

**(11) Número de Publicação: PT 743327 E**

**(51) Classificação Internacional: (Ed. 6)**  
C08F010/02 A C08J005/18 B  
H01B003/00 B H01B009/00 B

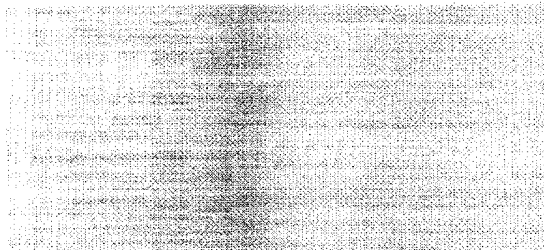
**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

<b>(22) Data de depósito:</b> 1996.05.16	<b>(73) Titular(es):</b> UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHN. CORP. 39 OLD RIDGEBURY ROAD, DANBURY, EST. CONNECT. 06817-0001 US
<b>(30) Prioridade:</b> 1995.05.16 US 442453	
<b>(43) Data de publicação do pedido:</b> 1996.11.20	<b>(72) Inventor(es):</b> LAURENCE HERBERT GROSS US TONG CHEN US GEORGE NORRIS FOSTER US DAY-CHYUAN LEE US ROBERT HAROLD VOGEL US
<b>(45) Data e BPI da concessão:</b> 2001.04.11	<b>(74) Mandatário(s):</b> JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DO SALITRE, 195 R/C DTO 1250 LISBOA PT

**(54) Epígrafe:** POLÍMEROS DE ETILENO COM PROCESSABILIDADE REFORÇADA

**(57) Resumo:**

POLÍMEROS DE ETILENO COM PROCESSABILIDADE REFORÇADA



FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. <input checked="" type="checkbox"/>		MOD. UTI. <input type="checkbox"/>	MOD. IND. <input type="checkbox"/>	DES. IND. <input type="checkbox"/>	TOP. SEMIC. <input type="checkbox"/>	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º <u>743 327</u> (11)		N.º Objectos <input type="checkbox"/>		N.º Desenhos <input type="checkbox"/>		DATA DO PEDIDO ___/___/___ (22)
REQUERENTE (71) UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION, norte- (NOME E MORADA) - americana, industrial, com sede em 39 Old Ridgebury Road, Danbury, Connecticut 06817-0001, Estados Unidos da América  CÓDIGO POSTAL _____						
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) Chen, Tong, Foster, George Norris, Lee, Day-Chyuan, Vogel, Robert Harold, Kurtz, Stuart Jacob, Gross, Laurence Herbert, Wasserman, Scott Hanley						
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)			FIGURA ( para interpretação do resumo)			
DATA DO PEDIDO	PAÍS DE ORIGEM	N.º DO PEDIDO				
EPÍGRAFE (54) "POLÍMEROS DE ETILENO COM PROCESSABILIDADE REFORÇADA"						
RESUMO (max. 150 palavras) (57)  Proporciona-se um polímero de etileno que tem um Índice de Polidispersabilidade de pelo menos cerca de 3,0, um índice de fusão MI e um Índice de Espectro de Relaxação, RSI, tal como $(RSI)(MI^\alpha)$ maior do que aproximadamente 26 quando $\alpha$ é aproximadamente 0,7 e um Índice de Distribuição do Comprimento da Cadeia Cristalizável, $L_w/L_n$ , menor do que cerca de 3. Esse polímero de etileno tem processabilidade equivalente ou superior a polietileno de						

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

SISTEMA INPI

Campo das Cebolas - 1149 - 035 LISBOA  
Telefs.: 01 888 51 51 / 2 / 3  
Linha azul: 01 888 10 78 • Fax: 01 887 53 08 - 886 00 66  
E-mail: inpi @ mail. telepac. pt

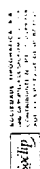


INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
MINISTÉRIO DA ECONOMIA

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

PAT. INV. <input type="checkbox"/>	MOD. UTI. <input type="checkbox"/>	MOD. IND. <input type="checkbox"/>	DES. IND. <input type="checkbox"/>	TOP. SEMIC. <input type="checkbox"/>	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º _____ (11)		N.º Objectos _____ N.º Desenhos _____		DATA DO PEDIDO ____/____/____ (22)	
<b>RESUMO</b> (continuação) (57)					
<p>alta pressão mesmo convencional, com um índice de fusão semelhante, embora não necessite de ser preparado sob condições reaccionais de elevada pressão.</p>					

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS



1 288

## Descrição

### **“Polímeros de etileno com processabilidade reforçada”**

Esta invenção refere-se a polímeros de etileno com processabilidade reforçada, especialmente a possibilidade de ser extrudidos, e uma distribuição apertada de comónómeros que pode ser vantajosamente feita num processo de baixa pressão. As propriedades de extrusão da massa fundida destes polímeros de etileno são superiores às do polietileno linear de baixa densidade convencional e equivalente ou superior às de polietileno de pequena densidade e elevada pressão com índice de fusão semelhante.

### ENQUADRAMENTO GERAL

O polietileno linear pode ser facilmente produzido em processos de baixa pressão, por exemplo reactores em leito fluidizado em fase gasosa. As suas propriedades mecânicas tais como tenacidade, resistência à tracção e alongamento, são boas. No entanto, a sua processabilidade é deficiente. O polietileno linear tem tendência para fractura de fusão e experimenta problemas de instabilidade da teia tais como elevado estrangulamento interior e ressonância de estiramento quando transformado em películas que são laminadas.

Polietileno de elevada pressão e baixa densidade, que é muito ramificado, é preferido ao polietileno linear de pequena densidade para aplicações que necessitam de facilidade de processamento. Polietileno de alta pressão e pequena densidade pode, por exemplo, ser facilmente extrudido com a obtenção de películas sem sofrer de fractura de fusão, sobreaquecimento ou problemas de instabilidade da teia. No entanto, os processos convencionais para fazer essas resinas necessitam reactores tubulares ou autoclaves que operam a pressão extremamente alta (da ordem de

$2\ 008 \times 10^{-8}$  a  $3\ 103 \times 10^{-8}$  Pa (30 000 a 45 000 psi)) e altas temperaturas (200 a 350°C) e são necessariamente difíceis e dispendiosos de trabalhar. Além disso, por causa da sua natureza altamente ramificada, as propriedades mecânicas do polietileno de pequena densidade e elevada pressão são inferiores às do polietileno linear de pequena densidade.

Vários investigadores neste campo tentaram encontrar uma saída para a fraca processabilidade de polietileno linear introduzindo ramificações de cadeia comprida no polietileno linear. As patentes norte-americanas N<sup>os</sup> 5 272 236; 5 380 810; e 5 278 272 concedidas a Lai et al. e o pedido PCT N.º WO 93/08221, todos cedidos a The Dow Chemical Company, descrevem polímero olefinicos “substancialmente lineares” que têm certas propriedades que originam processabilidade aperfeiçoada, incluindo cerca de 0,01 a 3 ramificações de cadeia comprida por 1000 átomos de carbono da cadeia principal e uma distribuição de peso molecular de cerca de 1,5 até cerca de 2,5.

Semelhantemente, o pedido PCT N.º WO 94/07930 transferido para Exxon Chemical Patents Inc. descreve polímeros que têm menos do que 5 ramificações lineares compridas por 1000 átomos de carbono da cadeia principal com pelo menos algumas ramificações tendo um peso molecular maior do que o peso molecular crítico para o emaranhamento do polímero. WO 94/07930 afirma que estes polímeros têm processabilidade superior que as massas fundidas e propriedades mecânicas superiores que os sólidos.

A patente norte-americana N.º 5 374 700 concedida a Tsutsui et al. descreve copolímeros de etileno que afirma terem distribuições de composição apertadas e excelente tensão de fusão. As assim chamadas velocidades de escoamento em massa

fundida destes copolímeros varia entre 0,001 e 50 g/10 min., medido a uma temperatura de 190°C e a uma carga de 2,16 kg, isto é, a mesma que o índice de fusão.

EP-A-0659773 revela um processo em fase gasosa para produzir polietileno que contém ramificações de cadeia comprida, sendo o catalisador particular utilizado eficaz em incorporar até 3 ramificações de cadeia comprida por 1000 átomos de carbono na cadeia principal de polietileno.

WO-A-95/35333 divulga copolímeros de etileno em que (a) na análise de TREF ("Temperature Rising Elution Fractionating" - Fraccionamento por Eluição a Temperatura Crescente), uma quantidade igual a pelo menos 90% em peso de copolímero é eluída dentro de um intervalo de temperatura menor do que 50°C, e (b)  $M_w/M_n > 3$ , em que  $M_w$  é o peso molecular médio em peso e  $M_n$  é o peso molecular médio em número, ambos determinados por meio de GPC.

Finalmente, o pedido PCT N.º WO 94/19381 transferido para Idemitsu Kosan Co., Ltd., refere-se a um copolímero de etileno derivado de etileno e de uma olefina com 3-20 átomos de carbono que diz ter boa processabilidade e controlabilidade em relação a várias propriedades tais como massa volúmica, ponto de fusão e cristalinidade. O copolímero caracteriza-se pelo facto de 1) a cadeia principal do polímero não conter carbono quaternário; 2) a energia de activação do escoamento em fusão ( $E_a$ ) ser 8-20 kcal/mol, e 3) quando a constante de Huggins  $k$  é comparada com a de um polietileno linear que tem a mesma viscosidade limite que o copolímero, sendo a medição de viscosidade realizada em decalina a 135°C, a relação é a seguinte:  $1,12 < k_1/k_2 \leq 5$  (em que  $k_1$  é a constante de Huggins do copolímero e  $k_2$  é a do polietileno linear).

Descobriu-se uma nova classe de polímeros de etileno que tem excelente processabilidade que é equivalente à ou ultrapassa a do polietileno de pequena densidade de elevada pressão com um índice de fusão semelhante. Esses polímeros de etileno possuem um conjunto único de propriedades que não se encontram nas resinas de polietileno da técnica anterior.

### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção proporciona um polímero de etileno que tem:

um Índice de Poldispersabilidade (PDI) de pelo menos 3,0 em que o Índice de Poldispersabilidade é igual ao quociente do peso molecular médio em peso do polímero e o peso molecular médio em número do polímero;

um índice de fusão, MI, medido de acordo com ASTM D-1238, condição E, a 190°C e um Índice do Espectro de Relaxação, RSI, em unidades sem dimensões tal que  $(RSI)(MI^{0.7})$  é maior que cerca de 26; e

um Índice de Distribuição do Comprimento da Cadeia cristalizável,  $L_w/L_n$ , menor que cerca de 3, em que  $L_w$  é o comprimento da cadeia média em peso entre ramificações do polímero e  $L_n$  é o comprimento médio da cadeia em número entre ramificações do polímero.

O polímero de etileno é eficientemente extrudido apresentando menor pressão à cabeça e amperagem do que os valores convencionais de polietileno linear de baixa densidade ou do mais recente polietileno comercialmente disponível feito com metaloceno.

O polímero de etileno, que pode ser um homopolímero de etileno ou um interpolímero de etileno, pode ser facilmente fabricado numa variedade de artigos úteis tais como películas de finalidade gerais, películas transparentes, películas de

encolhimento, revestimentos de extrusão, isolamento de fio e cabos e/ou encamisamento de cabos de potência reticulados, artigos moldados por injeção, sopragem ou moldação rotacional e isolamento e encamisamento semicondutor por exemplo, camisas isoladores e/ou camisas semicondutoras e/ou placas de protecção utilizando métodos bem conhecidos da técnica.

### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 é uma representação gráfica de  $(RSI)(MI^a)$  é em função do índice de fusão (MI) para polímeros de etileno da invenção e vários outros polietilenos.

A Figura 2 é uma representação gráfica da Constante de Velocidade de Cristalização (CRC) em função da massa volúmica para polímeros de etileno da invenção e vários outros polietilenos.

### DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DA INVENÇÃO

Os polímeros de etileno da invenção incluem homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno e 1 a 40 por cento em peso de alfa-olefinas lineares ou ramificadas superiores contendo 3 a 20, preferivelmente 4 a 20 átomos de carbono, com densidades compreendidas no intervalo de 0,86 a 0,95. As alfa-olefinas superiores apropriadas incluem, por exemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno e 3,5,5-trimetil 1-hexeno. Dienos, particularmente dienos não conjugados, podem também ser polimerizados com o etileno. Dienos não conjugados apropriados são hidrocarbonetos diénicos lineares, ramificados ou cíclicos que têm 5 a 20 átomos de carbono. Dienos especialmente preferidos incluem 1,5-hexadieno, 5-vinil-2-norboneno e 1,7-octadieno. Polímeros de etileno também incluem, por exemplo, borrachas de etileno/propileno (EPR's) e terpolímeros etileno/propileno/dieno (EPDM's). Também podem ser incluídos como

comonómeros compostos aromáticos que têm insaturação vinílica tais como estireno e estirenos substituídos. Polímeros de etileno particularmente preferidos compreendem etileno e 1 a 40 por cento em peso de um ou mais comonómeros descritos antes.

Os polímeros de etileno têm Índices de Polidispersabilidade não corrigidos para a ramificação de cadeias compridas de pelo menos cerca de 3,0, preferivelmente pelo menos cerca de 4,0, indicando que estes polímeros de etileno têm distribuições de peso molecular que são vantajosamente muito largas. O Índice de Polidispersabilidade (PDI) de um polímero é definido como o quociente do peso molecular médio em peso do polímero para o peso molecular médio em número do polímero ( $M_w/M_n$ ). PDI, não corrigido para a ramificação de cadeia comprida é determinado utilizando cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) com um instrumento WATERS 150C GPC operando a 140°C com 1,2,4-triclorobenzeno a um caudal de 1 ml/min. A gama do tamanho dos poros do conjunto da coluna proporciona uma separação de massa moleculares que cobre a gama de 200 a 10 000 000 Daltons. Como padrão de calibração utiliza-se o padrão de polietileno National Institute of Standards Technology NBS 1475 ou 1496 para obter a distribuição de peso molecular não corrigido (supondo o polímero linear).

Os presentes polímeros de etileno têm propriedades reológicas únicas que conferem resistência à fusão superior, comportamento de aumento da fluidez e excelente tracção para baixo que permite que sejam processados de maneira extremamente fácil. Essa processabilidade reforçada provoca a facilidade tanto de extrusão como nos processos de fabricação, tais como película soprada, moldação por sopragem, revestimento por extrusão e operações de extrusão de fio e cabo. Em

7255

particular, os polímeros de etileno têm índices de fusão, MI, e Índices do Espectro de Relaxação, RSI, tais que, para um dado polímero de etileno:

$$(RSI)(MI^\alpha) > \text{aproximadamente } 26 \text{ quando } \alpha \text{ é cerca de } 0,7.$$

Preferivelmente,

$$(RSI)(MI^\alpha) > \text{aproximadamente } 30 \text{ quando } \alpha \text{ é cerca de } 0,7.$$

Nestas fórmulas imediatamente acima, MI é o índice de fusão do polímero expresso como gramas por 10 minutos, determinado de acordo com ASTM D-1238, condição E, a 190°C e RSI é o Índice do Espectro de Relaxação do polímero em unidades sem dimensões.

O RSI do polímero de etileno é determinado submetendo em primeiro lugar o polímero a uma deformação de corte e medindo a sua resposta à deformação usando um reômetro. Como se sabe na técnica, como base na resposta do polímero e na mecânica e geometria do reômetro usado, o módulo de relaxação  $G(t)$  ou os módulos dinâmicos  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  podem ser determinados como funções de tempo  $t$  ou da frequência  $\omega$ , respectivamente (Vide J. M. Dealy e K. F. Wissbrun, Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing, Van Nostrand Reinhold, 1990, pp. 269-297). A ligação matemática entre os módulos dinâmicos e de armazenagem é uma relação de integral de transformada de Fourier, mas um conjunto de dados pode também ser calculado a partir do outro utilizando o bem conhecido espectro de relaxação (Vide S. H. Wasserman, J. Rheology, Vol. 39, pp. 601-625 (1995)). Usando um modelo mecânico clássico pode definir-se um espectro discreto de relaxação que consiste numa série de relaxações ou “modos”, cada um com uma intensidade característica ou “peso” e tempo de relaxação. Usando esse espectro, os módulos são redispersos como:

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N g_i \frac{(\omega\lambda_i)^2}{1 + (\omega\lambda_i)^2}$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^N g_i \frac{\omega\lambda_i}{1 + (\omega\lambda_i)^2}$$

$$G(t) = \sum_{i=1}^N g_i \exp(-t/\lambda_i)$$

nas quais  $N$  é o número de modos e  $g_i$  e  $\lambda_i$  são o peso e o tempo para cada um dos modos (Vide J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, John Wiley & Sons, 1980, pp. 224-263). Um espectro de relaxação pode ser definido para o polímero usando software como por exemplo software reológico IROS®, que é comercialmente disponível em IRIS Development. Uma vez que a distribuição dos modos no espectro de relaxação seja calculada, o primeiro e o segundo momentos da distribuição, que são análogos a  $M_n$  e  $M_w$ , o primeiro e o segundo momentos da distribuição do peso molecular são calculados como se indica seguidamente:

$$g_I = \sum_{i=1}^N g_i / \sum_{i=1}^N g_i / \lambda_i$$

$$g_{II} = \sum_{i=1}^N g_i \lambda_i / \sum_{i=1}^N g_i$$

RSI é definido como  $g_{II}/g_I$ .

Como RSI é sensível a parâmetros como uma distribuição de peso molecular do polímero, peso molecular e ramificação de cadeias compridas, é um indicador de confiança da processabilidade de um polímero. Quanto maior for o valor de RSI, melhor é a processabilidade do polímero.

Além disso, os polímeros de etileno têm um Índice de Distribuição do Comprimento da Cadeia Cristalizável,  $L_w/L_n$ , maior do que cerca de 3, preferivelmente menor do que cerca de 2, indicando que eles têm distribuições de comonomero apertadas e portanto uma substancial homogeneidade composicional.

O Índice de Distribuição do Comprimento de Cadeia Cristalizável é determinado usando Fraccionamento de Eluição com Aumento da Temperatura (TREF), como é descrito em Wild et al., J. Polymer Sci., Poly Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982). Uma solução diluída do polímero de etileno num solvente como 1,2,4-triclorobenzeno, a 1-4 mg/ml, é carregada a alta temperatura para uma coluna com enchimento. Deixa-se então arrefecer lentamente a coluna a 0,1°C/min. até à temperatura ambiente de uma maneira controlada de tal modo que o polímero de etileno é cristalizado no enchimento a fim de aumentar as ramificações (ou diminuir a cristalinidade) com a temperatura decrescente. A coluna é então aquecida de uma maneira controlada a 0,7°C/min até acima de 140°C com um caudal de passagem constante de solvente igual a 2 ml/min através da coluna. As fracções do polímero quando são eluídas têm ramificação decrescente (ou cristalinidade crescente) com o aumento de temperatura. Utiliza-se o detector de concentração de infravermelhos para monitorizar as concentrações do efluente. A partir dos dados de temperatura TREF, pode obter-se a frequência das ramificações para um dado comonómero. Por consequência, pode calcular-se os comprimentos da cadeia principal entre ramificações, expressos como  $L_w$  e  $L_n$ , procedendo como se refere em seguida.  $L_w$  é o comprimento médio da cadeia em peso entre ramificações:

$$L_w = \sum_i w_i L_i$$

e  $L_n$  é o comprimento médio da cadeia em número entre ramificações:

$$L_n = 1 / \sum_i (w_i / L_i),$$

nas quais  $w_i$  é a fracção em peso do componente  $i$  do polímero que tem um distanciamento médio da cadeia do esqueleto  $L_i$  entre dois pontos adjacentes da ramificação.

