



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

(11) BR 112016029258-8 B1



(22) Data do Depósito: 26/06/2015

(45) Data de Concessão: 07/06/2022

(54) Título: FILME FUNDIDO, ENVOLTÓRIO ESTIRÁVEL E ARTIGO

(51) Int.Cl.: B32B 27/06; B32B 27/32; C08F 210/16; C08F 4/64; C08L 23/08.

(30) Prioridade Unionista: 24/04/2015 US 62/152,414; 26/06/2014 US 62/017,525.

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

(72) Inventor(es): JIAN WANG; PRADEEP JAIN; MEHMET DEMIRORS; RAJEN M. PATEL; SUZANNE M. GUERRA; MAURICIO E. LEANO.

(86) Pedido PCT: PCT US2015037871 de 26/06/2015

(87) Publicação PCT: WO 2015/200742 de 30/12/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 13/12/2016

(57) Resumo: FILMES FUNDIDOS COM TENACIDADE MELHORADA. São fornecidos filmes fundidos formados a partir de polietileno que podem ter propriedades desejáveis. Em um aspecto, um filme fundido compreende uma camada formada a partir de uma composição compreendendo uma primeira composição, em que a primeira composição compreende pelo menos um polímero à base de etileno e em que a primeira composição compreende um valor de MWCDI superior a 0,9 e uma razão de índice de fusão I_{10}/I_2 que satisfaz a seguinte equação: $I_{10}/I_2 = 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$.

"FILME FUNDIDO, ENVOLTÓRIO ESTIRÁVEL E ARTIGO"

CAMPO

[001] A presente invenção refere-se, de um modo geral, a filmes fundidos e, em alguns aspectos, a filmes fundidos com resistência melhorada.

INTRODUÇÃO

[002] Várias técnicas de polimerização, utilizando diferentes sistemas de catalisadores, foram usadas para produzir composições de polímeros à base de etileno adequadas para filmes. As composições de polímero à base de etileno estão descritas nas seguintes referências: US5844045 (ver também US5869575 e US6448341), US6566446, US5677383 (ver também US6111023), US5977251, US2015/0148490, US2015/0148491 e WO2014/058639. Contudo, permanece a necessidade de composições que possam ser usadas para formar filmes com resistência melhorada, mantendo ao mesmo tempo um bom equilíbrio de outras propriedades físicas do filme, tais como de resistência ao rasgo, perfuração e óptica.

SUMÁRIO

[003] A presente invenção utiliza polímeros à base de etileno que apresentam certas características na formação de filmes fundidos com propriedades desejáveis. Por exemplo, em algumas modalidades, os filmes fundidos têm resistência melhorada (por exemplo, medida pela resistência ao impacto por dardo) em comparação com filmes fundidos formados a partir de outros polímeros à base de etileno, mantendo um bom equilíbrio de outras propriedades (por exemplo, resistência ao rasgo, propriedades ópticas, etc.).

[004] Em um aspecto, a presente invenção fornece um filme fundido compreendendo uma camada formada a partir de uma

composição compreendendo uma primeira composição, em que a primeira composição compreende pelo menos um polímero à base de etileno e em que a primeira composição compreende um valor de MWCDI superior a 0,9 e um Índice de fusão (I10/I2) que satisfaz a seguinte equação: $I10/I2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log (I2)$.

[005] Estas e outras modalidades são descritas com mais detalhe na Descrição Detalhada.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[006] A Figura 1 mostra o gráfico de "SCB_f versus razão de Área de IR5" para dez Padrões de SCB.

[007] A Figura 2 ilustra os vários perfis de GPC para a determinação da Razão de Altura de IR5 para a Primeira Composição Inventiva 2.

[008] A Figura 3 representa o gráfico de "SCB_f versus Log de Mw_i (GPC) molecular de Equivalente de Polietileno" para primeira Composição Inventiva 2.

[009] A Figura 4 representa um gráfico da "porcentagem em moles de Comonômero versus Log de Mw_i (GPC) molecular de Equivalente de Polietileno" para a primeira composição Inventiva 2.

[0010] A Figura 5 ilustra alguns perfis de MWD de GPC e sobreposições de distribuição de comonômeros correspondentes para algumas composições inventivas e comparativas (densidade 0,916 a 0,919 g/cm³).

[0011] A Figura 6 representa alguns perfis de MWD de GPC e sobreposições de distribuição de comonômeros correspondentes para algumas composições inventivas e comparativas (densidade 0,924 a 0,926 g/cm³).

