidade considerável de cloro em altas temperaturas, maiores ou iguais a 110°C, opostas às temperaturas de reação menores durante o início, favorecendo uma distribuição aleatória de cloro.

A patente U.S. n° 6.706.815 divulga composições de poli(cloreto de vinila) melhoradas tendo excelente resistência ao impacto. Em particular, a composição resistente ao impacto compreende o seguinte: (a) um polímero de cloreto de vinila; (b) pelo menos um copolímero de etileno/alfa-olefina, o dito copolímero tendo uma densidade de 0,858 a 0,91 g/cm<sup>3</sup> e tendo um índice de fusão de um valor I<sub>10</sub> de 0,1 a um valor I<sub>2</sub> de 10; e (c) pelo menos um polímero olefínico clorado aleatoriamente tendo um conteúdo de cloro de 20-40 por cento em peso, o estoque de abastecimento para o dito polímero olefínico clorado tendo um índice de fusão de um valor I<sub>10</sub> de 0,1 a um valor I<sub>2</sub> de 10. Opcionalmente, estas

composições de poli(cloreto de vinila) resistentes ao impacto podem ter níveis de carga inorgânica de 5 a 50 partes por cem, em relação ao polímero de poli(cloreto de vinila).

5 A patente U.S. n° 4.029.862 divulga produtos de cloração de polímero olefínico tendo propriedades de manuseio melhoradas, e que são preparados reagindo, num estado de leito fluidizado, determinados pós de polímeros olefínicos lineares de alta densidade aparente de fluxo  
10 livre com cloro gasoso. O pó de polímero olefínico usado caracteriza-se pelo fato de ter uma fluidez, medida como um ângulo de repouso na faixa de 24° a 28°, uma densidade aparente na faixa de 25 a 35 libra/pé<sup>3</sup>, e uma área de superfície na faixa de 2 a 4 m<sup>2</sup>/g. As partículas  
15 individuais do polímero olefínico caracterizam-se pelo fato de terem, predominantemente, tamanhos de partículas na faixa de 300 a 600 microns, e porosidade suficiente para prover um volume médio livre, dentro das partículas individuais, na faixa de 20 a 45 por cento em volume,  
20 baseado no volume total de partícula. Nos exemplos, a temperatura de cloração é mantida abaixo de 100°C para impedir a aglomeração de partículas poliméricas e impedir perda de porosidade de partícula, o que afeta a taxa de cloração. Em tais baixas temperaturas, os polímeros  
25 clorados resultantes têm cristalinidade residual relativamente elevada.

A patente U.S. n° 6.204.334 (vide também patente U.S. n° 6.313.229, patente U.S. n° 6.124.406, EP 1 084 158 B1, e WO 99/50136) divulga poliolefinas cloradas em blocos com  
30 elevadas cristalinidades para uso como compatibilizadores para resinas de PVC e/ou CPVC com elastômeros poliolefínicos. As poliolefinas cloradas em blocos facilitam a dispersão dos elastômeros, como uma fase dispersa, com tamanho apropriado para modificação para  
35 impacto do PVC e/ou CPVC. Divulgam-se poliolefinas cloradas em blocos como provendo as seguintes propriedades: melhor aderência entre o elastômero e o PVC

e/ou CPVC; melhores propriedades físicas, tal como resistência ao impacto medida por Izod a entalhe; e melhor teste de impacto de altura variável (VHIT), comparadas com as de poliolefinas cloradas aleatoriamente, usadas freqüentemente como auxiliares de processamento e como modificadores de impacto em PVC ou CPVC. As diferenças em propriedades atingidas com poliolefinas cloradas em blocos contra poliolefinas cloradas aleatoriamente são atribuídas aos blocos individuais da poliolefina em blocos sendo compatíveis (e/ou co-cristalizáveis) ou com o elastômero poliolefínico ou com o PVC/CPVC, resultando em melhor aderência entre fases.

A patente U.S. nº 6.277.915 divulga poliolefinas cloradas em blocos muito cristalinos para uso como melhorador de desempenho de copolímeros de elevado enxertio com borracha ou modificador de impacto de polietilenos clorados em resinas de PVC e/ou CPVC. Divulgam-se as poliolefinas cloradas em blocos (por exemplo, polietileno clorado em blocos) como provendo boa dispersão das partículas de modificador de impacto na matriz, e melhor aderência entre o modificador de impacto e a interface de PVC e/ou CPVC, provendo melhores propriedades físicas, tal como resistência ao impacto, medida por Izod em entalhe, que teriam as poliolefinas cloradas aleatoriamente, freqüentemente usadas como auxiliares de processamento ou como modificadores de impacto em PVC ou CPVC. As diferenças em propriedades atingidas com poliolefinas cloradas em blocos contra poliolefinas cloradas aleatoriamente são divulgadas como sendo atribuídas aos blocos individuais da poliolefina em blocos sendo compatíveis ou com o modificador de impacto ou com o PVC/CPVC, resultando em melhor aderência entre fases.

Divulgam-se poliolefinas cloradas em blocos adicionais na patente U.S. nº 6.780.907.

Permanece a necessidade de polímeros de etileno clorados

que possam ser usados em quantidades a granel, e que possam ser transportados e armazenados em quantidades a granel, sem formação de blocos ou massa significativa do polímero. Há ainda necessidade de polímeros clorados baseados em etileno que possam ser "manuseáveis a granel" sem a adição de grandes quantidades de um ou mais agentes antiaderentes. Há também necessidade de polímeros de etileno clorados que tenham boa processabilidade e dispersão em formulações de PVC rígido, que resultem em poucos ou quaisquer defeitos superficiais, e que provejam boa resistência ao impacto no produto fabricado final. Estas e outras necessidades foram satisfeitas pela seguinte invenção.

#### Sumário da invenção

A invenção provê um polímero baseado em etileno clorado compreendendo as seguintes propriedades: (a) uma porcentagem de cristalinidade menor que 8, medida por DSC, usando um calor de fusão de polietileno de 290 J/g, e (b) uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 28°C a 60°C, e sendo que se forma o polímero baseado em etileno clorado a partir de um polímero baseado em etileno que tenha um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor ou igual a 325.000 g/mol.

A invenção provê também um polímero baseado em etileno clorado compreendendo as seguintes propriedades: (a) uma porcentagem de cristalinidade menor que 8, medida por DSC, usando um calor de fusão de polietileno de 290 J/g, e (b) uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 25°C a 80°C, e sendo que se forma o polímero baseado em etileno clorado a partir de um polímero baseado em etileno que tenha um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor ou igual a 325.000 g/mol e maior que 150.000 g/mol.

A invenção provê um processo para preparar um polímero baseado em etileno clorado, o dito processo compreendendo: clorar um polímero baseado em etileno numa mistura reagente de pasta semifluida aquosa, e sendo que primeiro a temperatura da mistura reagente é aumentada de

uma temperatura menor  $T_1$  para uma temperatura maior  $T_2$ , e, subseqüentemente, a temperatura da mistura reagente é aumentada para uma temperatura  $T_3$ , na qual  $T_3 \geq T_2$ , e mantida na temperatura  $T_3$  por um tempo,  $t$ ; e 60 por cento em peso ou mais da quantidade total de cloro adicionada à  
5 mistura reagente é adicionada durante o período quando a temperatura da mistura reagente é aumentada de  $T_1$  para  $T_2$ , e 40 por cento em peso ou menos da quantidade total de cloro adicionada à mistura reagente é adicionada  
10 durante o tempo  $t$ ; e a temperatura  $T_1$  é de  $50^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$ , e a temperatura  $T_2$  é de  $100^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$ , e  $T_3$  é maior que  $110^\circ\text{C}$ ; e o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor que  $350.000 \text{ g/mol}$ .

A invenção provê ainda um processo para preparar um  
15 polímero baseado em etileno clorado, o dito processo compreendendo: clorar um polímero baseado em etileno numa mistura reagente de pasta semifluida aquosa, e sendo que primeiro a temperatura da mistura reagente é aumentada de uma temperatura menor  $T_1$  para uma temperatura maior  $T_2$ ,  
20 e, subseqüentemente, a temperatura da mistura reagente é aumentada para uma temperatura  $T_3$ , na qual  $T_3 \geq T_2$ ; e 60 por cento em peso ou mais da quantidade total de cloro adicionada à mistura reagente é adicionada durante o período quando a temperatura da mistura reagente é  
25 aumentada de  $T_1$  para  $T_2$ , e a temperatura  $T_1$  é de  $90^\circ\text{C}$  a  $110^\circ\text{C}$ , e a temperatura  $T_2$  é de  $T_1$  a  $135^\circ\text{C}$ , e  $T_3$  é maior que  $110^\circ\text{C}$  e menor que a temperatura de fusão ( $T_m$ ) do polímero baseado em etileno; e o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor  
30 que  $350.000 \text{ g/mol}$  e maior que  $150.000 \text{ g/mol}$ .

Provêm-se também artigos compreendendo pelo menos um componente formado proveniente de um polímero baseado em etileno clorado inventivo, ou de uma composição compreendendo o mesmo.

### 35 Descrição detalhada da invenção

Os requerentes descobriram que uma adição de cloro controlada num polímero baseado em etileno produz um CPE

de módulo relativamente elevado, com cristalinidade residual suficiente para diminuir a tendência de formação de blocos do CPE, tal que o CPE é manuseável a granel. Além disso, a incorporação controlada de cloro num polímero baseado em etileno de peso molecular médio provê um material de viscosidade apropriada, o qual, quando formulado em PVC, resulta numa peça composta de PVC acabada, com menos defeitos superficiais.

Alguns polietilenos clorados aleatoriamente obteníveis comercialmente têm baixas temperaturas de cristalização que impedem a maneabilidade a granel, enquanto que outros têm um peso molecular tão elevado, que impede a processabilidade, por exemplo, quando em composições para a extrusão de perfis com mínimos defeitos superficiais. Há muito se usa CPE de peso molecular médio com antiaderente extra para clientes que querem maneabilidade a granel. Desenvolveram-se graus elevados de peso molecular de CPE para maneabilidade a granel, mas descobriu-se terem processabilidade de PVC insatisfatória, resultando em defeitos superficiais, tais como manchas observadas na superfície do produto. Assim, o uso de um polímero baseado em etileno de peso molecular médio num processo controlado para incorporar o cloro na cadeia principal de tal polímero, permite um melhoramento inesperado tanto na maneabilidade a granel do polímero clorado resultante, como na processabilidade de formulações de polímero de cloreto de vinila, contendo tal polímero clorado. O peso molecular do polímero deve ser ainda suficientemente elevado para prover resistência à fusão para as peças moldadas bem como resistência ao impacto. O CPE inventivo é particularmente apropriado para formulações de PVC rígido, usadas para formar perfis de janelas.