Opcionalmente, as distribuições do comonomero dos polimeros de etileno podem caracterizar-se usando Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC). Com DSC, mede-se a temperatura de fusão de um polímero por meio de um Calorímetro de Varrimento Diferencial, tal como o DSC 2920 comercialmente disponível a partir de Thermal Analysis Instruments, Inc. Uma amostra de polímero de cerca de 5 mg vedada para uma pena de alumínio é primeiramente aquecida a 160°C com uma velocidade de 10°C/min e em seguida arrefeceu-se a -20°C também com uma velocidade de 10°C/min. Este é seguido por um segundo aquecimento a 160°C com uma velocidade de 10°C/min. A temperatura de fusão do pico durante a segunda fusão endotérmica é registada como o ponto de fusão do polímero.

As propriedades relacionadas por DSC que os presentes polímeros de etileno preferivelmente têm são 1) Índice de Homogeneidade de DSC, DSC-HI de pelo menos aproximadamente 7, preferivelmente pelo menos aproximadamente 9, e 2) uma Constante da Taxa de Cristalização, CRC, igual a ou maior do que 1.

O DSC-HI é definido da seguinte forma:

$$\text{DSC-HI} = [(T_{m,\text{heterog.}} - T_m) / (T_{m,\text{heterog.}} - T_{m,\text{homog.}})]^{10}$$

na qual  $T_m$  é a temperatura de fusão do pico do polímero de etileno e  $T_{m,\text{heterog.}}$  e  $T_{m,\text{homog.}}$  são temperaturas de fusão do pico de polietileno representativo composicionalmente heterogéneo e composicionalmente homogéneo respectivamente, tendo a mesma densidade que o polímero de etileno. A relação entre o ponto de fusão e a densidade utilizada para os polímeros representativos heterogéneos e homogéneos é a seguinte:

$$\text{homogéneos: } T_m = -6023,5 + 12475,3(\text{densidade}) - 6314,6(\text{densidade})^2$$

$$\text{heterogéneos: } T_m = -49,6 + 189,1(\text{densidade})$$

Os valores CRC dos polímeros de etileno preferivelmente são iguais ou maiores do que 1. CRC é uma medida relativa da velocidade de cristalização sob um dado conjunto de condições e é definida:

$$\text{CRC}(\text{g}/\text{cm}^3) = (\text{densidade})(T_c/T_{1,2})$$

na qual  $T_c$  é temperatura de cristalização do pico do polímero e  $T_{1,2}$  é a temperatura à qual 50 por cento em peso das frações cristalizáveis do polímero cristalizaram. Ambas as temperaturas  $T_c$  e  $T_{1,2}$  são determinadas a partir da recristalização exotérmica obtida com medições de DSC dos processos de recristalização não exotérmicos. A densidade do polímero é medida de acordo com ASTM D-1505.

Outra característica preferida dos presentes polímeros de etileno é que eles contêm pelo menos 0,3 ramificações de cadeia longa por 1000 átomos de carbono da cadeia principal. Isto contribui para a sua excelente processabilidade. Preferivelmente, os polímeros de etileno contêm pelo menos 0,5 ramificações de cadeia longa por 1000 átomos de carbono da cadeia principal. Mais preferivelmente, os polímeros de etileno contêm pelo menos 0,7 ramificações de cadeia longa por 1000 átomos de carbono de cadeia principal. A ramificação de cadeia longa ou LCB é medida por cromatografia de extrusão de tamanho acoplado (SEC) com a viscometria da solução usando o instrumento Waters 150C GPC (Waters Corporation) com um viscosímetro diferencial on-line feito por Viscotek Corporation usando as mesmas condições experimentais que se descrevem para a cromatografia por exclusão de tamanho padrão. Um padrão de polietileno de distribuição de peso molecular conhecida e a viscosidade intrínseca em 1,2,4-triclorobenzeno a 140°C, tais como NBS 1475 ou 1496, é usado para realizar a calibração. Os valores LCB são derivados da proporção da viscosidade do polímero

ramificado para polímero linear do mesmo peso molecular. (Vide Mirabella, F. M., Jr.; e Wild, L., Polymer Characterization. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 227, 1990, p. 23). Um valor épsilon de 0,75 é utilizado para relacionar o quociente da viscosidade para o quociente do raio de giração de mínimos quadrados do polímero ramificado para o polímero linear também ao mesmo peso molecular. (Vide Foster, G. N., MacRury, T. B., Hamielec, A. E., Liquid Chromatography of Polymer and Related Materials II, Ed. – J. Cazes e X. Delamere, Marcel Dekker, Nova Iorque). Este quociente de raios de giração é utilizado nos cálculos LCB pela relação Zimm-Stockmayer (Zimm, B. H. e Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., vol. 17, p. 1301, 1949), como descrito em Developments in Polymer Characterization – 4, Dawkins, J. V., ed., Applied Science, Barking, 1993.

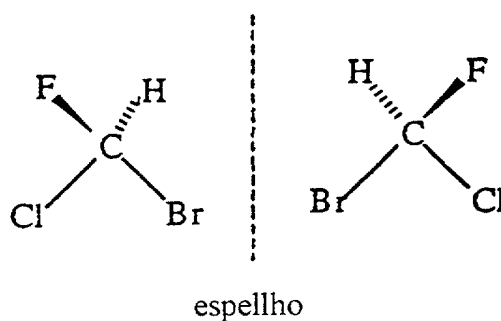
Os polímeros de etileno podem ser preparados por qualquer suspensão, solução, lama ou processo de polimerização em fase gasosa convencional, usando as condições da reacção bem conhecidas na técnica. Pode empregar-se um reactor ou vários reactores em série. A polimerização em fase gasosa é preferida usando um ou mais reactores em leito fluidizado. Prefere-se a polimerização em fase gasosa utilizando um ou mais reactores em leito fluidizado.

Semelhantemente, composições catalíticas que se podem usar para produzir os polímeros de etileno da invenção são quaisquer das conhecidas para a polimerização de etileno, tais como as que compreendem um ou mais catalisadores convencionais de Ziegler-Natta, assim como os catalisadores de metalloceno mais recentes, ambos bem documentados na literatura. O uso de um sistema de catalisador misto dentro de ou entre famílias de catalisador pode também ser utilizado para fazer os polímeros de etileno da invenção.

No entanto, descobriu-se que um processo preferido para a preparação dos polímeros de etileno compreende fazer contactar, sob fase gasosa e em condições de polimerização, etileno e opcionalmente uma alfa-olefina superior com uma composição catalítica que compreende: a) estereoisómeros racémicos e meso-estereoisómeros de um catalisador de metaloceno em ponte que contém dois ligandos de cicloalcadienilo unidos por uma ligação em ponte e complexados até um átomo de metal, cada cicloalcadienilo ligando tendo uma quiralidade facial, e b) um cocatalisador escolhido do grupo que consiste em metilaluminoxano e metilaluminoxano modificado.

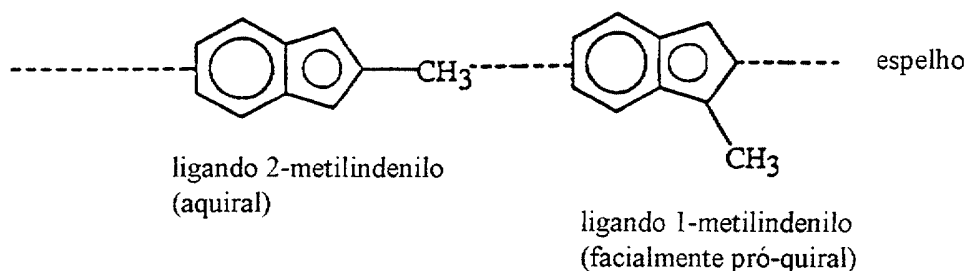
Preferivelmente, o átomo metálico é titânico, zircónio ou háfnio. Mais preferivelmente, o átomo metálico é zircónio.

Cada um dos ligandos de cicloalcadienilo do catalisador de metaloceno em ponte tem quiralidade facial. Quiralidade é utilizada para descrever moléculas ou ligandos assimétricos cujas imagens simétricas não são sobreponíveis (isto é, que tem uma “forma esquerda e forma direita”). Nas moléculas não cíclicas, há um centro quiral. No seguinte caso, o centro quiral é o átomo de carbono:



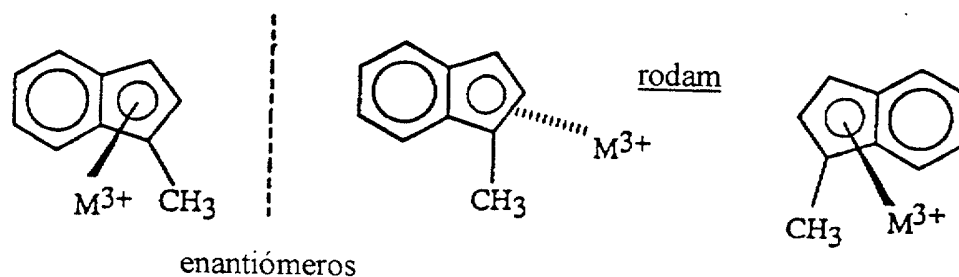
Em sistemas cíclicos, pode existir um plano de quiralidade, que origina quiralidade facial. Para ilustrar o conceito de quiralidade facial, utiliza-se o ligando indenilo como um exemplo. O ligando indenilo pode ser visto como um ligando

ciclopentadienilo que contém dois substituintes que são ligados para formar um anel de 6 átomos de carbono. Um indenilo não substituído (isto é, um ligando ciclopentadienilo que contém apenas os dois substituintes que formam o anel hexagonal) não tem quiralidade. Se um substituinte quiral é ligado ao ligando indenilo, o ligando é descrito em termos da quiralidade do centro quiral do substituinte. No entanto, se um ou mais substituintes aquirais são ligados ao ligando indenilo e não há plano de simetria especular, o ligando indenilo substituído (o ligando ciclopentadienilo que contém os dois substituintes ligados para formar o anel hexagonal mais um ou mais substituintes aquirais adicionais) diz-se então que tem quiralidade facial:



Assim, o ligando 2-metilindenilo não tem quiralidade (facial nem de outra forma) mas o ligando 1-metilindelino tem pró-quiralidade facial.