[0012] A Figura 7 representa alguns perfis de MWD de GPC e sobreposições de distribuição de comonômeros correspondentes

para algumas composições inventivas e comparativas (Estiramento fundido).

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0013] Verificou-se que as composições inventivas podem ser usadas para formar filmes inventivos com resistência melhorada. Tais composições contêm um polímero à base de etileno que tem uma distribuição de comonômero superior, que tem concentração de comonômero significativamente mais elevada e uma boa distribuição de comonômero, nas moléculas de polímero de elevado peso molecular, e tem concentração significativamente menor de comonômero nas moléculas de polímero de baixo peso molecular em comparação com polímeros convencionais da técnica com a mesma densidade global. Verificou-se também que o polímero à base de etileno tem baixa LCB (ramificação de cadeia longa), como indicado por baixo ZSVR, em comparação com os polímeros convencionais. Como resultado desta distribuição otimizada do comonômero, bem como da natureza de baixa LCB inerente, as composições inventivas têm mais cadeias ligadas, e assim, resistência ao filme melhorada. As composições inventivas podem ser úteis na formação dos filmes fundidos da invenção da presente invenção.

[0014] Como discutido acima, a invenção fornece uma composição compreendendo uma primeira composição, que compreende pelo menos um polímero à base de etileno, em que a primeira composição compreende um valor de MWCDI superior a 0,9 e uma razão de índice de fusão (I_{10}/I_2) que satisfaz a seguinte Equação: $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log (I_2)$.

[0015] A composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades aqui descritas.

[0016] A primeira composição pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades como aqui descritas.

[0017] O polímero à base de etileno pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades como aqui descritas.

[0018] Em uma modalidade, a primeira composição tem um valor de MWCDI menor ou igual a 10,0, adicionalmente menor ou igual a 8,0, adicionalmente menor ou igual a 6,0.

[0019] Em uma modalidade, a primeira composição tem um valor de MWCDI menor ou igual a 5,0, menor ou igual a 4,0, adicionalmente menor ou igual a 3,0.

[0020] Em uma modalidade, a primeira composição tem um valor de MWCDI maior ou igual a 1,0, adicionalmente maior ou igual a 1,1, adicionalmente maior ou igual a 1,2.

[0021] Em uma modalidade, a primeira composição tem um valor de MWCDI maior ou igual a 1,3, adicionalmente maior ou igual a 1,4, adicionalmente maior ou igual a 1,5.

[0022] Em uma modalidade, a primeira composição tem uma razão de índice de fusão I10/I2 maior ou igual a 7,0, adicionalmente maior ou igual a 7,1, adicionalmente maior ou igual a 7,2, adicionalmente maior ou igual a, 7,3.

[0023] Em uma modalidade, a primeira composição tem uma razão de índice de fusão I10/I2 menor ou igual a 9,2, menor ou igual a 9,0, adicionalmente menor ou igual a 8,8, adicionalmente menor ou igual a, 8,5.

[0024] Em uma modalidade, a primeira composição tem um valor de ZSVR de 1,2 a 3,0, adicionalmente de 1,2 a 2,5, adicionalmente de 1,2 a 2,0.

[0025] Em uma modalidade, a primeira composição tem um nível de insaturação vinílica de mais de 10 vinilas por 1.000.000 de carbonos totais. Por exemplo, adicionalmente de 20 vinilas

por 1.000.000 de carbonos totais, ou mais de 50 vinilas por 1.000.000 de carbonos totais, ou mais de 70 vinilas por 1.000.000 de carbonos totais, ou mais de 100 vinilas por 1.000.000 de carbonos totais.

[0026] Em uma modalidade, a primeira composição tem uma densidade na faixa de 0,910 a 0,940 g/cm³, por exemplo, 0,910-0,930 g/cm³, ou 0,910-0,925 g/cm³. Por exemplo, a densidade pode ser de um limite inferior de 0,910, 0,912, ou 0,914 g/cm³, a um limite superior de 0,925, 0,927, ou 0,930 g/cm³ (1 cm³ = 1 cc).

[0027] Em uma modalidade, a primeira composição tem um índice de fusão (I₂ ou I₂; a 190°C/2,16 kg) de 0,1 a 50 g/10 minutos, por exemplo, de 0,1 a 30 g/10 minutos, ou de 0,1 a 20 g/10 minutos, ou de 0,1 a 10 g/10 minutos. Por exemplo, o índice de fusão (I₂ ou I₂; a 190°C/2,16 kg) pode ser a partir de um limite inferior de 0,1, 0,2, ou 0,5 g/10 minutos, a um limite superior de 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 10, 15, 20, 25, 30, 40 ou 50 g/10 minutos.