A invenção provê um polímero baseado em etileno clorado com baixa tendência de aderência. Como discutido acima, quando um polímero baseado em etileno de peso molecular médio é clorado de maneira controlada, tal como aqui

discutido, produz-se um polímero baseado em etileno clorado de peso molecular médio que é "manuseável a granel", e pode ser usado em formulações de PVC com boa processabilidade, e defeitos reduzidos. Estas  
5 propriedades excelentes resultam predominantemente da seleção correta de peso molecular do polímero baseado em etileno e pela incorporação controlada de cloro no polímero durante a reação de adição de cloro. A cloração controlada deixa uma cristalinidade, que funde entre 25°C  
10 e 100°C, e preferivelmente entre 28°C e 80°C, e mais preferivelmente entre 30°C e 60°C. Esta cristalinidade residual faz o polímero resistir à deformação partícula-a-partícula e fluir a frio, sem prejudicar outras propriedades de borracha, tal como resistência ao  
15 impacto. Tal processo produz polímero de polietileno clorado com tensão interna resistente à tração relativamente elevada a 100 por cento de alongação (módulo de 100 por cento) e temperatura de cristalização suficientemente elevada ( $T_c$ , medida por DSC).

#### 20 Idéia geral

Como discutido acima, a invenção provê um polímero baseado em etileno clorado compreendendo as seguintes propriedades: (a) uma porcentagem de cristalinidade menor que 8, medida por DSC, usando um calor de fusão de  
25 polietileno de 290 J/g, e (b) uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 28°C a 60°C, e sendo que se forma o polímero baseado em etileno clorado a partir de um polímero baseado em etileno que tenha um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor ou igual a 325.000 g/mol.

30 Numa incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal menor ou igual a 300.000 g/mol.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal maior que 150.000 g/mol.

35 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal maior ou igual a 175.000 g/mol.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor que 325.000 g/mol e maior que 175.000 g/mol.

5 Numa incorporação preferida, o polímero baseado em etileno é um HDPE.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem uma porcentagem de cristalinidade menor que 5, ou menor que 2.

10 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 28°C a 50°C.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 28°C a 40°C.

15 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 30°C a 60°C.

20 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem uma temperatura de cristalização maior que 28°C, preferivelmente maior que 30°C.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem uma temperatura de cristalização menor que 50°C, ou menor que 40°C.

25 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado contém de 20 a 50 por cento em peso de cloro baseado no peso total do polímero, e preferivelmente de 20 a 45 ou de 25 a 45 por cento em peso de cloro baseado no peso total do polímero.

30 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem um valor de "módulo de 100 por cento" maior que 1,05 N/mm<sup>2</sup>, preferivelmente maior que 1,15 N/mm<sup>2</sup>, mais preferivelmente maior que 1,25 N/mm<sup>2</sup>, e ainda mais preferivelmente maior que 1,35 N/mm<sup>2</sup>, e uma temperatura de cristalização maior que 28°C.

35 Noutra incorporação, uma composição compreendendo um polímero baseado em etileno clorado inventivo tem uma força de bloqueio de 20 psi ou menos, e preferivelmente

de 15 psi ou menos.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem uma força de bloqueio de 20 psi ou menos, e preferivelmente de 15 psi ou menos.

5 A invenção provê também um polímero baseado em etileno clorado compreendendo as seguintes propriedades: (a) uma porcentagem de cristalinidade menor que 8, medida por DSC, usando um calor de fusão de polietileno de 290 J/g, e (b) uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 25°C a  
10 80°C, e sendo que se forma o polímero de etileno clorado a partir de um polímero baseado em etileno que tenha um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor ou igual a 325.000 g/mol e maior que 150.000 g/mol.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um  
15 peso molecular médio ponderal menor ou igual a 300.000 g/mol.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal maior que 175.000 g/mol.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um  
20 peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor que 325.000 g/mol e maior que 175.000 g/mol.

Numa incorporação preferida, o polímero baseado em etileno é um HDPE.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno  
25 clorado tem uma porcentagem de cristalinidade menor que 5, ou menor que 2.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 25°C a 60°C.

30 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 25°C a 50°C.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 25°C  
35 a 40°C.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem um valor de "módulo de 100 por cento" maior

que 1,05 N/mm<sup>2</sup>, preferivelmente maior que 1,15 N/mm<sup>2</sup>, mais preferivelmente maior que 1,25 N/mm<sup>2</sup>, e ainda mais preferivelmente maior que 1,35 N/mm<sup>2</sup>.

5 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem um valor de "módulo de 100 por cento" maior que 1,05 N/mm<sup>2</sup>, preferivelmente maior que 1,15 N/mm<sup>2</sup>, mais preferivelmente maior que 1,25 N/mm<sup>2</sup>, e ainda mais preferivelmente maior que 1,35 N/mm<sup>2</sup> e uma temperatura de cristalização maior que 28°C.

10 Noutra incorporação, uma composição compreendendo um polímero baseado em etileno clorado inventivo tem uma força de bloqueio de 20 psi ou menos, e preferivelmente de 15 psi ou menos.

15 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem uma temperatura de cristalização maior que 25°C, preferivelmente maior que 28°C, e mais preferivelmente maior que 30°C.

20 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem uma temperatura de cristalização menor que 70°C, ou menor que 60°C, ou menor que 50°C.

25 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado contém de 20 a 50 por cento em peso de cloro baseado no peso total do polímero, e preferivelmente de 20 a 45 ou de 25 a 45 por cento em peso de cloro baseado no peso total do polímero.

30 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem um valor de "módulo de 100 por cento" maior que 1,05 N/mm<sup>2</sup>, preferivelmente maior que 1,15 N/mm<sup>2</sup>, mais preferivelmente maior que 1,25 N/mm<sup>2</sup>, e ainda mais preferivelmente maior que 1,35 N/mm<sup>2</sup>.

35 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado tem um valor de "módulo de 100 por cento" maior que 1,05 N/mm<sup>2</sup>, preferivelmente maior que 1,15 N/mm<sup>2</sup>, mais preferivelmente maior que 1,25 N/mm<sup>2</sup>, e ainda mais preferivelmente maior que 1,35 N/mm<sup>2</sup>, e uma temperatura de cristalização maior que 28°C.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno

clorado tem uma força de bloqueio de 20 psi ou menos, e preferivelmente de 15 psi ou menos.

Noutra incorporação, uma composição compreendendo um polímero baseado em etileno clorado inventivo tem uma  
5 força de bloqueio de 20 psi ou menos, e preferivelmente de 15 psi ou menos.

A invenção provê ainda uma composição compreendendo um polímero baseado em etileno clorado inventivo aqui descrito.

10 Noutra incorporação, a composição compreende ainda um interpolímero de etileno/alfa-olefina.

Noutra incorporação, a composição compreende ainda um polímero acrílico.

15 Noutra incorporação, a composição compreende ainda um polímero de cloreto de vinila.

Noutra incorporação, a composição compreende ainda um interpolímero de etileno/alfa-olefina e um polímero de cloreto de vinila.

20 Noutra incorporação, a composição compreende ainda um polímero acrílico e um polímero de cloreto de vinila.

Noutra incorporação, a composição compreende ainda um ou mais antiaderentes adicionais. Os antiaderentes incluem mas não se limitam a, talco, estearato de cálcio, e carbonato de cálcio.

25 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno clorado contém até 6 por cento em peso de um ou mais antiaderentes adicionais. Os antiaderentes incluem mas não se limitam a, talco, estearato de cálcio, e carbonato de cálcio.

30 A invenção provê também um artigo compreendendo pelo menos um componente formado de um polímero de etileno clorado inventivo aqui descrito.

A invenção provê também um artigo compreendendo pelo menos um componente formado de uma composição inventiva  
35 aqui descrita.

Noutra incorporação da invenção, o artigo, ou componente, é formado por um processo de extrusão. Numa incorporação

adicional, o artigo é um perfil de extrusão. Já noutra incorporação adicional, o perfil de extrusão tem dez ou menos, e preferivelmente cinco ou menos defeitos superficiais por seis metros de perfil.

5 Noutra incorporação, o artigo, ou componente, é formado por um processo de moldagem por injeção, um processo de moldagem por compressão, ou um processo de termoformação. Noutra incorporação, o artigo é selecionado do grupo consistindo de paredes laterais, canos, tubulação, perfis  
10 de janelas, cercas, ornatos e conduítes elétricos.

A invenção provê também um processo para preparar um polímero baseado em etileno clorado compreendendo: clorar um polímero baseado em etileno numa mistura reagente de pasta semifluida aquosa, e no qual, primeiro, a  
15 temperatura da mistura de reação aumenta de uma temperatura menor  $T_1$  para uma temperatura maior  $T_2$ , e subseqüentemente a temperatura da mistura reagente aumenta para uma temperatura  $T_3$ , sendo que  $T_3 \geq T_2$ , e mantém-se em temperatura  $T_3$  por um intervalo de tempo  $t$ ;  
20 e sendo que 60 por cento em peso ou mais, preferivelmente 70 por cento em peso ou mais da quantidade total de cloro adicionada na mistura reagente, é adicionada durante o período quando a temperatura da mistura reagente aumenta de  $T_1$  para  $T_2$ , e sendo que 40 por cento em peso ou menos,  
25 preferivelmente 30 por cento em peso ou menos da quantidade total de cloro adicionada na mistura reagente, é adicionada durante o intervalo de tempo  $t$ ; e sendo que a temperatura  $T_1$  é de 50°C a 100°C, e a temperatura  $T_2$  é de 100°C a 120°C, e  $T_3$  é maior que 110°C; e sendo que o  
30 polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor que 350.000 g/mol.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor que 340.000 g/mol.

35 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor que 325.000 g/mol.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal menor ou igual a 300.000 g/mol.

5 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal maior que 150.000 g/mol.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal maior ou igual a 175.000 g/mol.

10 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor que 325.000 g/mol e maior que 175.000 g/mol.

Numa incorporação preferida, o polímero baseado em etileno é um HDPE.

15 Noutra incorporação, de 60 a 80 por cento em peso da quantidade total de cloro adicionada na mistura reagente, é adicionada durante o período quando a temperatura da mistura reagente aumenta de  $T_1$  para  $T_2$ , e sendo que de 20 a 40 por cento em peso da quantidade total de cloro adicionada na mistura reagente, é adicionada durante o  
20 intervalo de tempo  $t$ .

A  $T_m$  (polímero-base) é a temperatura de fusão máxima do polímero baseado em etileno, determinada por DSC, aqui descrita.

25 Numa incorporação adicional, o intervalo de tempo,  $t$ , é um tempo suficiente para o cloro reagir, por exemplo, determinado pela taxa de alimentação de cloro (reação instantânea) ou pela adição total de cloro (balanço de massa). Noutra incorporação,  $t$  é pelo menos 5 minutos.

30 Noutra incorporação, de 70 a 80 por cento em peso da quantidade total de cloro adicionada na mistura reagente, é adicionada durante o período quando a temperatura da mistura reagente aumenta de  $T_1$  para  $T_2$ , e sendo que de 20 a 30 por cento em peso da quantidade total de cloro adicionada na mistura reagente, é adicionada durante o  
35 intervalo de tempo  $t$ .