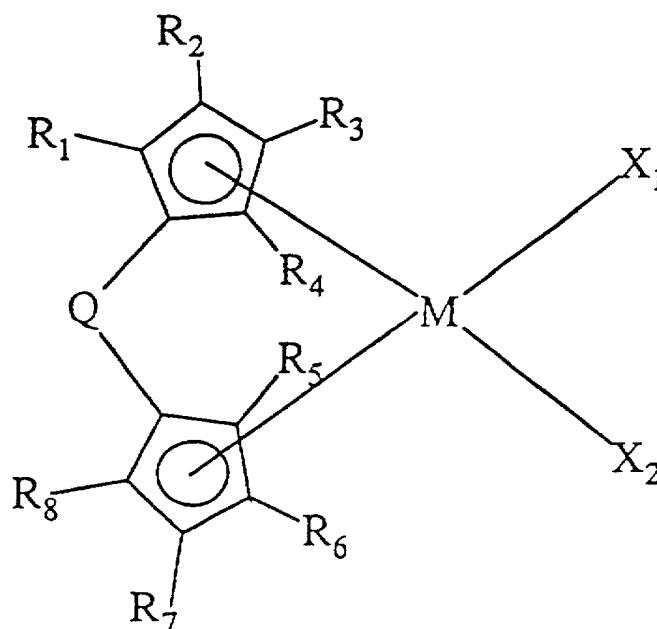
O termo quiralidade facial implica que exista um plano de quiralidade que incorpora o ligando indenilo. Um metal (M) pode coordenar-se a uma das duas faces quirais do ligando 1-metilindenilo, formando uma base para a discriminação entre as duas faces pró-quirais. Desta forma, os enantiómeros:



Quando há dois desses ligandos numa molécula, tendo cada um quiralidade facial e coordenados a um metal, resultam quatro estereoisómeros possíveis: o metal pode coordenar-se à face *R* de cada ligando (*R, R'*) ou à face *S* de cada ligando (*S, S'*) ou pode coordenar-se a uma de cada face (*R, S'* e *S, R'*), em que *R, R', S* e *S'* se referem às configurações absolutas dos ligandos. Os estereoisómeros *R, R'* e *S, S'* são colectivamente chamados os estereoisómeros racémicos, enquanto os estereoisómeros *R, S'* e *S, R'* são chamados os meso estereoisómeros.

Quando se utiliza a composição de catalisador preferida compreendendo o catalisador de metaloceno em ponte contendo ligandos cicloalcadienilo que têm quiralidade facial, é necessário que os dois estereoisómeros racémicos e meso estereoisómeros estejam presentes na composição de catalisador em quantidades maiores do que as quantidades triviais. Preferivelmente, tanto os estereoisómeros racémicos como os meso estereoisómeros estão presentes durante polimerização numa quantidade maior do que cerca de 6, mais preferivelmente 10 por cento em peso da quantidade total de catalisador de metaloceno em ponte que contém ligandos cicloalcadienilo tendo quiralidade facial. Essa quantidade é independente da proporção de estereoisómero racémico para meso estereoisómero presente no catalisador de metaloceno em ponte contendo ligandos de cicloalcadienilo com quiralidade facial antes de se combinar com o metilaluminoxano ou co-catalisador de metilaluminoxano para formar a composição de catalisador activado.

Numa forma de realização preferida, o catalisador de metalloceno em ponte que contém dois ligandos cicloalcadienilo com quiralidade facial tem a fórmula:



na qual  $R_1$  a  $R_8$  são substituintes monovalentes iguais ou diferentes escolhidos de alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, hidrogénio, halogéneo ou hidrocarboxi e quaisquer dois substituintes  $R_1$  a  $R_8$  podem ser ligados para formar um anel de 4-8 átomos de carbono, de tal modo que se  $R_1 = R_4$  então  $R_2 \neq R_3$ , e se  $R_2 = R_3$  então  $R_1 \neq R_4$ , e se  $R_5 = R_8$  então  $R_6 \neq R_7$ , e se  $R_6 = R_7$  então  $R_5 \neq R_8$ , denotando o símbolo “=” equivalência tanto química como estereoquímica;

Q é um substituinte bivalente escolhido de alquilideno, dialquilsilileno, dialquilgermileno e cicloalquilideno;

M é um metal de transição escolhido do Grupo 4, e é preferivelmente zircónio ou háfnio; e

$X_1$  e  $X_2$  são iguais ou diferentes, e são ligandos monovalentes escolhidos de alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, hidrogénio, halogéneo, hidrocarboxi, ariloxi, dialquilamido, carboxilato, tiolato e tioariloxi.

Os seguintes compostos são exemplos ilustrativos mas não limitativos de catalisadores de metalloceno em ponte úteis que contêm dois ligandos cicloalca dienilo com quiralidade facial:

dicloreto de dimetilsililenobis(indenil)zircónio,

dicloreto de etilenobis(indenil)zircónio,

dicloreto de dimetilsililenobis(4,5,6,7-tetra-hidroindenil)zircónio,

dicloreto de etilenobis(4,5,6,7-tetra-hidroindenil)zircónio,

dicloreto de dimetilsililenobis(2-metilindenil)zircónio,

dicloreto de dimetilsililenobis(2-metil-4,5,6,7-tetra-hidroindenil)zircónio,

dicloreto de metilfenilsililenobis(2-metilindenil)zircónio,

dicloreto de dimetilsililenobis(2,4,7-trimetilindenil)zircónio,

dicloreto de etilenobis(2-metilindenil)zircónio,

dicloreto de etilenobis(2-metil-4,5,6,7-tetra-hidroindenil)zircónio,

dicloreto de dimetilsililenobis(2-metilindenil)zircónio,

dicloreto de dimetilsililenobis(2-metil-4-fenilindenil)zircónio,

dicloreto de dimetilsililenobis(2-metil-4-isopropilindenil)zircónio,

dicloreto de dimetilsililenobis(2-metil-4-naftilindenil)zircónio,

cloreto de fenóxido de dimetilsililenobis(2-metilindenil)zircónio,

difenóxido de dimetilsililenobis(2-metilindenil)zircónio,

bis(dimetilamida) de dimetilsililenobis(2-metilindenil)zircónio,

bis(benzoato) de dimetilsililenobis(2-metilindenil)zircónio,

cloreto de etóxido de dimetilsililenobis(2-metilindenil)zircónio,

dietóxido de dimetilsililenobis(2-metilindenil)zircónio,

bis(ciclo-hexanóxido) de dimetilsililenobis(2-metilindenil)zircónio,

catecolato de dimetilsililenobis(2-metilindenil)zircónio,  
dicloreto de dimetilsililenobis(2,4-dimetilciclopentadienil)zircónio,  
dicloreto de dimetilsililenobis(2-metil-4-t-butilciclopentadienil)zircónio, e  
dicloreto de etilenobis(2,4-dimetilciclopentadienil)zircónio.

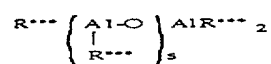
Preferivelmente, o catalisador de metalloceno em ponte é dicloreto de dimetilsililenobis(2-metilindenil)zircónio, que é definido pela fórmula imediatamente antes quando  $R_1$  e  $R_5$  são cada um metilo;  $R_2$  e  $R_6$  são cada um hidrogénio;  $R_3$  e  $R_4$  são ligados para formar  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ;  $R_7$  e  $R_8$  são ligados para formar  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ; Q é dimetilsilileno; M é zircónio; e  $X_1$  e  $X_2$  são cada um cloreto.

O catalisador de metalloceno em ponte pode ser preparado por um de diferentes processos. O processo de fabricação não é crítico. Por exemplo, vide A. Razavi e J. Ferrara, *J. Organomet. Chem.*, **435**, 299 (1992) e K. P. Reddy e J. L. Petersen, *Organometallics*, **8**, 2107 (1989). Um processo compreende fazer em primeiro lugar reagir dois equivalentes de um ciclopentadieno opcionalmente substituído com um agente desprotonizante metálico tal como um alquil-lítio ou hidreto de potássio num dissolvente orgânico tal como tetra-hidrofurano, seguido por reacção desta solução com uma solução de um equivalente de um composto duplamente halogenado tal como diclorodimetilsilano. O ligando resultante é então isolado por processos convencionais conhecidos pelos especialistas na matéria (tais como destilação ou cromatografia em fase líquida), feito reagir com dois equivalentes de um agente desprotonante metálico como antes, e em seguida feito reagir com um equivalente de tetracloreto de titânio, zircónio ou háfnio, opcionalmente coordenado com moléculas de ligando doador tais como tetra-

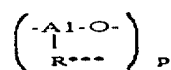
-hidrofurano, no seio de solvente orgânico. O catalisador de metalloceno em ponte resultante é isolado por métodos conhecidos pelos especialistas na matéria tais como recristalização ou sublimação.

Alternativamente, o catalisador de metalloceno em ponte pode ser produzido fazendo em primeiro lugar reagir um equivalente de um ciclopentadieno opcionalmente substituído com um equivalente de agente desprotonante metálico no seio de um solvente orgânico como mencionado antes, seguido por reacção com equivalente de uma molécula que contém um anel com cinco átomos de carbono insaturado a que está ligado um grupo exocíclico susceptível de ataque nucleofílico, tal como um dialquilfulveno. A solução é em seguida arrefecida rapidamente com água e o ligando é isolado por métodos convencionais. Um equivalente do ligando é seguidamente feito reagir com dois equivalentes de agente desprotonizante metálico como antes e a solução resultante é por sua vez feita reagir com um equivalente de um tetracloreto de titânio, zircónio ou háfnio, opcionalmente coordenado com moléculas de ligando doador tais como tetra-hidrofurano, no seio de solvente orgânico. O catalisador de metalloceno em ponte resultante é isolado por métodos conhecidos pelos especialistas na matéria.