[0028] Em uma modalidade, a primeira composição tem uma distribuição de peso molecular, expressa como a razão entre o peso molecular médio ponderal e o peso molecular médio numérico (M_w/M_n; tal como determinado por GPC conv.). Na faixa de 2,2 a 5,0. Por exemplo, a distribuição de peso molecular (M_w/M_n) pode ser a partir de um limite inferior de 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 3,0, 3,2, ou 3,4, para um limite superior de 3,9, 4,0, 4,1, 4,2, 4,5, 5,0.

[0029] Em uma modalidade, a primeira composição possui um peso molecular médio numérico (M_n; tal como determinado por GPC conv.) na faixa de 10.000 a 50.000 g/mol. Por exemplo, o peso molecular médio numérico pode ser de um limite inferior

de 10.000, 20.000 ou 25.000 g/mol, até um limite superior de 35.000, 40.000, 45.000 ou 50.000 g/mol.

[0030] Em uma modalidade, a primeira composição tem um peso molecular médio ponderal (M_w , tal como determinado por GPC conv.) na faixa de 70.000 a 200.000 g/mol. Por exemplo, o peso molecular médio numérico pode ser de um limite inferior de 70.000, 75.000 ou 78.000 g/mol até um limite superior de 120.000, 140.000, 160.000, 180.000 ou 200.000 g/mol.

[0031] Em uma modalidade, a primeira composição tem uma razão de viscosidade de fusão, $\text{Eta}^*_{0,1}/\text{Eta}^*_{100}$, na faixa de 2,2 a 7,0. Por exemplo, o peso molecular médio numérico pode ser de um limite inferior de 2,2, 2,3, 2,4 ou 2,5 até um limite superior de 6,0, 6,2, 6,5 ou 7,0.

[0032] Em uma modalidade, o polímero à base de etileno é um interpolímero de etileno/ α -olefina e adicionalmente um copolímero de etileno/ α -olefina.

[0033] Em uma modalidade, o primeiro polímero à base de etileno é um interpolímero de etileno/ α -olefina e adicionalmente um copolímero de etileno/ α -olefina, ou um LDPE.

[0034] Em uma modalidade, a α -olefina tem menos que, ou igual a, 20 átomos de carbono. Por exemplo, os comonômeros de α -olefina podem, de preferência, ter 3 a 10 átomos de carbono e, com mais preferência, 3 a 8 átomos de carbono. Exemplos de comonômeros de α -olefina incluem, mas não se limitam a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e 4-metil-penteno. Os um ou mais comonômeros de α -olefina podem, por exemplo, ser selecionados do grupo que consiste em propileno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno; ou em alternativa, do grupo que consiste em 1-buteno,

1-hexeno e 1-octeno, e adicionalmente 1-hexeno e 1-octeno.

[0035] Em uma modalidade, o polímero à base de etileno, ou o primeiro polímero à base de etileno, tem uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n ; tal como determinado por GPC conv.) na faixa de 1,5 a 4,0, por exemplo, de 1,5 a 3,5 ou de 2,0 a 3,0. Por exemplo, a distribuição de peso molecular (M_w/M_n) pode ser a partir de um limite inferior de 1,5, 1,7, 2,0, 2,1, ou 2,2, para um limite superior de 2,5, 2,6, 2,8, 3,0, 3,5 ou 4,0.

[0036] Em uma modalidade, a primeira composição compreende, adicionalmente, um segundo polímero à base de etileno. Em uma outra modalidade, o segundo polímero à base de etileno é um interpolímero de etileno/ α -olefina e adicionalmente um copolímero de etileno/ α -olefina.

[0037] Em uma modalidade, a α -olefina tem menos que, ou igual a, 20 átomos de carbono. Por exemplo, os comonômeros de α -olefina podem, de preferência, ter 3 a 10 átomos de carbono e, com mais preferência, 3 a 8 átomos de carbono. Exemplos de comonômeros de α -olefina incluem, mas não se limitam a propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e 4-metil-penteno. Os um ou mais comonômeros de α -olefina podem, por exemplo, ser selecionados do grupo que consiste em propileno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno; ou em alternativa, do grupo que consiste em 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, e adicionalmente 1-hexeno e 1-octeno.