Numa incorporação adicional, o intervalo de tempo,  $t$ , é um tempo suficiente para o cloro reagir, por exemplo,

determinado pela taxa de alimentação de cloro (reação instantânea) ou pela adição total de cloro (balanço de massa). Noutra incorporação,  $t$  é pelo menos 5 minutos.

A invenção provê também um processo para preparar um  
5 polímero baseado em etileno clorado compreendendo: clorar um polímero baseado em etileno numa mistura reagente de pasta semifluida aquosa, e no qual, primeiro, a temperatura da mistura de reação aumenta de uma temperatura menor  $T_1$  para uma temperatura maior  $T_2$ , e  
10 subseqüentemente, a temperatura da mistura reagente aumenta para uma temperatura  $T_3$ , sendo que  $T_3 \geq T_2$ ; e sendo que 60 por cento em peso ou mais, preferivelmente 70 por cento em peso ou mais da quantidade total de cloro adicionada na mistura reagente, é adicionada durante o  
15 período quando a temperatura da mistura reagente aumenta de  $T_1$  para  $T_2$ , e sendo que a temperatura  $T_1$  é de 90°C a 110°C, e a temperatura  $T_2$  é de  $T_1$  a 135°C, e  $T_3$  é maior que 110°C e menos que a temperatura de fusão ( $T_m$ ) do polímero baseado em etileno; e sendo que o polímero  
20 baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor que 350.000 g/mol e maior que 150.000 g/mol. A temperatura de fusão,  $T_m$ , é a temperatura de fusão máxima do polímero baseado em etileno, determinada por DSC, aqui descrita.

25 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor que 340.000 g/mol.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor que 325.000  
30 g/mol.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal menor ou igual a 300.000 g/mol.

35 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal maior que 150.000 g/mol.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal maior ou igual a 175.000

g/mol.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor que 325.000 g/mol e maior que 175.000 g/mol.

5 Numa incorporação preferida, o polímero baseado em etileno é um HDPE.

Noutra incorporação, 70 por cento em peso da quantidade total de cloro adicionada na mistura reagente, é adicionada durante o período quando a temperatura da  
10 mistura reagente aumenta de  $T_1$  para  $T_2$ .

Noutra incorporação, de 60 a 90 por cento em peso da quantidade total de cloro adicionada na mistura reagente, é adicionada durante o período quando a temperatura da mistura reagente aumenta de  $T_1$  para  $T_2$ .

15 Noutra incorporação, de 70 a 80 por cento em peso da quantidade total de cloro adicionada na mistura reagente, é adicionada durante o período quando a temperatura da mistura reagente aumenta de  $T_1$  para  $T_2$ .

A invenção provê também um polímero baseado em etileno  
20 clorado formado através de um processo inventivo aqui descrito.

Um polímero baseado em etileno clorado da invenção pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

25 Uma composição da invenção pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

Um artigo da invenção pode compreender uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

Um processo da invenção pode compreender uma combinação  
30 de duas ou mais incorporações aqui descritas.

Polímero baseado em etileno clorado

Uma característica particular dos polímeros baseados em etileno clorados da presente invenção é que tais polímeros são formados a partir de polímeros baseados em  
35 etileno de peso molecular médio, que reagem com cloro de maneira controlada para formar um polímero de módulo e temperatura de cristalização suficiente para resistir

adequadamente à deformação partícula-a-partícula e fluir a frio. Postula-se que a adição controlada de cloro produz uma distribuição de cloro em blocos (ou pseudoblocos) especializada, na qual segmentos  
5 cristalizáveis relativamente pequenos de regiões não cloradas permanecem no polímero final. Esta distribuição de cloro seletiva provê um aumento na quantidade de cristalinidade de baixa temperatura no polímero clorado. O polímero baseado em etileno pode ser um homopolímero de  
10 etileno ou um interpolímero se etileno/ $\alpha$ -olefina. Numa incorporação preferida, o polímero baseado em etileno é um homopolímero de etileno, e preferivelmente um HDPE (polietileno de alta densidade).  
Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem  
15 uma densidade maior ou igual a  $0,930 \text{ g/cm}^3$ , preferivelmente maior ou igual a  $0,940 \text{ g/cm}^3$ , e mais preferivelmente maior ou igual a  $0,950 \text{ g/cm}^3$ . Numa incorporação preferida, o polímero baseado em etileno é um homopolímero de etileno com uma densidade maior que  
20  $0,940 \text{ g/cm}^3$ .  
Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem uma densidade maior ou igual a  $0,955 \text{ g/cm}^3$ , preferivelmente maior ou igual a  $0,956 \text{ g/cm}^3$ . Numa incorporação preferida, o polímero baseado em etileno é  
25 um homopolímero de etileno, e preferivelmente um HDPE.  
Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem uma densidade menor ou igual a  $0,965 \text{ g/cm}^3$ , preferivelmente menor ou igual a  $0,960 \text{ g/cm}^3$ . Numa incorporação preferida, o polímero baseado em etileno é  
30 um homopolímero de etileno, e preferivelmente um HDPE.  
Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal menor que  $350.000 \text{ g/mol}$ , preferivelmente menor ou igual a  $325.000 \text{ g/mol}$ , e mais preferivelmente menor ou igual a  $300.000 \text{ g/mol}$ . Noutra  
35 incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal de  $200.000 \text{ g/mol}$  a  $340.000 \text{ g/mol}$ , incluindo todos os valores individuais e subfaixas

entre estes valores. Numa incorporação preferida, o polímero baseado em etileno é um homopolímero de etileno, e preferivelmente um HDPE.

5 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal maior que 150.000 g/mol, preferivelmente maior ou igual a 165.000 g/mol, e mais preferivelmente maior ou igual a 175.000 g/mol. Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um peso molecular médio ponderal de mais que 150.000 g/mol a  
10 325.000 g/mol, incluindo todos os valores individuais e subfaixas entre estes valores. Numa incorporação preferida, o polímero baseado em etileno é um homopolímero de etileno, e preferivelmente um HDPE.

Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um  
15 índice de fusão ( $I_{10}$ ) menor ou igual a 5 g/10 minutos, preferivelmente menor ou igual a 3 g/10 minutos, e mais preferivelmente menor ou igual a 2 g/10 minutos. Numa incorporação preferida o polímero baseado em etileno é um homopolímero de etileno, e preferivelmente um HDPE.

20 Noutra incorporação, o polímero baseado em etileno tem um índice de fusão ( $I_{10}$ ) maior ou igual a 0,8 g/10 minutos, preferivelmente maior ou igual a 0,9 g/10 minutos, e mais preferivelmente maior ou igual a 1 g/10 minutos. Numa incorporação preferida o polímero baseado em etileno é um  
25 homopolímero de etileno, e preferivelmente um HDPE.

Noutra incorporação, o ponto de fusão ( $T_m$ ) do polímero baseado em etileno é maior ou igual a 110°C, preferivelmente maior ou igual a 120°C, e mais preferivelmente maior ou igual a 130°C, determinado por  
30 DSC.

Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina podem ser produzidos usando qualquer tecnologia de polimerização de etileno/ $\alpha$ -olefina convencional conhecida geralmente na técnica. Por exemplo, a polimerização do interpolímero de  
35 etileno/ $\alpha$ -olefina pode ser executada em condições bem conhecidas na técnica para reações de polimerização do tipo Ziegler-Natta ou Kaminsky-Sinn. Os interpolímeros de

etileno/ $\alpha$ -olefina também podem ser preparados usando catalisadores de metal de transição (preferivelmente do Grupo 4) de mono ou bis(ciclopentadienila), indenila ou fluorenila ou catalisadores de geometria constrita. Se  
5 desejado, pode-se empregar polimerização em suspensão, em solução, em pasta semifluida, em pó no estado sólido, ou outras condições de processos. Se desejado, pode-se empregar também um suporte, tal como sílica, alumina, ou um polímero (tal como poli(tetrafluoroetileno) ou  
10 poliolefina).

O etileno também pode ser polimerizado com pelo menos um monômero insaturado etilenicamente selecionado do grupo consistindo de alfa-olefinas de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, ésteres de alquila de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácidos monocarboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>; ácidos mono  
15 ou dicarboxílicos insaturados de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>; anidridos de ácidos dicarboxílicos insaturados de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>; e ésteres de vinila de ácidos carboxílicos saturados de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>.

Os polímeros clorados baseados em etileno podem ser preparados a partir de interpolímeros baseados em etileno  
20 que sejam ramificados ou não ramificados. Os polímeros baseados em etileno podem ser preparados por processos via radicais livres, sistemas catalisadores de Ziegler-Natta, tais como os da metodologia melhorada apresentada nas patentes U.S. n°s 4.661.465 e 4.873.300, sistemas  
25 catalisadores metalocênicos, e/ou sistemas catalisadores de geometria constrita, tais como aqueles divulgados nas patentes U.S. n°s 5.272.236 e 5.278.272, cada uma das quais aqui incorporada em sua totalidade por referência.

Numa incorporação, prepara-se o polímero baseado em  
30 etileno clorado a partir de um interpolímero baseado em etileno ramificado heterogeneamente.

Noutra incorporação, prepara-se o polímero baseado em etileno clorado a partir de um interpolímero baseado em etileno linear ramificado homogeneamente.

35 Noutra incorporação, prepara-se o polímero baseado em etileno clorado a partir de um interpolímero baseado em etileno linear substancialmente ramificado

homogeneamente.

5 Numa incorporação preferida, prepara-se o polímero baseado em etileno clorado a partir de um homopolímero de etileno, que é preparado a partir de um sistema catalisador de Ziegler-Natta, tal como a metodologia melhorada apresentada nas patentes U.S. n°s 4.661.465 e 4.873.300.

10 Líquidos inertes servem como solventes apropriados para polimerização do polímero baseado em etileno. Exemplos incluem hidrocarbonetos de cadeia normal e ramificada, tais como isobutano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, e misturas dos mesmos; hidrocarbonetos cíclicos e alicíclicos tais como ciclo-hexano, ciclo-heptano, metil-ciclo-hexano, metil-ciclo-heptano, e misturas dos mesmos; 15 hidrocarbonetos perfluorados, tais como alcanos perfluorados de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>; e compostos aromáticos e aromáticos substituídos por alquila, tais como benzeno, tolueno, xileno, e etil-benzeno. Os solventes apropriados incluem também olefinas líquidas que podem agir como 20 monômeros ou comonômeros, incluindo butadieno, ciclopenteno, 1-hexeno, 4-vinil-ciclo-hexeno, vinil-ciclo-hexano, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1,4-hexadieno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, divinil-benzeno, alil-benzeno, e vinil-tolueno (incluindo todos os 25 isômeros sozinhos ou misturados). Também são apropriadas misturas dos anteriores. Se desejado, olefinas normalmente gasosas podem ser convertidas em líquidos por aplicação de pressão, e usadas na polimerização.

30 Polímeros olefínico clorados representativos incluem os seguintes: (a) homopolímeros de etileno clorados ou clorossulfonados e (b) copolímeros de etileno clorados ou clorossulfonados e pelo menos um monômero insaturado etilenicamente selecionado do grupo consistindo de mono- 35 alfa-olefinas de C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, ésteres de alquila de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de ácidos monocarboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>; ácidos mono ou dicarboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>; anidridos de ácidos dicarboxílicos insaturados de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>; e ésteres de vinila

de ácidos carboxílicos saturados de  $C_2-C_{18}$ . Incluem-se também copolímeros enxertados clorados e clorossulfonados.