O co-catalisador é metilaluminoxano (MAO) ou metilaluminoxano modificado (MMAO). Aluminoxanos são conhecidos na técnica e compreendem alquil aluminoxanos lineares oligoméricos representados pela fórmula:



e alquil aluminoxanos cíclicos oligoméricos da fórmula:



nas quais s é 1-40, preferivelmente 10-20; p é 3-40, preferivelmente 3-20; e R\*\*\* é um grupo alquilo que contém 1 a 12 átomos de carbono, preferivelmente metilo ou um radical arilo tal como um radical fenilo ou naftilo substituído ou não substituído. No caso de metilaluminoxano, R\*\*\* nestas duas últimas fórmulas é metilo. Para metilaluminoxano modificado, R\*\*\* é uma mistura de metilo e de grupos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub> alquilo, em que metilo constitui cerca de 20 a cerca de 80 por cento em peso dos grupos R\*\*\*.

Aluminoxanos podem-se preparar numa variedade de maneiras. Geralmente, uma mistura de aluminoxanos lineares e cíclicos é obtida na preparação de aluminoxanos a partir de, por exemplo, trimetilalumínio e água. Por exemplo, um alumínio alquilo pode ser tratado com água sob a forma de um dissolvente contendo humidade. Como alternativa, pode-se fazer contactar um alumínio alquilo, tal como trimetilalumínio, com um sal hidratado, tal como sulfato ferroso hidratado. O último processo compreende tratar uma solução diluída de trimetilalumínio em, por exemplo, tolueno com uma suspensão de sulfato ferroso hepta-hidratado. É também possível preparar metilaluminoxanos pela reacção de um tetraalquildialuminoxano contendo grupos alquilo em C<sub>2</sub> ou superiores com uma quantidade de trimetilalumínio que é inferior a um excesso estequiométrico. A síntese de metilaluminoxanos pode também ser conseguida pela reacção de um composto de triálquil alumínio ou de um tetraalquildialuminoxano contendo grupos alquilo em C<sub>2</sub> ou superiores com água para formar um polialquilo aluminoxano, que então se faz reagir com trimetilalumínio. Metilaluminoxanos, mais modificados que contêm

tanto grupos metilo como grupos alquilo superiores podem sintetizar-se pela reacção de um polialquilo aluminoxano contendo grupos alquilo em C<sub>2</sub> ou superiores com trimetilalumínio e depois com água como, por exemplo, se divulga na patente norte-americana N.º 5 041 584.

A quantidade de catalisador de metalloceno em ponte e de co-catalisador utilmente empregados na composição catalítica pode variar numa larga gama. Preferivelmente, a composição de catalisador está presente a uma concentração suficiente para proporcionar pelo menos aproximadamente 0,000001, preferivelmente pelo menos cerca de 0,00001 por cento em peso de metal de transição com base no peso total de etileno e outros monómeros. A proporção molar de átomos de alumínio contidos no metilaluminoxano ou metilaluminoxano modificado para átomos de metal contidos no catalisador de metalloceno em ponte é geralmente compreendida no intervalo de 2:1 até 100 000:1, preferivelmente no intervalo de 10:1 até 10 000:1, e mais preferivelmente ainda no intervalo de 30:1 e 2 000:1.

A composição do catalisador pode ser suportada ou não suportada. No caso de uma composição de catalisador suportada, o catalisador de metalloceno em ponte e o co-catalisador podem ser impregnados em ou depositados sobre a superfície dum substrato inerte tal como dióxido de silício, óxido de alumínio, dicloreto de magnésio, poliestireno, polietileno, polipropileno ou policarbonato, de tal modo que a composição de catalisador está compreendida entre 1 e 90 por cento em peso do peso total da composição de catalisador e suporte.

A polimerização realiza-se preferivelmente na fase gasosa num reactor em leito agitado ou fluidizado, usando equipamento e procedimentos bem conhecidos

na técnica. Preferivelmente, utilizam-se pressões superatmoféricas na gama de 6,89 a 6890 kPa (1 a 1000 psi), preferivelmente 344,5 a 2756 kPa (50 a 400 psi), e mais preferivelmente 689 a 2067 kPa (100 a 300 psi), e temperaturas no intervalo de 30 a 130°C, preferivelmente 65 a 110°C. Etileno e os outros monómeros, se forem utilizados, são contactados com uma quantidade eficaz de composição catalítica a uma temperatura e uma pressão suficientes para iniciar a polimerização.

Os sistemas da reacção de polimerização em fase gasosa apropriados compreendem um reactor a que o monómero ou os monómeros e a composição de catalisador podem ser adicionados, e que contém um leito de formação de partículas de polietileno. A invenção não se limita a qualquer tipo específico de sistema da reacção da fase gasosa. Como exemplo, um processo em leito fluidizado convencional é realizado fazendo passar uma corrente gasosa que contém um ou mais monómeros continuamente através de um reactor em leito fluidizado sob condições reaccionais e na presença duma composição de catalisador a uma velocidade suficiente para manter o leito de partículas sólidas na condição suspensa. A corrente gasosa que contém monómero gasoso que não reagiu é retirada do reactor continuamente, comprimida, arrefecida e recirculada para o reactor. O produto é retirado do reactor e o monómero de compensação é adicionado à corrente reciclada.

No processo podem ser incluídos aditivos convencionais, desde que não interfiram com a epimerização de estereoisómeros racémicos e meso estereoisómeros do catalisador de metaloceno em ponte.

Quando no processo se utiliza hidrogénio como agente de transferência da cadeia utiliza-se em quantidades que variam entre 0,001 e 10 moles de hidrogénio por mole de alimentação de monómero total. Na corrente gasosa pode também estar

presente quando se deseja controlar a temperatura do sistema, qualquer gás inerte para o catalisador e os reagentes podem também estar presentes na corrente gasosa.

Podem-se empregar compostos organometálicos como agentes de eliminação de venenos para aumentar a actividade do catalisador. Exemplos destes compostos são metal-alquilos, preferivelmente alumínio alquilos, mais preferivelmente tri-isobutil-alumínio, tri-n-hexil alumínio. O uso desses agentes de eliminação é conhecido na técnica.

Os polímeros de etileno podem ser misturados com outros polímeros e resinas quando isso pretende usando técnicas conhecidas no domínio. Além disso, podem-se misturar com o polímero de etileno de acordo com a invenção quando se pretenda vários aditivos e agentes, tais como agentes antioxidantes fenólicos estorvados, estabilizadores à acção da luz de amina estorvada e fosfitos ou fosfonitos de arilo, agentes reticulantes incluindo peróxido de dicumilo, corantes incluindo negros de fumo e dióxido de titânio, lubrificantes que incluem estearatos metálicos, auxiliares de processamento incluindo fluoroelastómeros, agentes auxiliares do escorregamento incluindo oleamida ou erucamida, agentes de antibloqueio ou libertação da película que incluem talco ou sílica com tamanho das partículas controlado, agentes de espumificação, agentes de retardamento das chamas e outros materiais convencionais.

Os polímeros de etileno de acordo com a invenção são úteis para a fabricação de uma variedade de artigos acabados tais como películas incluindo películas transparentes e películas de encolhimento, revestimentos de extrusão, isolamento de fios e cabos e formação de camisas, isolamento de cabos de transporte de energia reticulados, artigos moldados feitos por moldação por injeção, moldação por

sopragem ou moldação rotacional, extrusão de tubo, tubagens, perfis e chapas e camisas e/ou blindagens de isolamento e semicondutores. Métodos de fabricação desses artigos são bem conhecidos na técnica.

### EXEMPLOS

Comparou-se uma série de polímeros de etileno de acordo com a invenção (Exemplos 1-35) com amostras de polietileno conhecido relativamente a uma pluralidade de propriedades incluindo Índice de Polidispersabilidade (PDI), Índice de Distribuição de Comprimento de Cadeia Cristalizável ( $L_w/L_n$ ), índice de fusão (MI), Índice de Espectro de Relaxação (RSI), e  $(RSI)(MI^\alpha)$  quando  $\alpha$  é 0,7. Além disso, a ramificação de cadeia comprida (LCB), Índice de Homogeneidade DSC (DSC-HI) e Constante de Velocidade de Cristalização (CRC).

Os polímeros de etileno no Exemplo 1-35 foram preparados usando um reactor em leito fluidizado em fase gasosa com 355,6 mm (14 polegadas) de diâmetro nominal, que tem uma altura de leito de 3,05 metros (10 pés). A composição de catalisador empregada para fabricar cada um destes Exemplos compreendia os isómeros racémicos e os meso isómeros de dicloreto de dimetilsilileno bis(2-metilindenil)zircónio e co-catalisador de metilaluminoxano suportado em sílica.

Os Exemplos Comparativos A-E foram certos Plastómeros de Poliolefina AFFINITY® comercialmente disponíveis em The Dow Chemical Company, como especificado no Quadro 1.

Os Exemplos Comparativos F-J foram certos Polímeros de Etileno Lineares EXACT® comercialmente disponíveis de Exxon Chemical como se especifica no Quadro 1.

Os Exemplos Comparativos K-M foram de polietileno feito por polimerização por radicais livres sob alta pressão. Estes polietilenos de pequena densidade foram produzidas num reactor tubular sob alta pressão usando iniciadores orgânicos múltiplos, pressões de até 303975 KPa (3000 atmosferas) e temperaturas de até 320°C. O processo utilizado para produzir estes polietilenos de pequena densidade sob alta pressão foi semelhante ao descrito em Zabisky et al., Polymer, 33, N.º 11, 2243, 1992.

Os Exemplos Comparativos N e O foram polietilenos de baixa densidade lineares comerciais feitos pelo processo de UNIPOL® (Union Carbide Corp.) usando um reactor de leito fluidizado em fase gasosa. Estes polietilenos foram copolímeros de etileno catalisados com catalisador de Ziegler-Natta ou de buteno-1 ou hexeno-1 como se descreve na patente norte-americana N.º 4 302 565.