[0038] Em uma modalidade, o segundo polímero à base de etileno é um interpolímero de etileno/ α -olefina heterogeneamente ramificado, e adicionalmente um copolímero de etileno/ α -olefina heterogeneamente ramificado. Os interpolímeros e copolímeros de etileno/ α -olefina ramificados

de forma heterogênea são tipicamente produzidos utilizando um sistema de catalisador de tipo Ziegler/Natta e têm mais comonômeros distribuídos nas moléculas de peso molecular mais baixo do polímero.

[0039] Em uma modalidade, o segundo polímero à base de etileno tem uma distribuição de peso molecular na faixa de 3,0 a 5,0, por exemplo, 3,2 a 4,6 (M_w/M_n). Por exemplo, a distribuição de peso molecular (M_w/M_n) pode ser a partir de um limite inferior de 3,2, 3,3, 3,5, 3,7, ou 3,9, para um limite superior de 4,6, 4,7, 4,8, 4,9, ou 5,0.

[0040] Em uma modalidade, a composição compreende de 50 a 80% em peso, ou de 50 a 85% em peso, ou de 50 a 90% em peso, ou de 50 a 95% em peso da primeira composição, com base no peso da composição.

[0041] Em uma modalidade, a composição compreende mais que, ou igual a, 80% em peso, ou mais que, ou igual a, 85% em peso, ou mais que, ou igual a, 90% em peso, ou mais que, ou igual a, 95% em peso, ou mais que, ou igual a 98% em peso da primeira composição, com base no peso da composição.

[0042] Em uma modalidade, a composição compreende ainda outro polímero. Em uma outra modalidade, o polímero é selecionado a partir do seguinte: um LLDPE, um VLDPE (um polietileno de densidade muito baixa), um MDPE, um LDPE, um HDPE, um HMWHDPE (um HDPE de elevado peso molecular), um polímero à base de propileno, um plastômero de poliolefina, um elastômero de poliolefina, um copolímero de bloco de olefina, um vinil acetato de etileno, um ácido acrílico de etileno, um ácido metacrílico de etileno, um metil acrilato de etileno, um etil acrilato de etileno, um butil acrilato de etileno, um poliisobutileno, uma poliolefina enxertada com anidrido maleico,

um ionômero de qualquer um dos anteriores, uma combinação dos mesmos..

[0043] Em uma modalidade, a composição compreende, adicionalmente, um LDPE. Em uma outra modalidade, o LDPE está presente em uma quantidade de 5 a 50% em peso, adicionalmente de 10 a 40% em peso, adicionalmente de 15 a 30% em peso, com base no peso da composição. Em uma outra modalidade, o LDPE tem uma densidade de 0,915 a 0,930 g/cc, e um índice de fusão (I2) de 0,15 a 30 g/10 min, adicionalmente de 0,25 a 20 g/10 min.

[0044] Em uma modalidade, a composição compreende, adicionalmente, um ou mais aditivos.

[0045] A invenção também fornece um artigo compreendendo pelo menos um componente formado a partir de uma composição inventiva como aqui descrita. Em uma outra modalidade, o artigo é um filme ou um revestimento.

[0046] Em algumas modalidades, a presente invenção refere-se a um filme fundido formado a partir de qualquer uma das composições inventivas tal como aqui descrito. Em algumas modalidades, o filme fundido é um filme de monocamada. O filme fundido, em algumas modalidades, é um filme de multicamadas. Em algumas modalidades, o filme fundido compreende até 35 camadas.

[0047] Em algumas modalidades, um filme fundido da presente invenção tem uma espessura de até 0,76 mm (30 mils). Por exemplo, o filme fundido pode ter uma espessura a partir de um limite inferior de 0,005 mm (0,2 mils), 0,007 mm (0,3 mils), 0,12 mm (0,5 mils), 0,03 mm (1,0 mil), 0,04 mm (1,75 mils) ou 0,05 mm (2,0 mils) até um limite superior de 0,25 mm (10 mils), 0,38 mm (15 mils), 0,51 mm (20 mils), 0,63 mm (25

mils) ou 0,760 mm (30 mils).

[0048] Um filme fundido da presente invenção, em algumas modalidades, compreende pelo menos 20 por cento em peso da composição inventiva, de preferência, pelo menos 30 por cento em peso da composição inventiva e, com mais preferência, pelo menos 40 por cento em peso da composição inventiva.