Alguns exemplos de polímeros apropriados incluem  
5 polietileno clorado; polietileno clorossulfonado;  
copolímeros clorados de etileno/ácido acrílico;  
copolímeros clorossulfonados de etileno/ácido acrílico;  
copolímeros clorados de etileno/ácido metacrílico;  
copolímeros clorossulfonados de etileno/ácido  
10 metacrílico; copolímeros clorados de etileno/acrilato de metila;  
copolímeros clorados de etileno/metacrilato de metila;  
copolímeros clorados de etileno/metacrilato de n-butila;  
copolímeros clorados de etileno/metacrilato de glicidila;  
copolímeros enxertados clorados de etileno e  
15 anidrido de ácido maleico; copolímeros clorados de etileno com propileno, buteno, 3-metil-1-penteno, ou octeno e copolímeros clorossulfonados de etileno com propileno, buteno, 3-metil-1-penteno, ou octeno. Os copolímeros podem ser dipolímeros, terpolímeros, ou  
20 copolímeros de ordem superior. Os polímeros olefínicos clorados incluem tipicamente polietileno clorado.

Numa incorporação, a quantidade de cloração, baseada no peso do polímero baseado em etileno clorado, é maior ou igual a 28 por cento em peso, preferivelmente maior ou  
25 igual a 30 por cento em peso, e mais preferivelmente maior ou igual a 33 por cento em peso, baseada no peso do polímero clorado. Numa incorporação preferida o polímero baseado em etileno é um homopolímero de etileno, e preferivelmente um HDPE.

30 Noutra incorporação, a quantidade de cloração, baseada no peso do polímero baseado em etileno clorado, é menor ou igual a 45 por cento em peso, preferivelmente menor ou igual a 42 por cento em peso, e mais preferivelmente menor ou igual a 40 por cento em peso, baseada no peso do  
35 polímero clorado. Numa incorporação preferida o polímero baseado em etileno é um homopolímero de etileno, e preferivelmente um HDPE.

Um polímero baseado em etileno clorado pode ter uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas. Um polímero baseado em etileno pode ter uma combinação de duas ou mais incorporações aqui descritas.

5 Reação de cloração

A cloração ou clorossulfonação dos polímeros baseados em etileno pode ocorrer em suspensão, solução, estado sólido ou em leito fluidizado. Processos de cloração em suspensão são descritos e ensinados nas patentes U.S. n°s  
10 3.454.544, 4.767.823, aqui incorporadas por referência, e nas referências citadas nas mesmas. Tais processos envolvem a preparação de uma suspensão aquosa de um polímero de etileno finamente dividido que depois é clorado. Os processos de clorossulfonação são  
15 convencionalmente executados em solução, mas também são conhecidos processos em suspensão e em não solvente. Preparações de polímeros olefínicos clorossulfonados estão descritas nas patentes U.S. n°s 2.586.363, 3.296.222, e 5.242.987, cada uma aqui incorporada, em sua  
20 totalidade, por referência.

Na reação de cloração em suspensão, a temperatura de reator pode aumentar até uma temperatura suficiente para destruir a cristalinidade residual no polímero baseado em etileno. Tipicamente, para a cloração aleatória de  
25 polietileno, aumenta-se a temperatura de reação até uma temperatura dentro dos limites de vários graus do ponto de fusão do polímero baseado em etileno para formar um polímero amorfo não cristalino que pode participar na reação de cloração. Entretanto, controlando a quantidade  
30 de cloro disponível para reagir com a fração de polímero amorfo disponível, e controlando o peso molecular do polímero base etileno, descobriu-se que a distribuição de cloro, e conseqüentemente a viscosidade do polímero, módulo de 100 por cento, e temperatura de cristalização,  
35 podem todos ser controlados.

Numa incorporação preferida, o polímero baseado em etileno é clorado por um processo de pasta semifluida

aguosa num recipiente agitado anexo. Para os propósitos de controle de processo, o polímero pode ser pré-misturado com um auxiliar de controle de tamanho de partícula, tal como talco, em água. Durante a cloração também se pode adicionar mais auxiliar de controle de tamanho de partícula. A pasta semifluida também pode conter um tensoativo.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

Numa incorporação da invenção, um auxiliar de controle de processo (tal como talco), um tensoativo (por exemplo, um poli(glicol etilênico) éster) e água são carregados num reator, onde se aquece a mistura da temperatura ambiente (aproximadamente 27°C) até uma temperatura de partida prescrita. Numa incorporação, a adição de cloro começa quando a temperatura da pasta semifluida atinge a temperatura prescrita ( $T_1$ ). A adição controlada de cloro gasoso prossegue até se atingir uma temperatura  $T_2$ , igual à temperatura máxima ( $T_3$ ) suficiente para interromper a cristalinidade do polietileno-base. Durante esta elevação de temperatura, adiciona-se uma quantidade controlada de cloro no reator para atingir o conteúdo total de cloro de produto e distribuição de cloro, desejados. Após completar a adição de cloro, resfria-se a mistura reagente até uma temperatura menor, tipicamente de cerca de 90°C. A mistura reagente é então transferida para outro recipiente agitado. Após lavagem suficiente do HCl residual das partículas, a pasta semifluida é resfriada, e depois desidratada por uma centrífuga. Cada batelada do bolo de CPE é secada e misturada com até 6 por cento em peso (base seca) de antiaderente adicional que pode incluir: talco, estearato de cálcio, carbonato de cálcio, ou outro agente antiaderente apropriado. A misturação pode ocorrer num secador de leito fluido de batelada.

Noutra incorporação aumenta-se, primeiramente, a temperatura da mistura reagente de uma temperatura menor  $T_1$  para uma temperatura maior  $T_2$  e, subsequente-mente aumenta-se a temperatura da mistura reagente para uma temperatura  $T_3$ , sendo que  $T_3 \geq T_2$ , e mantém-se em

temperatura  $T_3$  por um intervalo de tempo,  $t$ ; e sendo que se adiciona 60 por cento em peso ou mais da quantidade de cloro adicionada na mistura reagente durante o período quando a temperatura da mistura reagente aumenta de  $T_1$  para  $T_2$ , e se adiciona 40 por cento em peso da quantidade de cloro adicionada na mistura reagente durante o intervalo de tempo,  $t$ ; e a temperatura  $T_1$  é de  $50^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$ , a temperatura  $T_2$  é de  $100^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$ , preferivelmente de  $100^\circ\text{C}$  a  $110^\circ\text{C}$ , e a temperatura  $T_3$  é maior que  $110^\circ\text{C}$ , e preferivelmente  $T_3 > \{T_m(\text{polímero-base}) - 10^\circ\text{C}\}$ . A  $T_m$  (polímero-base) é a temperatura máxima de fusão do polímero baseado em etileno, determinada por DSC, tal como aqui descrito. Numa incorporação adicional, adicionam-se 60 por cento em peso ou mais da quantidade de cloro adicionada na mistura reagente durante o período quando a temperatura da mistura reagente aumenta de  $T_1$  para  $T_2$ . Noutra incorporação, se adicionam 70 por cento em peso ou mais da quantidade de cloro adicionada na mistura reagente durante o período quando a temperatura da mistura reagente aumenta de  $T_1$  para  $T_2$ . Noutra incorporação, o intervalo de tempo,  $t$ , é um tempo suficiente para o cloro reagir, por exemplo, determinado pela taxa de alimentação de cloro (reação instantânea) ou adição total de cloro (balanço de massa).

Noutra incorporação, aumenta-se, primeiramente, a temperatura da mistura reagente de uma temperatura menor  $T_1$  para uma temperatura maior  $T_2$  e, subseqüentemente aumenta-se a temperatura da mistura reagente para uma temperatura  $T_3$ , sendo que  $T_3 \geq T_2$ ; e sendo que se adiciona 50 por cento em peso ou mais da quantidade de cloro adicionada na mistura reagente durante o período quando a temperatura da mistura reagente aumenta de  $T_1$  para  $T_2$ , e a temperatura  $T_1$  é de  $90^\circ\text{C}$  a  $110^\circ\text{C}$ , a temperatura  $T_2$  é de  $T_1$  a  $135^\circ\text{C}$ , e a temperatura  $T_3$  é maior que  $110^\circ\text{C}$  e menor que a temperatura de fusão  $T_m$  do polímero baseado em etileno. A temperatura de fusão,  $T_m$ , é a temperatura máxima de fusão do polímero baseado em etileno,

determinada por DSC, tal como aqui descrito. Numa incorporação adicional, adicionam-se 60 por cento em peso ou mais da quantidade de cloro adicionada na mistura reagente durante o período quando a temperatura da  
5 mistura reagente aumenta de  $T_1$  para  $T_2$ . Noutra incorporação, se adicionam 70 por cento em peso ou mais da quantidade de cloro adicionada na mistura reagente durante o período quando a temperatura da mistura reagente aumenta de  $T_1$  para  $T_2$ . Noutra incorporação,  $T_2$  é  
10 de  $T_1$  a  $120^\circ\text{C}$ . Noutra incorporação,  $T_2$  é de  $T_1$  a  $110^\circ\text{C}$ .  
Noutra incorporação, 100 por cento em peso do cloro total é adicionado no reator durante uma rampa de temperatura para uma temperatura máxima de reator ( $t = 0$ , e rampa de  $T_1$  para  $T_3$ ) dentro dos limites de vários graus (por  
15 exemplo,  $2\text{-}5^\circ\text{C}$ ) abaixo do ponto máximo de fusão do polímero-base.

Noutra incorporação, a reação de cloração é mantida numa temperatura ( $T_3$ ) maior que  $110^\circ\text{C}$ , e preferivelmente numa temperatura maior que  $120^\circ\text{C}$ . Numa incorporação adicional,  
20 a temperatura de reação é mantida numa temperatura maior que  $110^\circ\text{C}$  por um tempo suficiente para o cloro reagir (por exemplo, pelo menos 5 minutos). Já noutra incorporação adicional, a temperatura de reação é mantida numa temperatura maior que  $120^\circ\text{C}$  por um tempo suficiente  
25 para o cloro reagir (por exemplo, pelo menos 5 minutos).  
Noutra incorporação, para cada processo aqui descrito, mais que 65 por cento em peso, e mais preferivelmente mais que 70 por cento em peso do cloro total adicionado no reator é adicionado durante a rampa de temperatura (de  
30  $T_1$  para  $T_2$  ou  $T_3$ ).

Noutra incorporação, menos que 35 por cento em peso, e mais preferivelmente menos que 30 por cento em peso do cloro total adicionado no reator é adicionado durante o transcurso de reação.

35 Noutra incorporação, para cada processo aqui descrito, mais que 25 por cento em peso do cloro total adicionado no reator é adicionado antes da temperatura de reação

atingir 110°C (T<sub>2</sub>).