Os Exemplos Comparativos P-R foram polietilenos de baixa densidade feitos por uma reacção em leito fluidizado de fase gasosa com uma configuração do reactor em andares usando catalisadores Ziegler-Natta.

Pesos Moleculares, Distribuição de Pesos Moleculares e Ramificação de Cadeia Comprida (LCB) foram determinados por cromatografia de exclusão de tamanhos da seguinte maneira. Um cromatógrafo WATERS® 150C GPC equipado com colunas de dimensão de poros misto para medições de peso molecular e um viscosímetro VISCOTEL® 150R para medições na viscosidade on-line. Para a cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), utilizou-se uma coluna preliminar com o comprimento de 25 cm de Polymer Labs tendo um tamanho nominal dos poro de  $50 \times 10^{-10}$  m (50 Å) de tamanho nominal, seguida por três colunas Shodex A-80 M/S (Showa) com o comprimento de 25 cm para realizar uma separação de peso

molecular para polímero de etileno linear de cerca de 200 a 10 000 000 Daltons (unidades de massa atómica). Ambas as colunas contêm um enchimento de poli-(estireno-divinil benzeno) poroso, como solvente utilizou-se 1,2,4-triclorobenzeno para preparar as soluções de polímero e como eluente cromatográfico. Todas as medições se fizeram a uma temperatura de  $140 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . Os sinais analógicos provenientes dos detectores de massa e viscosidade foram colectados num sistema computador. Os dados colectados foram então processados usando software estandardizado comercialmente disponível de várias fontes (Waters Corporation e Viscotek Corporation) para a distribuição não corrigida de pesos moleculares. A calibração utiliza um método de calibração MWD largo. (Vide W. W. Yau, J. J. Kirkland e D. D. Bly, Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography, Wiley, 1979, p. 289-313). Para os últimos dados estatísticos relacionados com MW para o polímero calibrante devem conhecer-se dois valores de MW relacionados estatisticamente tais como valores de MW médios em número e peso. Com base na calibração MW, transformou-se o volume de eluição em peso molecular para o polímero de etileno linear suposto.

Uma discussão pormenorizada da metodologia da técnica de Viscometria SEC e as equações utilizadas para converter SEC e dados de viscometria em pesos moleculares corrigidos e ramificações de cadeia longa é feita no artigo por Mirabella e Wild referido antes.

Medições de DSC e TREF fizeram-se como se descreveu antes.

Medições reológicas foram efectuadas por meio de experiências de corte oscilatório dinâmico realizadas com um novo modelo do Weissenberg Rheogoniometer comercialmente disponível de TA Instruments. Efectuaram-se

experiências em chapas paralelas sob uma atmosfera de azoto a 190°C. Os tamanhos das amostras estavam compreendidos desde aproximadamente 1100 a 1500 mm e tinham 4 cm de diâmetro. As experiências de varrimento de frequência cobriram uma gama de frequências de 0,1 a 100 sec<sup>-1</sup> com uma amplitude de 2% de esforço. Converteu-se a resposta do binário por meio de TA Instruments de controlo do reómetro software em módulos dinâmicos e em dados de viscosidade dinâmica a cada frequência. Adaptaram-se os espectros de relaxação discretos aos dados módulos dinâmicos para cada amostra usando o conjunto de software comercial da IRIS®.

Os resultados que são indicados no Quadro 1, mostram que só os polímeros de etileno da invenção apresentam a combinação única de um Índice de Polidispersabilidade de pelo menos cerca de 3,0, um índice de fusão (MI) e um Índice do Espectro de Relaxação, RSI, de modo que  $(RSI)(MI^\alpha)$  é maior do que cerca de 26 quando  $\alpha$  é igual a cerca de 0,7, e um Índice de Distribuição do Comprimento da Cadeia Cristalizável,  $L_w/L_n$ , menor que cerca de 3. A Figura 1 é uma representação gráfica de  $(RSI)(MI^\alpha)$  quando  $\alpha$  é igual a cerca de 0,7 em função dos dados de MI do Quadro 1.

Além disso, só os polímeros de etileno da invenção tinham valores de CRC iguais a ou maiores do que 1. A Figura 2 é uma representação gráfica de CRC em função dos dados da densidade do Quadro 1.



Quadro 1

Exemplos	Polímero	I <sub>2</sub> df/min.	MFR	Densidade ASTM	SEC Corrigida				SEC Não corrigida			
					Mn	Mw	PDI	VI Viscosidade Intrinseca (dL/g)	LCB freq. por 1000C	Mn Não corr.	Mw Não corr.	PDI Não corr.
20	Invenção	1,40	69,06	0,9096	15180	99053	6,52	1,05	0,8			
21	Invenção	6,43	-	0,9230	9109	71112	7,81	0,92	1,0			
22	Invenção	5,81	-	0,9230	10780	86100	7,99	0,8	4,5			
23	Invenção	5,57	52,00	0,9235	10052	76732	7,63	0,91	1,1			
24	Invenção	5,73	50,00	0,9230	10388	74763	7,2	0,94	1,1			
25	Invenção	18,70	30,00	0,9210	8434	57640	6,83	0,79	2,3			
26	Invenção	22,35	28,00	0,9205	10265	55901	5,45	0,76	4,5			
27	Invenção	2,11	78,50	0,9207	10283	67387	6,55	1,28	0,0			
28	Invenção	12,60	52,00	0,9300	9271	68797	7,44	0,95	2,5			
29	Invenção	0,69	97,00	0,9133	16369	100178	6,12	1,18	0,8			
31	Invenção	0,79	132,00	0,9306	11478	110509	9,63	1,18	0,5			
31	Invenção	1,52	69,00	0,9218	15094	100188	6,64	1,14	0,3			
32	Invenção	2,07	65,00	0,9184	13372	103089	7,71	1,08	1,3			
33	Invenção	0,74	92,00	0,9203	13618	124234	9,12	1,24	0,5			
34	Invenção	0,15	305,00	0,9167	18769	201369	10,73	1,6	0,3			
35	Invenção	4,63	63,70	0,9235	9838	81425	8,28	1,03	0,5			
A	AFINIDADE FM1570	1,00	0,00	0,9150		70783	2,3					

Quadro 1

Exemplos	Polimero	I2 dl/min.	MFR	Densidade ASTM	SEC Corrigida			SEC Não corrigida		
					Mn	Mw	PDI	VI Viscosidade Intrinseca (dL/g)	LCB freq. por 1000C	Min Não corr.
B	AFINIDADE HF1030	2,50	0,00	0,9350		60059	2,16			
C	AFINIDADE PL1840	1,00	0,00	0,9080		72588	2,22			
D	AFINIDADE PL1845	3,50	0,00	0,9100		57486	2,15			
E	AFINIDADE PL1880	1,00	0,00	0,9020		76481	2,3			
F	EXACT-2010	1,55	0,00	0,9250	47187	95790	2,03			
G	EXACT-3006	1,50	0,00	0,9090	47525	84120	1,77			
H	EXACT-4001	4,00	0,00	0,8950	32631	66240	2,03			
I	EXACT-4003	9,20	0,00	0,8950	27395	54790	2			
J	HP-LDPE	3,80	0,00	0,0000	20764	125000	6,02			
K	HP-LDPE	0,10	0,00	0,9200	18212	124390	6,83		2,7000	
L	HP-LDPE	0,20	0,00	0,9210	16207	70500	4,35		1,9	
M	LLDPE	1,90	0,00	0,9230						
N	LLDPE	1,00	0,00	0,9180						
O		1,00	0,00	0,9180						

**Quadro 1**

Exemplos	Polimero	I2 dl/min.	MFR	Densidade ASTM	SEC Corrigida			SEC Não corrigida			
					Mn	Mw	PDI	VI Viscosidade Intrinseca (dl/g)	LCB freq. por 1000C	Mn Não corr.	Mw Não corr.
P	PE de	0,80	0,00	0,9230							
	Reactor em Andares										
Q	PE de	0,70	0,00	0,9210							
	Reactor em Andares										
R	PE de	0,00	0,00	0,0000							
	Reactor em Andares										







Fazendo referência ao Quadro 2, os polímeros de etileno dos Exemplos 1-12, assim como os Exemplos Comparativos A, C, E, F, L, M, O e P foram comparados relativamente à sua extrudibilidade sob as condições de processamento de película soprada.

Os polímeros de etileno de acordo com a invenção foram misturados em seco com 1000 ppm de IRGANOX B-900 (Ciba-Geigy Corporation) e misturados numa extrusora de 38,1 mm (1½ polegada) Killion com um parafuso de mistura de LLDPE padrão (comprimento para diâmetro igual a 30/1) com um caudal mássico de 18,12 kg/h (40 lb/h) (~90 rpm) com uma temperatura do conjunto do molde de 210°C (410°F). Os polímeros de etileno peletizados e os polietilenos dos Exemplos Comparativos foram extrusionados de maneira a obter-se películas sopradas usando as condições de funcionamento típicas. O equipamento de extrusão da película soprada consistia em uma extrusora Sterling com um diâmetro de 38,1 mm (1½ polegada) equipada com um parafuso de 24:1 L/D, de fins gerais com LLDPE (passo constante, profundidade decrescente, parafuso de cabeça de mistura Maddox) e um cunho de perno em espiral.

Os valores específicos dos cunhos utilizados e a velocidade de extrusão e as condições de temperatura foram os seguintes:

Exemplos	Velocidade do parafuso	Perfil de temperatura °C (°F)	Cunho
1-12.M	98 rpm	176,7 (350) perfil de temperatura horizontal	55,88 mm de espiral do cunho, 762 micrômetros de folga do cunho, com 54,36 mm de diâmetro do cunho e 7,92 de comprimento do cunho (2,2 polegadas de espiral do cunho, 30 mil de folga do cunho, com 2,14 polegadas de diâmetro do cunho e 0,312 polegada de comprimento do cunho)
L	90 rpm	210, 218,4, 237,8, 237,8, 237,8, 237,8, 410, 425, 460, 460, 460, 460, 460)	55,88 mm de espiral do cunho, 762 micrômetros de folga do cunho, com 54,36 mm de diâmetro do cunho e 7,92 de comprimento do cunho (2,2 polegadas de espiral do cunho, 30 mil de folga do cunho, com 2,14 polegadas de diâmetro do cunho e 0,312 polegada de comprimento do cunho)
A,C,E,F & N	90 rpm	193,3, 193,3, 196,1, 198,9, 204,4, 204,4, 204,4 (380, 380, 385, 390, 400, 400, 400)	7,62 mm de espiral do cunho, 2032 micrômetros de folga do cunho, com 71,12 mm de diâmetro do cunho e 32,0 mm de comprimento do cunho (3 polegadas de espiral do cunho, 80 mil de folga do cunho, com 2,84 polegadas de diâmetro do cunho e 1,26 polegadas de comprimento do cunho)
P	90 rpm	193,3, 193,3, 196,1, 198,9, 204,4, 204,4, 204,4 (380, 380, 385, 390, 400, 400, 400)	55,88 mm de espiral do cunho, 762 micrômetros de folga do cunho, com 54,36 mm de diâmetro do cunho e 7,92 de comprimento do cunho (2,2 polegadas de espiral do cunho, 30 mil de folga do cunho, com 2,14 polegadas de diâmetro do cunho e 0,312 polegada de comprimento do cunho)

O Quadro 2 mostra a pressão da cabeça e a intensidade de corrente que foi necessária para extrudir cada uma das resinas ensaiadas, assim como a pressão da cabeça e a intensidade de corrente normalizada em relação à velocidade do cunho de modo que se possam fazer comparações directas. Os dados normalizados no Quadro 2 mostram que as pressões da cabeça e a intensidade de corrente em amperes necessária para a extrusão dos polímeros de etileno de acordo com a invenção eram muito menores do que os necessários para extrudir os Exemplos Comparativos quando comparados ao mesmo índice de fusão. Além disso, os polímeros de etileno de acordo com a invenção mostraram excelente escoamento para baixo e facilidade de extrusão em comparação com o polietileno de alta pressão, pequena densidade.

**QUADRO 2**

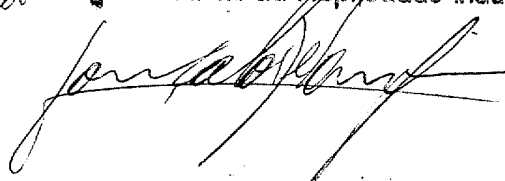
Exemplos	Polímero	Processamento de Película XXX					
		Pressão da Cabeça kPa (psi)	Amp	Velocidade do Cunho Kg/h/mm (libras/h/polegada)	Pressão/DR	Amp/DR	
1	Invenção	9577(1390,0)	6,00	6,21(5,40)	257,41	1,11	
2	Invenção	8268(1200,0)	7,20	7,59(6,60)	181,82	1,09	
3	Invenção	9577(1390,0)	6,00	5,87(5,10)	272,55	1,18	
4	Invenção	9577(1390,0)	7,50	7,48(6,50)	213,85	1,15	
5	Invenção	10680(1550,0)	8,20	7,48(6,50)	238,46	1,26	
6	Invenção	10335(1500,0)	7,70	7,48(6,50)	230,77	1,18	
7	Invenção	11713(1700,0)	7,50	7,48(6,50)	261,54	1,15	
8	Invenção	10335(1500,0)	7,90	7,59(6,60)	227,27	1,20	
9	Invenção	11713(1700,0)	7,20	7,23(6,30)	269,84	1,14	
10	Invenção	10955(1590,0)	6,20	6,21(5,40)	294,44	1,15	
11	Invenção	9991(1450,0)	7,10	7,71(6,70)	216,42	1,06	
12	Invenção	144469(2100,0)	9,80	7,59(6,60)	318,18	1,48	

## QUADRO 2 Continuação

Exemplos	Polimero	Processamento de Película xxx				
		Pressão da Cabeça kPa (psi)	Amp	Velocidade do Cunho Kg/h/mm (libras/h/polegada)	Pressão/DR	Amp/DR
A	AFINIDADE FM 1570	13091(1900,0)	12,2000	4,02(3,50)	542,86	3,49
C	AFINIDADE PL 1840	13504(1960,0)	11,6000	3,29(2,86)	685,31	4,06
E	AFINIDADE PL 1880	13504(1960,0)	11,7000	3,36(2,92)	671,23	4,01
F	EXACT-2010	17638(2560,0)	17,2000	4,17(3,63)	705,23	4,74
L	HP-LDPE	14469(2100,0)	8,2000	6,79(5,90)	355,93	1,39
M	HP-LDPE	13780(2000,0)	7,9000	6,79(5,90)	338,98	1,34
N	LLDPE					
O	LLDPE	18259(2650,0)	14,2000	3,90(3,39)	781,71	4,19
P	PE de Reactor em Andares	15158(2200,0)	9,0000	6,59(5,73)	383,94	1,57

Lisboa, 3 de Julho de 2001

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



**JOSÉ DE SAMPAIO**  
A.O.P.I.  
Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.  
1269-063 LISBOA

## Reivindicações

1. Um polímero de etileno tendo:

um Índice de Polidispersabilidade (PDI) de pelo menos cerca de 3,0 em que o Índice de Polidispersabilidade é igual ao quociente do peso molecular médio em peso do polímero pelo o peso molecular médio em número do polímero;

o índice de fusão, MI, medido de acordo com ASTM D-1238, condição E, a 190°C e um Índice do Espectro de Relaxação, RSI, em unidades sem dimensões tal que  $(RSI)(MI^{0.7})$  é maior que cerca de 26; e

um Índice de Distribuição do Comprimento da Cadeia cristalizável,  $L_w/L_n$ , menor que cerca de 3, em que  $L_w$  é o comprimento da cadeia média em peso entre ramificações do polímero e  $L_n$  é o comprimento da cadeia médio em número entre ramificações do polímero.

2. Um polímero de etileno de acordo com a reivindicação 1, que além disso tem um Índice de Homogeneidade DSC, DSC-HI, de pelo menos 7 em que

$$DSC-HI = [(T_{m, heterog.} - T_m) / (T_{m, heterog.} - T_{m, homog.})] 10$$

em que  $T_m$  é a temperatura de fusão do pico do polímero de etileno e  $T_{m, heterog.}$  e  $T_{m, homog.}$  são as temperaturas de fusão do pico de polietileno representativo composicionalmente heterogéneo e composicionalmente homogéneo, respectivamente, que tem a mesma densidade que o polímero de etileno.

3. Um polímero de etileno de acordo com a reivindicação 1 ou a reivindicação 2, que tem ainda pelo menos 0,3 ramificações de cadeia comprida por 1000 átomos de carbono da cadeia principal.

4. Um polímero de etileno de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, que tem ainda uma Constante de Velocidade de Cristalização, CRC, igual a ou maior que 1, definida como

$$CRC(\text{g/cm}^3) = (\text{densidade})(T_c/T_{1/2})$$

em que  $T_c$  é temperatura de cristalização do pico do polímero e  $T_{1/2}$  é a temperatura à qual 50 por cento em peso das fracções de cristalização do polímero tinham cristalizado.

5. Um polímero de etileno de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores contendo 1 a 40 por cento em peso de uma alfa-olefina linear ou ramificada tendo 3 a 20 átomos de carbono.

6. Um polímero de etileno de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores contendo 1 a 40 por cento em peso de um comonomero escolhido de propileno, alfa-olefinas lineares ou ramificadas tendo 4 a 20 átomos de carbono, e hidrocarbonetos diénicos lineares, ramificados ou cíclicos.

7. Película, camada de revestimento por extrusão ou artigos moldados que compreendem um polímero de etileno de acordo com qualquer das reivindicações anteriores.

8. Isolamento de fios e cabos e/ou forros semicondutores e/ou protecções que compreendem um polímero de etileno de acordo com qualquer das reivindicações anteriores.

9. Isolamento de cabos de energia eléctrica reticulado que compreende um polímero de etileno de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores.

10. Camisas isoladoras ou camisas semicondutoras e/ou blindagens que compreendem um polímero de etileno de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores.

Lisboa, 3 de Julho de 2001

○ Agente Oficial da Propriedade Industrial

**JOSÉ DE SAMPAIO**  
A.O.P.I.  
Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.  
1269-063 LISBOA

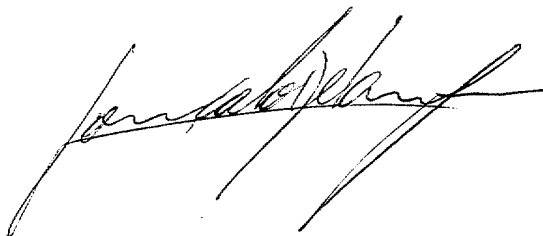
## Resumo

### “Polímeros de etileno com processabilidade reforçada”

Proporciona-se um polímero de etileno que tem um Índice de Polidispersabilidade de pelo menos cerca de 3,0, um índice de fusão MI e um Índice de Espectro de Relaxação, RSI, tal como  $(RSI)(MI^\alpha)$  maior do que aproximadamente 26 quando  $\alpha$  é aproximadamente 0,7 e um Índice de Distribuição do Comprimento da Cadeia Cristalizável,  $L_w/L_n$ , menor do que cerca de 3. Esse polímero de etileno tem processabilidade equivalente ou superior a polietileno de alta pressão mesmo convencional, com um índice de fusão semelhante, embora não necessite de ser preparado sob condições reaccionais de elevada pressão.