Noutra incorporação, a reação de cloração não contém uma fonte de radicais livres e/ou um catalisador.

Noutra incorporação, a reação de cloração não é ativada por radiação UV.

O processo inventivo pode conter uma combinação de duas ou mais incorporações apropriadas aqui descritas.

Modificador de impacto

O modificador de impacto compreende um polímero de etileno clorado, aqui descrito. O modificador de impacto também pode conter um polímero baseado em hidrocarboneto, tal como um polímero acrílico ou um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. O modificador de impacto também pode conter um ou mais agentes antiaderentes, tais como talco, estearato de cálcio, carbonato de cálcio, ou outros agentes apropriados. Geralmente, os agentes antiaderentes estão na faixa de 2-20 por cento em peso baseado no modificador de impacto total. Preferivelmente, os agentes antiaderentes estão na faixa de 2-10 por cento em peso. Mais preferivelmente, os agentes antiaderentes estão na faixa de 2-6 por cento em peso.

Composição de polímero de cloreto de vinila modificado para impacto

As composições modificadas para impacto da presente invenção compreendem um polímero de cloreto de vinila, e um modificador de impacto, que compreende um polímero de etileno clorado, aqui descrito. A composição também pode compreender um ou mais aditivos adicionais, tais como cargas e/ou pigmentos, e outros modificadores de impacto, tais como modificador de impacto acrílico, modificador de impacto de acrilonitrila/butadieno/estireno (ABS), e/ou modificador de impacto de metacrilato/butadieno/estireno (MBS).

Numa incorporação, a composição de polímero de cloreto de vinila compreende de 2-20 partes em peso de modificador de impacto por 100 partes em peso de polímero de cloreto de vinila, e preferivelmente de 4-10 partes em peso de

modificador de impacto por 100 partes em peso de polímero de cloreto de vinila.

Tipicamente, o componente polímero de cloreto de vinila é um polímero sólido de alto peso molecular, que pode ser  
5 um homopolímero de poli(cloreto de vinila) ou um copolímero de cloreto de vinila tendo unidades copolimerizadas ou enxertadas de um ou mais comonômeros adicionais. Quando presentes, tais comonômeros tipicamente serão responsáveis por até 20 por cento em  
10 peso do copolímero, e preferivelmente de 1 a 5 por cento em peso do copolímero. Exemplos de comonômeros apropriados incluem olefinas de  $C_2-C_6$ , por exemplo copolímeros de acrilato de butila; etileno e propileno; ésteres de vinila de ácidos carboxílicos de  $C_2-C_4$  de  
15 cadeia normal ou ramificada, tais como acetato de vinila, propionato de vinila, e 2-etil hexanoato de vinila; haletos de vinila, por exemplo fluoreto de vinila, fluoreto de vinilideno ou cloreto de vinilideno; éteres de vinila, tais como vinil metil éter e butil vinil éter;  
20 vinil piridina; ácidos insaturados, por exemplo ácido maleico, ácido fumárico, ácido metacrílico, e seus mono ou diésteres como mono- ou diálcoois de  $C_1-C_{10}$ ; anidrido maleico, imida de ácido maleico bem como produtos de substituição em N de imida de ácido maleico com  
25 substituintes aromáticos, cicloalifáticos e opcionalmente alifáticos ramificados; acrilonitrila e estireno. Tais homopolímeros e copolímeros são obteníveis comercialmente de Formosa e Shintech.

O componente polímero de cloreto de vinila pode ser  
30 preparado por quaisquer métodos, incluindo, mas não limitados a: processos em massa, suspensão, dispersão, e emulsão. Preferem-se polímeros preparados usando um processo em suspensão.

Para uso na invenção também são apropriados copolímeros  
35 enxertados de cloreto de vinila. Por exemplo, como componentes polímero de cloreto de vinila podem ser usados copolímeros de etileno, tal como de

etileno/acetato de vinila, e elastômeros de copolímeros de etileno, tais como EPDM (copolímeros compreendendo unidades copolimerizadas de etileno, propileno e dienos) e EPR (copolímeros compreendendo unidades copolimerizadas de etileno e propileno) que são enxertados com cloreto de vinila. Um exemplo obtenível comercialmente de tal polímero é VINNOL® 500, obtenível de Wacker Chemie GmbH. As composições de polímero de cloreto de vinila da presente invenção são, tipicamente, misturas físicas de polímeros, e não requerem reticulação ou vulcanização a fim de serem úteis como produtos comerciais. Geralmente, usam-se cargas em quantidades de 2 a 50 partes por cem partes de polímero de cloreto de vinila. Preferivelmente, a composição resistente ao impacto contém de 5 a 35 partes por cem de carga em relação ao polímero de cloreto de vinila. Cargas particularmente úteis incluem: sílica, argila, dióxido de titânio, talco, carbonato de cálcio, e outras cargas minerais. Prefere-se carbonato de cálcio. Adicionalmente, as composições podem conter ingredientes de composição, tais como outros modificadores de impacto, estabilizantes, agentes de expansão, lubrificantes, pigmento, corantes, auxiliares de processo, plastificantes, agentes reticuladores. O uso de tais componentes adicionais permite que as composições sejam modificadas para uso em várias aplicações, por exemplo paredes laterais de PVC rígido, tubos e perfis, tais como janelas, cercas, pisos e conduítes elétricos, e outras aplicações.

Os ingredientes de composição particularmente úteis incluem: estabilizantes de estanho, chumbo e cálcio/zinco, auxiliares de processo de poli(metacrilato de metila), e ceras de hidrocarboneto, éster ou amida. Se forem utilizados ingredientes de composição, geralmente serão usados em quantidades de 0,1 a 50, e preferivelmente de 0,1 a 30 partes por cem partes de resina de cloreto de vinila, dependendo do tipo de aditivo. As composições resistentes ao impacto da

presente invenção são particularmente úteis na fabricação de paredes divisórias, perfis, e tubos. Preferivelmente, a composição de polímero de cloreto de vinila rígido resistente ao impacto pode compreender de 0,1 a 25 partes em peso dos componentes adicionais por 100 partes em peso do polímero de cloreto de vinila.

O polietileno clorado convencional pode conter cerca de 12 por cento em peso de carga de carbonato de cálcio, que se usa para reduzir a tendência de aderência da poliolefina clorada, tal como um polímero base etileno clorado. Isto requer uma etapa adicional para preparar a mistura, o que é um aumento de custo, e que introduz carbonato de cálcio, que pode não ser desejado na formulação final de polímero de cloreto de vinila. A adição de grandes quantidades de agentes antiaderentes também pode levar à separação indesejável e segregação dos componentes individuais durante transporte e/ou carregamento do material.

Em produção, misturam-se o polímero de cloreto de vinila e o modificador de impacto, formando assim a composição de polímero de cloreto de vinila rígido resistente ao impacto. Pode-se facilitar a misturação via qualquer método geralmente conhecido na técnica; por exemplo, pode-se facilitar a misturação via um misturador de mistura seca de alta intensidade, uma extrusora de composição, um misturador de tamboramento, um misturador de fita, um misturador de tipo Banbury, ou qualquer outro tipo de equipamento de misturação.

As aplicações típicas de uso final para as composições de polímero de cloreto de vinila modificado para impacto incluem, mas não se limitam a, folhas, perfis de janelas, cercas, paredes divisórias laterais, pisos, e canos. Métodos conhecidos geralmente, incluindo, mas não limitados a, extrusão, moldagem por injeção, moldagem por compressão podem ser empregados para formar artigos tais como folhas, perfis de janelas, cercas, paredes divisórias laterais, canos, tubos e conduítes elétricos.

Artigos adicionais, cada um tendo pelo menos um componente formado de um polímero baseado em etileno clorado inventivo, de uma composição contendo o mesmo, incluem, mas não se limitam a um componente de tapete, revestimento de fio, cabo, roupas protetoras, peça automotiva, componente de calçado, ou laminado de espuma, toldo, encerado, um artigo de construção de telhado, um artigo de consumo durável, grampo, cabo, componente de computador, correia, remendo, uma correia transportadora ou de distribuição, couro artificial, grama artificial, ou pano.

Outros artigos, cada um tendo pelo menos um componente formado de um polímero baseado em etileno clorado inventivo, de uma composição contendo o mesmo, incluem, mas não se limitam a um artigo moldado, artigo moldado por injeção, artigo sobre-moldado, estrutura laminada, folha extrudada, e folha termoformada.

#### Definições

Qualquer intervalo numérico aqui mencionado inclui todos os valores do valor inferior até o valor superior, em incrementos de uma unidade, contanto que haja uma separação de pelo menos duas unidades entre qualquer valor inferior e qualquer valor superior. Como um exemplo, se for afirmado que uma propriedade relativa à composição, física ou outra, tais como, por exemplo, peso molecular, índice de fusão, etc., são de 100 a 1.000, pretende-se que todos os valores individuais, tais como 100, 101, 102, etc., e subfaixas, tais como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., estão expressamente enumeradas neste pedido de patente. Para faixas contendo valores que sejam menores que um, ou contendo números fracionários maiores que um (por exemplo, 1,1, 1,5, etc.), considera-se uma unidade como sendo 0,0001, 0,001, 0,01 ou 0,1, como apropriada. Para faixas contendo números de um só algarismo menor que dez (por exemplo, 1 a 5), considera-se tipicamente uma unidade como sendo 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 como sendo expressamente declaradas neste pedido de patente. Foram mencionadas

5 faixas numéricas, aqui discutidas, em referência a temperaturas de reação, peso molecular médio ponderal e outras propriedades.

Quando aqui usado, o termo "composição" inclui uma mistura de materiais que compreendem a composição, bem

10 como produtos de reação e produtos de decomposição formados a partir dos materiais da composição.

Quando aqui usado, o termo "polímero" refere-se a um composto polimérico preparado polimerizando monômeros, quer do mesmo tipo ou de tipos diferentes. O termo

15 genérico "polímero" inclui o termo homopolímero, usualmente empregado para se referir a polímeros preparados a partir de somente um tipo de monômero, e o termo interpolímero definido a seguir.

Como discutido acima, quando aqui usado, o termo

20 "interpolímero" refere-se a polímeros preparados por polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui, portanto, o termo "copolímero", usualmente empregado para referir a polímeros preparados a partir de dois tipos

25 diferentes de monômeros, e polímeros preparados a partir de mais do que dois tipos diferentes de monômeros.

Quando aqui usado, o termo "polímero baseado em etileno" refere-se a um polímero formado predominantemente de unidades monoméricas de etileno (maior que 50 por cento

30 molar). A porcentagem molar baseia-se no total de mols de monômeros polimerizáveis.