Lisboa, 3 de Julho de 2001

 O Agente Oficial da Propriedade Industrial



**JOSÉ DE SAMPAIO**  
A.O.P.I.  
Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.  
1269-063 LISBOA

Fig.1

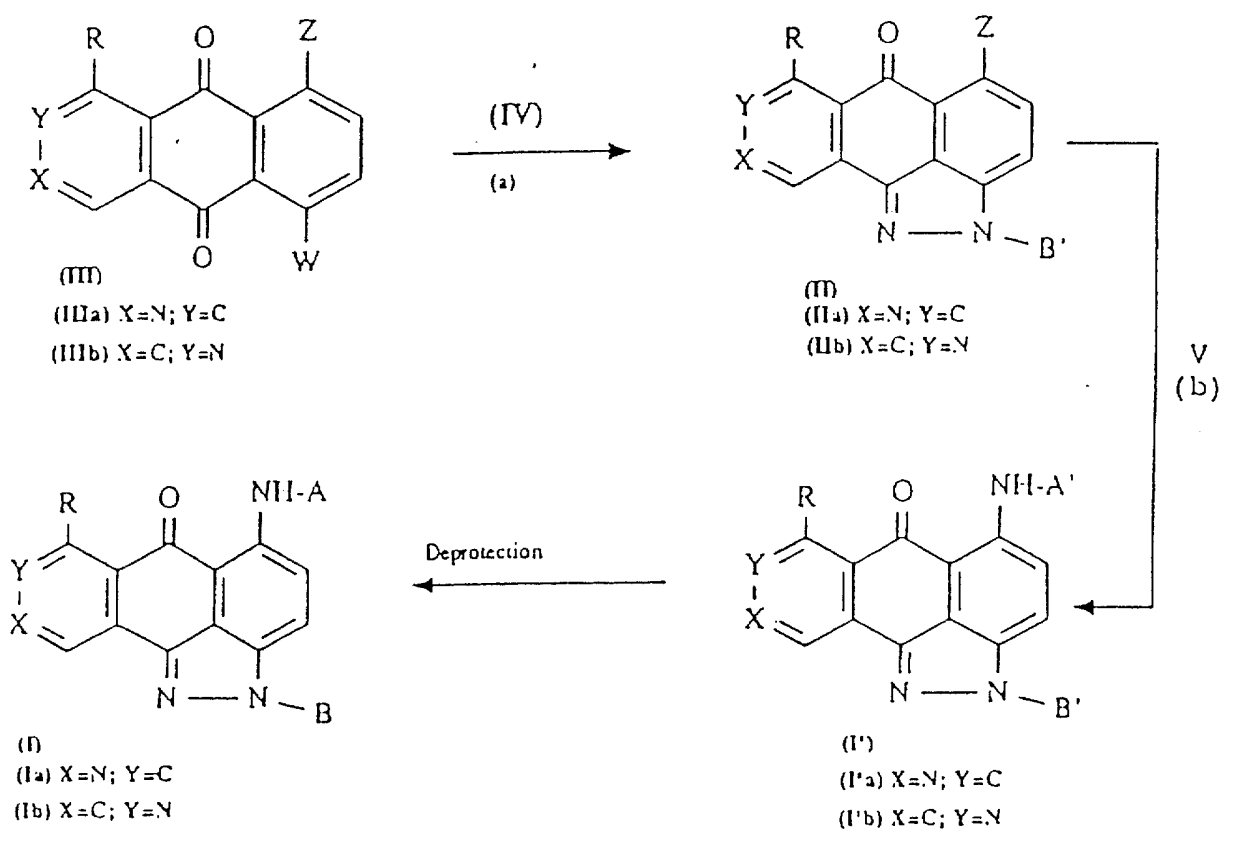
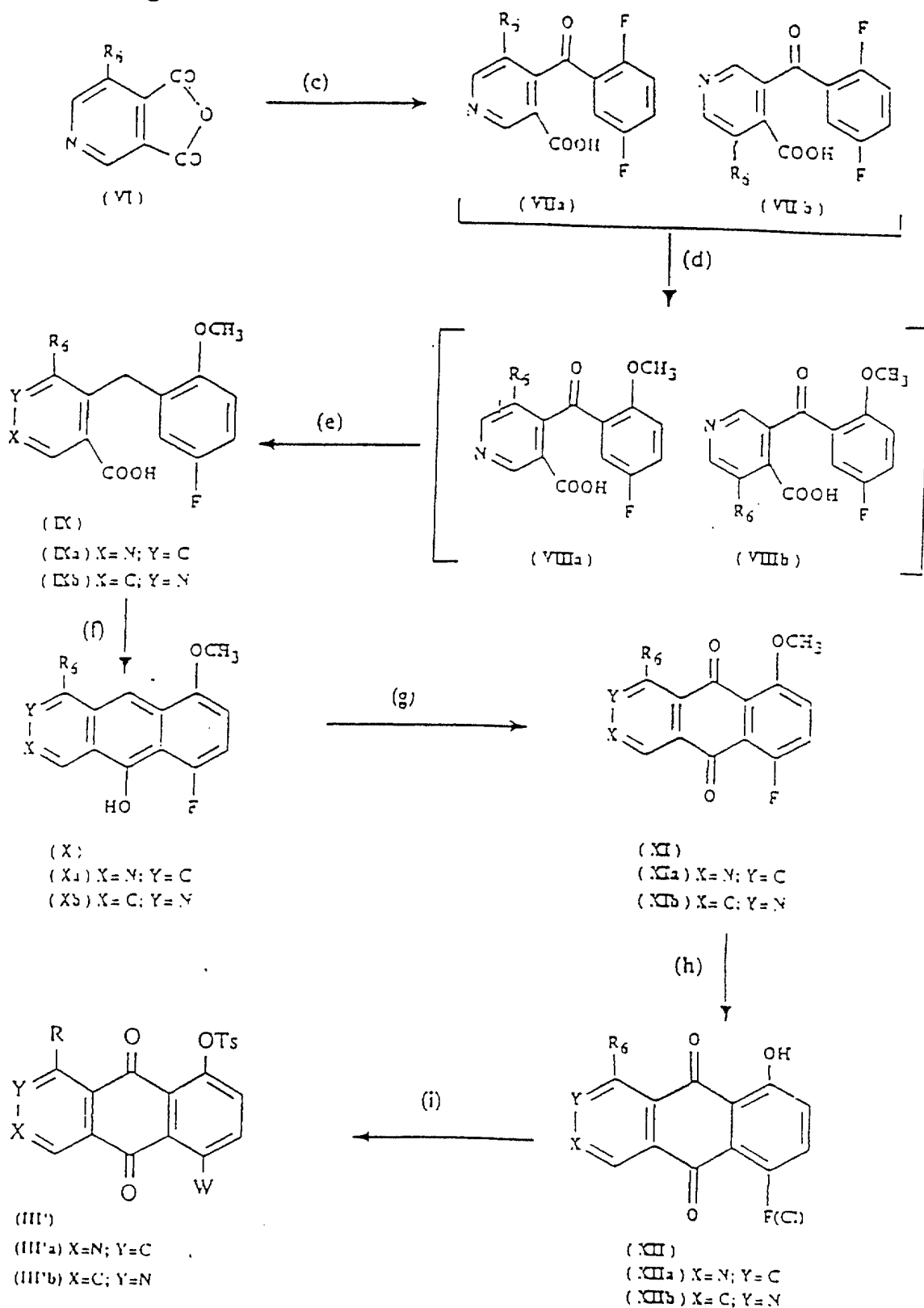


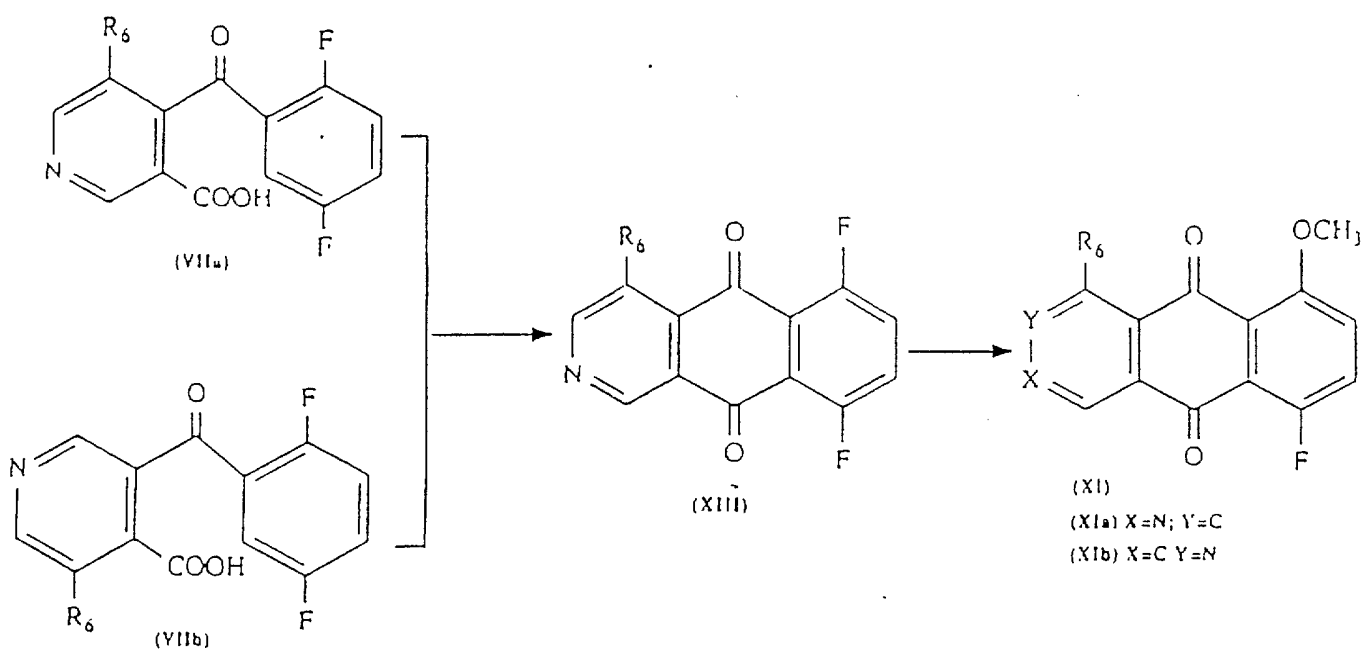
Fig.2



288

3/4

Fig.3



258

Fig.4