#### Métodos de teste

Os métodos de teste incluem os seguintes:

#### Força de aglomeração

35 O método de mensuração da força de aglomeração para polietileno clorado está descrito na patente U.S. n° 4.412.448, aqui incorporada, em sua totalidade, por

referência. Em particular, carregou-se um molde de duas polegadas de diâmetro com quarenta a cinqüenta gramas de resina particulada de polietileno clorado. Um primeiro disco de poli(tetrafluoroetileno) e um segundo disco de poli(tetrafluoroetileno) foram colocados acima e abaixo da resina, respectivamente, para impedir aderência. Usa-se uma folha de poli(tetrafluoroetileno) para forrar a parede metálica interna do molde. Colocou-se o molde num forno equilibrado a 60°C, e comprimiu-se a amostra (cerca de 40 gramas) por três horas, sob uma pressão de 60 psig. Removeu-se o molde do forno e permitiu-se resfriar até cerca de 25°C, por pelo menos 3 horas, num ambiente de laboratório de umidade controlada e temperatura especificada por ASTM.

O bolo foi então removido do molde, e transferido para um analisador Instron Modelo 1122, tal como descrito em ASTM padrão D 638-03. Uma cunha descrita em U.S. 4.412.448 foi então baixada pelo analisador Instron para penetrar o bolo. A cunha inclui uma seção retangular superior e uma seção triangular em forma de cunha inferior, que se unem entre si. A borda dianteira da seção triangular alongada tem uma configuração em forma de "V" num ângulo de cerca de 60 graus, mas pode ser ajustada para qualquer configuração ou ângulo desejado. Preferivelmente, ambas as extremidades da cunha se estendem até pelo menos próximo das bordas opostas do bolo sendo testado.

A taxa de velocidade da cunha no analisador Instron foi pré-ajustada para cerca de meia polegada por minuto. Mediu-se continuamente a força aplicada pelo analisador Instron, quando a cunha penetrou o bolo até o ponto de rompimento do bolo de resina. A força requerida para romper o bolo, que é a força máxima medida, provê uma medida da tendência da resina de polietileno clorado de aglomerar, e o grau até o qual a resina de polietileno clorado aglomerará.

Cromatografia de permeação em gel

Determinaram-se os pesos moleculares e as distribuições

de pesos moleculares com um sistema cromatográfico de permeação em gel, consistindo de um GPC PL-210 de Polymer Laboratories equipado com uma única coluna Plgel MIX-A com coluna de proteção. A fase móvel foi 1,2,4-triclorobenzeno, estabilizada com 200 ppm de butilhidroxitolueno (BHT). Dissolveu-se o polímero (1,1-1,2 mg) em cerca de 1 mL da fase móvel. Controlou-se a temperatura de forno de PL-210 em 145°C. Para a calibração de GPC, usou-se um conjunto de padrões de poliestireno com pesos moleculares entre 7.500.000 e 580 Dalton (Polymer Labs; padrões EasyCal). Transformou-se a curva de calibração resultante com os seguintes coeficientes de Mark-Houwink para produzir uma curva de calibração de polietileno. Coeficientes de Mark-Houwink: Poliestireno  $\alpha = 0,725$ , Poliestireno  $\log K = -4,021$ , Polietileno  $a = 0,725$ , Polietileno  $\log K = -3,391$ . As condições de operação foram: taxa de fluxo = 0,2 mL/min, volume de injeção = 100  $\mu$ L/min, tempo de operação = 90 minutos, e atraso de injeção = 4 minutos. O peso molecular médio numérico ( $M_n$ ), peso molecular médio ponderal ( $M_w$ ) e distribuição de peso molecular (MWD) foram determinados usando software que calcula os momentos de peso molecular da área sob a curva. Os momentos (número e peso médios) da distribuição (com respeito ao peso molecular) podem ser calculados diretamente como o 1° e 2° momentos próximos da origem. O primeiro momento (peso molecular médio numérico) é:  $M_n = [\text{soma}_i (W_{fi})] / [\text{soma}_i (W_{fi}/M_i)]$ . O segundo momento (peso molecular médio ponderal) é:  $M_w = [\text{soma}_i (W_{fi} * M_i)] / [\text{soma}_i (W_{fi})]$  onde  $W_f$  é a fração ponderal e  $M_i$  é o peso molecular. Deve-se notar que o sinal de refratômetro é diretamente proporcional à fração ponderal. O sinal de RI pode ser substituído diretamente pela fração ponderal. Note-se que o peso molecular é o peso molecular obtido da curva de calibração convencional. A distribuição de peso molecular (MWD) é  $M_w/M_n$ .

Conteúdo de cloro de polímero

Mediu-se o conteúdo de cloro de polímero por análises termogravimétricas (TGA), usando um analisador termogravimétrico de TA Instrument Modelo 2950. Usando pinças para manusear placas de amostras, cada amostra é  
5 limpa, secada e tarada. O procedimento requer que o fundo de cada placa seja coberto pela amostra (tipicamente 15-20 mg). Após se colocar a placa sobre a plataforma do instrumento, o analista inicia as análises controladas pelo software. Configura-se a análise de cloro para  
10 limpar o forno com nitrogênio, equilibrar a 50°C por um minuto, equilibrar a 110°C por cinco minutos, e elevar até 450°C numa taxa de 50°C/minuto. Depois se troca o gás de forno por ar, e o aquecimento continua até 750°C, e um equilíbrio de cinco minutos. O instrumento informa o  
15 conteúdo de cloro baseado numa perda de peso de amostra calibrada.

#### Calorimetria diferencial de varredura

Mediu-se a calorimetria diferencial de varredura com um instrumento de série Modelo Q1000 de TA Instruments. O  
20 procedimento de teste envolve pesar cerca de dez miligramas de polímero numa placa de DSC tara numa microbalança Cahn. Seca-se previamente a amostra até menos que 0,5 por cento em peso (baseado no peso total de polímero) de voláteis (determinado por TGA) antes do  
25 polímero ser analisado por DSC. Crava-se a tampa na placa para garantir uma atmosfera fechada. Colocou-se a placa de amostra numa célula de DSC, e resfriou-se até -50°C. Manteve-se a amostra nesta temperatura por um minuto, e depois se aqueceu, numa taxa de aproximadamente  
30 10°C/min, até uma temperatura em torno de 180°C. Manteve-se a amostra nesta temperatura por um minuto. Em seguida, aqueceu-se a amostra numa taxa de 10°C/min, até completar a fusão (segundo calor; em torno de 180°C). Salvo se afirmado contrariamente, o ponto de fusão ( $T_m$ ) e a  
35 cristalinidade de HDPE residual de polímero de cada amostra de polímero foram determinados da primeira curva de aquecimento, obtida de DSC integrando a resposta

térmica entre 110°C-150°C. Mede-se a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) da primeira curva de resfriamento. A  $T_m$  é a temperatura medida no pico da endoterma, mostrada na curva de aquecimento. A  $T_c$  é a temperatura medida no

5

pico da exoterma, mostrada na curva de resfriamento. A "cristalinidade de HDPE residual (J/g)" refere-se à cristalinidade no polímero clorado, medida por DSC, aproximadamente na mesma faixa de temperatura suada para medir a cristalinidade no polímero-base HDPE original

10

(pico de cristalização tipicamente na região de 110°C a 150°C). A "porcentagem de cristalinidade" é a porcentagem em peso de cristalinidade (ou cristalinidade residual) no polímero clorado, excluindo o peso de cloro ligado. Para os propósitos de cálculo, o calor de fusão de polietileno

15

100 por cento cristalino por DSC será 290 J/g. Descreve-se um método semelhante na patente U.S. nº 6.124.406, aqui incorporada, em sua totalidade, por referência. Neste caso, a porcentagem de cristalinidade de polímero é referida contra o valor de cristalinidade de 100 por

20

cento. Um exemplo de cálculo de porcentagem de cristalinidade é como se segue: mediu-se por DSC a entalpia de fusão para um polímero baseado em etileno clorado, contendo 36 por cento em peso de cloro (baseado no peso total de polímero) para ser  $\Delta H_f = 5$  J/g. Para

25

corrigir o cloro incorporado no polímero, o  $\Delta H_f$  corrigido =  $5/0,64 = 7,8$  J/g ( $0,64 = 1 - 0,36$  (fração ponderal de cloro)). A porcentagem de cristalinidade referida contra um valor de cristalinidade de 100 por cento torna-se  $7,8/290 \times 100 = 2,7$  por cento de

30

Método de teste de módulo

Este procedimento de teste descreve a manufatura (camada de módulo) e a determinação de propriedades comparativas relativas à tração de um polímero termoplástico.

35

Formulou-se resina de polímero com 100 partes de CPE, 2 partes de estearato de cálcio, 3 partes de DRAPEX 6.8 e 0,5 parte de ácido esteárico, e laminada num cilindro de

laminação aquecido (188°C) por 5 minutos. A camada foi então prensada, e seções de amostra foram cortadas da camada. Colocaram-se tiras de teste de Dumbbell num analisador de tração e puxadas até romper a amostra. Os resultados foram medidos em mega-Pascal (MPa). As propriedades relativas à tração são taxa, dimensão e orientação sensível. Fixou-se tanto a taxa como a dimensão de amostra. As relações de orientação/tração são completamente fixadas pelo simples expediente de preparar corpos de prova de tração precisamente pela mesma técnica (de acordo com ASTM D 3182-89, D 412-98a).

A preparação de amostra e os procedimentos de teste são como se segue. Colocou-se a camada numa estrutura de 60 milipolegadas. Colocou-se a amostra numa prensa aquecida, pré-aquecida a 188°C por dois minutos com força. A prensa foi pressurizada ara 20 toneladas, e mantida nesta pressão por um minuto. Transferiu-se a amostra para mesas de prensa de resfriamento, pressurizada a 20 toneladas, e permitida resfriar por três minutos. A folha cortada da amostra foi colocada numa superfície lisa e limpa. Usando a "matriz tipo C" de ASTM D 412-98<sup>a</sup>, cortaram-se cinco corpos de prova com a dimensão longa da matriz na direção transversal da folha.

Os corpos de prova cortados foram acondicionados por um período de um dia para outro, ou 18 horas, em temperatura ambiente de ASTM. Preparam-se Dumbbells para teste de tração por ASTM D 412-98a, método A, com matriz de tipo C. As dimensões de amostra foram especificadas por método A, matriz de tipo C. Mediu-se a amostra usando um dispositivo de teste de tração Instron 1122. Moveu-se automaticamente o êmbolo, numa taxa de 20 polegadas por minuto, até se detectar o rompimento da amostra. Calculou-se (software TestWorks4) tensão interna resistente à tração média em alongação de 100 por cento (módulo de 100 por cento).

Densidade

Mede-se a densidade de acordo com ASTM D-792-00.

### Índice de fusão

Mediu-se o índice de fusão ( $I_{10}$ ) para os polímeros baseados em etileno em g/10 min usando ASTM D-1238-04 (condição 190°C/10,0 kg). A notação " $I_2$ " refere-se a um  
5 índice de fusão em g/10 min medido usando ASTM D-1238-04, condição 190°C/21,6 kg.

### Defeitos de superfície

Extrudou-se uma formulação de PVC modificado para impacto numa extrusora de duas hélices de alimentação por  
10 imersão, e moldou-se usando uma matriz de perfil. Uma formulação de perfil de janela típica contém 100 phr de PVC (as quantidades dos outros ingredientes são relativas ao PVC); aproximadamente 2 a 4 phr de modificador de impacto acrílico, 3 a 4 phr dos modificadores de impacto  
15 de CPE de exemplo, 4 phr de lubrificantes e estabilizador de cálcio/zinco, 4 phr de pigmento de dióxido de titânio, 5 phr de carga de carbonato de cálcio. Também podem ser usados outros ingredientes tais como pigmentos, aditivos de distorção provocada pelo calor, agentes antiestáticos,  
20 agentes controladores de brilho, etc. A extrusora de hélice foi uma extrusora de hélice cônica de 45 mm com ventilação a vácuo. A temperatura de barril variou de 175 a 185°C, com temperatura de matriz de 205°C. A matriz foi uma geometria de perfil de janela, com calibração a vácuo  
25 refrigerada a água. O número de defeitos de superfície visíveis a olho nu foi registrado para um perfil de seis metros de comprimento.

Os exemplos seguintes ilustram a presente invenção, mas não pretendem limitar a abrangência da invenção.

### 30 Exemplos

#### Preparação de CPE

Dois homopolímeros de polietileno ( $M_w$  nominal de 300.000 com densidade de 0,959 g/cm<sup>3</sup>, e 350.000 com densidade 0,955 g/cm<sup>3</sup>) reagiram com cloro numa mistura reagente de  
35 pasta semifluida aquosa para gerar três diferentes polímeros clorados. Mostram-se as propriedades destes três polietilenos clorados, indicados como CPE-1, CPE-2 e

CPE-4 na Tabela 1. O CPE-3 foi uma mistura de CPE-1 e 12 por cento em peso de carbonato de cálcio, baseado no peso soma do CPE e do carbonato de cálcio.

Para os exemplos na Tabela 1, carregaram-se num reator 24  
5 libras de polímero baseado em etileno, 0,6 libra de talco, 12 mL de tensoativo (por exemplo, um poli(glicol etilênico) éster) e 189 libras de água, onde se aquece a mistura da temperatura ambiente (aproximadamente 27°C) até 100°C. A adição de cloro começou quando a temperatura  
10 da pasta semifluida atingiu 100°C ( $T_1$ ). A adição de cloro gasoso, numa taxa controlada de cerca de 0,8 libra de cloro por libra de polietileno por hora, prosseguiu até se atingir uma temperatura máxima, suficiente para romper a cristalinidade de polietileno-base ( $T_2$  de cerca de 129-  
15 132°C). Durante esta elevação de temperatura, adiciona-se uma quantidade controlada de cloro no reator para atingir conteúdo total de cloro de produto e distribuição de cloro desejados. Para o caso de CPE-4 preferido desta invenção, bem como para CPE-2, adicionou-se 75 por cento  
20 em peso (baseado na quantidade total de cloro adicionado na mistura reagente) do cloro total durante a elevação de temperatura de reator. Para o caso indesejado de CPE-1, adicionou-se aproximadamente metade do cloro total durante a elevação de temperatura. Cada reação, tinha uma  
25 temperatura traçada  $T_3$  ( $T_3 = T_2$ ), e durante este traçado se adicionou o restante de cloro. Após completar a adição de cloro, resfriou-se a mistura reagente até próximo de 90°C. Depois, transferiu-se a mistura reagente para outro recipiente agitado. Após lavagem suficiente do HCl  
30 residual das partículas, a pasta semifluida foi resfriada, e depois desidratada por uma centrífuga. Secou-se a batelada do bolo de CPE com aproximadamente 2 por cento em peso (base seca) de estearato de cálcio num secador de leito fluido de batelada. As reações de adição  
35 de cloro durante a elevação de temperatura e a temperatura máxima resultam em menos que 2 J/g (0,5 cal/g) de cristalinidade residual (medida por DSC em

faixa de temperatura de 110°C a 150°C). O polietileno clorado tinha um valor de módulo de 1,05-1,51 N/mm<sup>2</sup>.

O CPE-4 foi clorado com 36 por cento em peso de cloro. CPE-2 e CPE-4 usaram a mesma adição controlada de cloro no reator, com 60 por cento em peso ou mais do cloro reagiu com o polietileno durante a "elevação" de temperatura e 40 por cento em peso ou menos, do cloro reagiu com o polietileno durante o "traçado de temperatura". As reações de adição de cloro durante a elevação de temperatura e temperatura traçada resultaram em menos que 2 J/g de cristalinidade residual (medida em DSC na faixa de temperatura de 110°C a 150°C).

O polietileno clorado resultante, CPE-4 (Inventivo), tinha uma força de aglomeração menor que 20 psi. Este CPE, quando usando em formulações de poli(cloreto de vinila) (PVC) para perfis de janelas deram bons resultados de processamento, e o perfil não tinha quaisquer defeitos de superfície visíveis num comprimento de seis metros de perfil. O CPE-4 pode ser usado em combinação com outros modificadores de impacto, tais como modificadores de impacto acrílicos. Usou-se CPE-4 em níveis de 3 a 8 phr nas formulações de PVC.

Extrusão sob fusão de CPE

O CPE inventivo (CPE-4), acima descrito, e cada um de CPE-1, CPE-2 e CPE-3 foi extrudado numa extrusora de duas hélices de alimentação por imersão, com uma linha de perfil de janela. Tal como acima discutido, as propriedades destes polímeros e os extrudados resultantes estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades de CPE

	CPE-1	CPE-2	CPE-3	CPE-4
Cloro (% em peso)	34,7	35,1	CPE-1	36,3
Cristalinidade de HDPE residual, J/g (cal/g)	1,50 (0,36)	1,56 (0,37)	+ 12% em peso de carbonato de cálcio	0,54 (0,13)
Porcentagem de cristalinidade (%)	0,8	0,8		0,3
Módulo de 100 por cento (N/mm <sup>2</sup> )	1,05	1,51		1,30
Cinzas (% em peso)	0,90	0,63		1,0
Estearato de cálcio (% em peso)	1,9	2,2		1,6
Aglomerção (psi)	44,7	9,0	9,1	11,5
Temperatura de cristalização, T <sub>c</sub> (°C)	10,6	35,4		32,9
M <sub>w</sub> de polímero-base de HDPE (g/mol)	300.000	350.000	300.000	300.000
T <sub>m</sub> (temperatura máxima de fusão) de polímero-base de HDPE (°C)	136,8	137,3	136,8	136,8
Cristalinidade de polímero-base de HDPE (J/g)	190	195	190	190

A "cristalinidade de HDPE residual (J/g)" refere-se à cristalinidade no polímero clorado, medida por DSC, aproximadamente na mesma faixa de temperatura usada para

5 medir a cristalinidade no polímero-base de HDPE original (pico de cristalização tipicamente na região de 110°C a 150°C). A "porcentagem de cristalinidade" é a porcentagem em peso de cristalinidade (ou cristalinidade residual) no polímero clorado, excluindo o peso de cloro ligado. Para

10 os propósitos de cálculo, o calor de fusão de polietileno 100 por cento cristalino por DSC será 290 J/g. Descreve-se um método semelhante na patente U.S. n° 6.124.406, aqui incorporada, em sua totalidade, por referência. Neste caso, a porcentagem de cristalinidade de polímero é

15 referida contra o valor de 100 por cento de cristalinidade. Mediu-se a entalpia de fusão para um polímero baseado em etileno clorado, contendo 36 por cento em peso de cloro (baseado no peso total de polímero) por DSC em  $\Delta H_f = 5$  J/g. Para corrigir o cloro

20 incorporado no polímero, o  $\Delta H_f$  corrigido =  $5/0,64 = 7,8$  J/g

(a porcentagem de cristalinidade referida contra um valor de cristalinidade de 100 por cento torna-se  $7,8/290 \times 100 = 2,7$  por cento de cristalinidade).

Os resultados de extrusão, e em particular o número de  
 5 defeitos de superfície num perfil de seis metros de comprimento, são mostrados na Tabela 2 abaixo. Cada formulação de perfil de janela conteve 100 phr de PVC (as quantidades de todos os outros ingredientes estão em relação à do PVC); aproximadamente 3 a 4 phr de  
 10 modificador de impacto acrílico, 3 a 4 phr dos modificadores de impacto de CPE de exemplo, 4 phr de lubrificantes e estabilizador de cálcio/zinco, 4 phr de pigmento de dióxido de titânio, 5 phr de carga de carbonato de cálcio. A extrusora de hélice foi uma  
 15 extrusora de duas hélices de 45 mm cônicas com ventilação a vácuo. A temperatura de barril variou de 175 a 185°C, com temperatura de matriz de 205°C. A matriz foi uma geometria de perfil de janela, com calibração a vácuo resfriada com água. O número de defeitos de superfície  
 20 visíveis a olho nu foi registrado para um comprimento de seis metros de perfil.

Tabela 2: Propriedades de impacto e defeitos de superfície

	CPE-1	CPE-2	CPE-3	CPE-4
Resistência ao impacto entalhado em duplo V	72	63	-	74
# de defeitos em perfil de 6 metros	0	19	0	0

Note-se que a temperatura de cristalização aumentou de  
 25 10,6°C para o exemplo comparativo CPE-1, que tinha desempenho de aglomeração insatisfatório, para 32,9°C para CPE-4, que tinha excelente desempenho de aglomeração. Este aumento em temperatura de cristalização é indicativo de regiões cristalinas mais perfeitas no  
 30 interior da estrutura polimérica. Além disso, este aumento em temperatura de cristalização é indicativo de um polímero de módulo e cristalização suficientes para resistir adequadamente deformação de partícula-para-

partícula e fluxo a frio.

Como se observa dos dados nas Tabelas 1 e 2, o exemplo comparativo CPE-1 tinha uma força de aglomeração inaceitável de 44,7 psi. Uma força de aglomeração aceitável seria abaixo de 20 psi. O exemplo comparativo CPE-1 tinha um número inaceitável de defeitos igual a zero. Um número de defeitos aceitável seria menor que aproximadamente 10 defeitos num perfil de seis metros, e preferivelmente zero. O exemplo comparativo CPE-2 tinha uma força de aglomeração aceitável de 9,0 psi, mas um número inaceitável de defeitos (19). O exemplo comparativo CPE-3 tinha uma força de aglomeração aceitável de 9,1 psi, e um número aceitável de defeitos (0), mas este exemplo comparativo requereu uma etapa adicional de acrescentar 12 por cento em peso de carbonato de cálcio, e esta etapa adicional é indesejável e custosa. O exemplo CPE-4 tinha uma força de aglomeração aceitável de 11,5 psi, e um número aceitável de defeitos de 0.

Portanto, o exemplo comparativo CPE-1 representa o caso com desempenho de produto aceitável, mas maneabilidade a granel inaceitável. O exemplo comparativo CPE-2 representa o caso com maneabilidade a granel aceitável, mas desempenho de produto inaceitável. O exemplo comparativo CPE-3 representa o caso com desempenho de produto e maneabilidade a granel aceitáveis, mas com antiaderência extra, indesejável. O exemplo CPE-4 representa o caso com desempenho de produto e maneabilidade a granel aceitáveis em níveis antiaderentes relativamente baixos.

Embora a invenção tenha sido descrita em determinado detalhe através das incorporações específicas precedentes, este detalhe é para o propósito principal de ilustração. Muitas variações e modificações podem ser feitas por aqueles treinados na técnica, sem se afastar do espírito e da abrangência da invenção descrita nas reivindicações seguintes.

REIVINDICAÇÕES

1. Polímero baseado em etileno clorado, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes propriedades: (a) uma porcentagem de cristalinidade menor que 8, medida por DSC, usando um calor de fusão de polietileno de 290 J/g, e (b) uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 28°C a 60°C, e sendo que se forma o polímero baseado em etileno clorado a partir de um polímero baseado em etileno que tem um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor ou igual a 325.000 g/mol.
2. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o polímero baseado em etileno ter um peso molecular médio ponderal menor ou igual a 300.000 g/mol.
3. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o polímero baseado em etileno ter um peso molecular médio ponderal maior que 150.000 g/mol.
4. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o polímero baseado em etileno ser um HDPE.
5. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter uma porcentagem de cristalinidade menor que 5.
6. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter uma porcentagem de cristalinidade menor que 2.
7. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 28°C a 50°C.
8. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 28°C a 40°C.
9. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de conter de 20 a 50 por cento em peso de cloro, baseado no peso total de polímero.

10. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de exibir um valor de "módulo de 100 por cento" maior que  $1,15 \text{ N/mm}^2$ , e uma temperatura de cristalização maior que  $28^\circ\text{C}$ .
- 5 11. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ter uma força de aglomeração de 20 psi ou menos.
12. Composição, caracterizada pelo fato de compreender o polímero baseado em etileno clorado conforme definido pela reivindicação 1.
- 10 13. Composição, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de compreender ainda um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
14. Composição, de acordo com a reivindicação 12, 15 caracterizada pelo fato de compreender ainda um polímero acrílico.
15. Composição, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de compreender ainda um polímero de cloreto de vinila.
- 20 16. Composição, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de compreender ainda um polímero de cloreto de vinila.
17. Composição, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de compreender ainda um polímero 25 de cloreto de vinila.
18. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um componente formado do polímero de etileno clorado conforme definido pela reivindicação 1.
19. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo 30 menos um componente formado da composição conforme definida pela reivindicação 12.
20. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um componente formado da composição conforme definida pela reivindicação 13.
- 35 21. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um componente formado da composição conforme definida pela reivindicação 14.

22. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um componente formado da composição conforme definida pela reivindicação 15.

5 23. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um componente formado da composição conforme definida pela reivindicação 16.

24. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um componente formado da composição conforme definida pela reivindicação 17.

10 25. Artigo, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de ser formado por um processo de extrusão.

26. Artigo, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de ser um perfil de extrusão.

15 27. Artigo, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de o perfil de extrusão ter dez ou menos defeitos de superfície por seis metros de perfil.

20 28. Artigo, de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de ser selecionado do grupo consistindo de folhas, paredes laterais, canos, tubos, perfis de janelas, material para cercas, assoalhos, e conduítes elétricos.

25 29. Polímero baseado em etileno clorado, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes propriedades: (a) uma porcentagem de cristalinidade menor que 8, medida por DSC, usando um calor de fusão de polietileno de 290 J/g, e (b) uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 25°C a 80°C, e sendo que se forma o polímero baseado em etileno clorado a partir de um polímero baseado em etileno que tem um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor ou igual a 325.000 g/mol e maior que 150.000 g/mol.

30 30. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de o polímero baseado em etileno ter um peso molecular médio ponderal menor ou igual a 300.000 g/mol.

35 31. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a

reivindicação 29, caracterizado pelo fato de o polímero baseado em etileno ter um peso molecular médio ponderal maior que 175.000 g/mol.

5 32. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de o polímero baseado em etileno ser um HDPE.

33. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de ter uma porcentagem de cristalinidade menor que 5.

10 34. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de ter uma porcentagem de cristalinidade menor que 2.

35. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de ter uma  
15 temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 25°C a 60°C.

36. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de ter uma temperatura de cristalização,  $T_c$ , de 25°C a 50°C.

37. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a  
20 reivindicação 29, caracterizado pelo fato de conter de 20 a 50 por cento em peso de cloro, baseado no peso total de polímero.

38. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a  
25 reivindicação 29, caracterizado pelo fato de exibir um valor de "módulo de 100 por cento" maior que 1,15 N/mm<sup>2</sup>, e uma temperatura de cristalização maior que 28°C.

39. Polímero baseado em etileno clorado, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de ter uma força de aglomeração de 20 psi ou menos.

30 40. Composição, caracterizada pelo fato de compreender o polímero baseado em etileno clorado conforme definido pela reivindicação 29.

41. Composição, de acordo com a reivindicação 40, caracterizada pelo fato de compreender ainda um  
35 interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.

42. Composição, de acordo com a reivindicação 41, caracterizada pelo fato de compreender ainda um polímero

acrílico.

43. Composição, de acordo com a reivindicação 40, caracterizada pelo fato de compreender ainda um polímero de cloreto de vinila.

5 44. Composição, de acordo com a reivindicação 41, caracterizada pelo fato de compreender ainda um polímero de cloreto de vinila.

45. Composição, de acordo com a reivindicação 42, caracterizada pelo fato de compreender ainda um polímero  
10 de cloreto de vinila.

46. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um componente formado da composição conforme definida pela reivindicação 40.

47. Processo para preparar um polímero baseado em etileno  
15 clorado, caracterizado pelo fato de compreender: clorar um polímero baseado em etileno numa mistura reagente de pasta semifluida aquosa, e primeiro, aumentar a temperatura da mistura reagente de uma temperatura menor  $T_1$  para uma temperatura maior  $T_2$ , e, subseqüentemente,  
20 aumentar a temperatura da mistura reagente para uma temperatura  $T_3$ , na qual  $T_3 \geq T_2$ , e manter na temperatura  $T_3$  por um tempo,  $t$ ; e 60 por cento em peso ou mais da quantidade total de cloro adicionada à mistura reagente ser adicionada durante o período quando a temperatura da  
25 mistura reagente aumentar de  $T_1$  para  $T_2$ , e 40 por cento em peso ou menos da quantidade total de cloro adicionada à mistura reagente ser adicionada durante o tempo  $t$ ; e a temperatura  $T_1$  ser de 50°C a 100°C, e a temperatura  $T_2$  ser de 100°C a 120°C, e  $T_3$  ser maior que 110°C; e o  
30 polímero baseado em etileno ter um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor que 350.000 g/mol.

48. Processo, de acordo com a reivindicação 47, caracterizado pelo fato de 60 a 80 por cento em peso da quantidade de cloro adicionado à mistura reagente, ser  
35 adicionada durante o período quando a temperatura da mistura reagente aumentar de  $T_1$  para  $T_2$ , e de 20 a 40 por cento em peso da quantidade de cloro adicionado à mistura

reagente, ser adicionada durante o tempo  $t$ .

49. Processo, de acordo com a reivindicação 47, caracterizado pelo fato de 70 a 80 por cento em peso da quantidade de cloro adicionado à mistura reagente, ser adicionada durante o período quando a temperatura da  
5 mistura reagente aumentar de  $T_1$  para  $T_2$ , e de 20 a 30 por cento em peso da quantidade de cloro adicionado à mistura reagente, ser adicionada durante o tempo  $t$ .

50. Polímero baseado em etileno clorado, caracterizado  
10 pelo fato de se formar do processo conforme definido pela reivindicação 47.

51. Processo para preparar um polímero baseado em etileno clorado, caracterizado pelo fato de compreender: clorar um polímero baseado em etileno numa mistura reagente de  
15 pasta semifluida aquosa, e primeiro, aumentar a temperatura da mistura reagente de uma temperatura menor  $T_1$  para uma temperatura maior  $T_2$ , e, subseqüentemente, aumentar a temperatura da mistura reagente para uma temperatura  $T_3$ , na qual  $T_3 \geq T_2$ ; e 60 por cento em peso ou  
20 mais da quantidade total de cloro adicionado à mistura reagente ser adicionada durante o período quando a temperatura da mistura reagente aumentar de  $T_1$  para  $T_2$ , e a temperatura  $T_1$  ser de 90°C a 110°C, e a temperatura  $T_2$  ser de  $T_1$  a 135°C, e  $T_3$  ser maior que 110°C e menor que a  
25 temperatura de fusão ( $T_m$ ) do polímero baseado em etileno; e o polímero baseado em etileno ter um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , menor que 350.000 g/mol e maior que 150.000 g/mol.

52. Processo, de acordo com a reivindicação 51,  
30 caracterizado pelo fato de 70 por cento em peso ou mais da quantidade total de cloro adicionado à mistura reagente ser adicionada durante o período quando a temperatura da mistura reagente aumentar de  $T_1$  para  $T_2$ .

53. Processo, de acordo com a reivindicação 51,  
35 caracterizado pelo fato de 60 a 90 por cento em peso da quantidade total de cloro adicionado à mistura reagente ser adicionada durante o período quando a temperatura da

mistura reagente aumentar de  $T_1$  para  $T_2$ .

54. Processo, de acordo com a reivindicação 51, caracterizado pelo fato de 70 a 80 por cento em peso da quantidade total de cloro adicionado à mistura reagente ser adicionada durante o período quando a temperatura da

5

mistura reagente aumentar de  $T_1$  para  $T_2$ .  
55. Polímero baseado em etileno clorado, caracterizado pelo fato de se formar do processo conforme definido pela reivindicação 51.

10

56. Processo, de acordo com a reivindicação 47, caracterizado pelo fato de  $T_2$  ser de 100°C a 110°C.

57. Processo, de acordo com a reivindicação 47, caracterizado pelo fato de  $T_3 > \{T_m \text{ (polímero-base)} - 10^\circ\text{C}\}$ .

15

58. Processo, de acordo com a reivindicação 56, caracterizado pelo fato de  $T_3 > \{T_m \text{ (polímero-base)} - 10^\circ\text{C}\}$ .

59. Processo, de acordo com a reivindicação 51, caracterizado pelo fato de  $T_2$  ser de  $T_1$  a 120°C.

60. Processo, de acordo com a reivindicação 51, caracterizado pelo fato de  $T_2$  ser de  $T_1$  a 110°C.

RESUMO

"POLÍMERO BASEADO EM ETILENO CLORADO, COMPOSIÇÃO, ARTIGO, E PROCESSO PARA PREPARAR UM POLÍMERO BASEADO EM ETILENO CLORADO".

5 A invenção provê um polímero baseado em etileno clorado, processo para preparar o mesmo, e composições e artigos preparados com o mesmo. O polímero baseado em etileno clorado tem uma baixa cristalinidade residual, por exemplo, menor que 8 por cento, uma temperatura de  
10 cristalização,  $T_c$ , relativamente alta, por exemplo maior ou igual a 25°C, um peso molecular médio ponderal,  $M_w$ , por exemplo, menor ou igual a 325.000 g/mol.