[0049] Em algumas modalidades em que o filme fundido é um filme de multicamadas, o filme pode compreender, ainda, uma segunda camada, em que a segunda camada compreende um polímero selecionado a partir do seguinte: a composição inventiva, um LLDPE, um VLDPE (um polietileno de densidade muito baixa), um MDPE, um LDPE, um HDPE, um HMWHDPE (um HDPE de elevado peso molecular), um polímero à base de propileno, um plastômero de poliolefina, um elastômero de poliolefina, um copolímero de bloco de olefina, um acetato de etileno vinilo, um ácido acrílico de etileno, um acrilato de etil etileno, um acrilato de butil etileno, um isobutileno, uma poliolefina enxertada com anidrido maleico, um ionômero de qualquer um dos anteriores, ou uma combinação dos mesmos. O filme fundido, em algumas modalidades, pode compreender uma terceira camada, em que a terceira camada compreende um polímero selecionado a partir do seguinte: a primeira composição, um LLDPE, um VLDPE, um LDPE, um MDPE, um HDPE, um HMWHDPE, um polímero à base de propileno, um plastômero de poliolefina, um elastômero de poliolefina, um copolímero de bloco de olefina, um vinil acetato de etileno, um ácido acrílico de etileno, um ácido metacrílico de etileno, um metil acrilato de etileno, um etil acrilato de etileno, um butil acrilato de etileno, um isobutileno, uma poliolefina enxertada com anidrido maleico, um ionômero de qualquer um

dos anteriores, ou uma combinação dos mesmos.

[0050] Um filme fundido de multicamadas pode compreender até 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11 camadas em várias modalidades.

[0051] Em algumas modalidades, a composição inventiva usada na camada de filme fundido tem uma densidade na faixa de 0,885 a 0,945 g/cm³, por exemplo, de 0,895 a 0,940, ou de 0,905 a 0,935 g/cm³, ou de 0,910 a 0,928 g/cm³. Por exemplo, a densidade pode ser desde um limite inferior de 0,885, 0,895, 0,905 ou 0,910 g/cm³ até um limite superior de 0,928, 0,935, 0,940 ou 0,945 g/cm³ (1 cm³ = 1 cc).

[0052] Em uma modalidade, a composição inventiva usada na camada de filme fundido tem um índice de fusão (I₂ ou I₂; a 190°C/2,16 kg) de 0,5 a 30 g/10 minutos, por exemplo, de 1 a 15 g/10 minutos, ou de 2 a 10 g/10 minutos. Por exemplo, o índice de fusão (I₂ ou I₂ a 190°C/2,16 kg) pode ser desde um limite inferior de 0,5, 1 ou 2 g/10 minutos até um limite superior de 10, 15 ou 30 g/10 minutos.

[0053] Em algumas modalidades, o filme fundido pode ser estirado até 300% de alongamento na direção da máquina.

[0054] Em algumas modalidades, o filme fundido compreendendo uma camada formada a partir da composição inventiva pode ser laminado para outro filme ou estrutura tecida.

[0055] Em algumas modalidades, um filme fundido da presente invenção pode compreender filmes de multicamadas coextrudidos compreendendo um componente de núcleo que é uma estrutura de nanocamada. Em tais modalidades, o componente de núcleo pode ser uma camada compreendendo qualquer uma das composições inventivas aqui divulgadas. Em algumas modalidades, o componente de núcleo compreende 15 a 4.000 camadas

(subcamadas). Cada camada (subcamada) pode ter uma espessura de 10 nanômetros a 10 microns em algumas modalidades. Em algumas modalidades, as camadas (subcamadas) no componente de núcleo compreendem dois ou mais tipos de filmes.

[0056] Os filmes fundidos da presente invenção podem ser incorporados em uma variedade de artigos incluindo, por exemplo, embalagens de alimentos, materiais de embalagem industriais e de consumo, filmes espumados e outros.

[0057] As embalagens de alimentos podem compreender um filme fundido de acordo com a presente invenção. Uma variedade de alimentos conhecidos dos versados na técnica pode ser fornecida em tais embalagens de alimentos, incluindo, por exemplo, alimentos sólidos, líquidos, bebidas, ingredientes para cozinhar (por exemplo, açúcar, farinha, etc.), etc.. Materiais para embalagem de alimentos incluem filmes para embalagem de produtos assados, envoltório de doces, queijo e outros.

[0058] Os materiais de embalagem industriais e de consumo podem compreender um filme fundido de acordo com a presente invenção. Os materiais de embalagem industriais e de consumo exemplares incluem um envoltório de estiramento, um envoltório de silagem, filmes protetores e outros. Em modalidades relacionadas com envoltórios de silagem, em algumas modalidades, o envoltório de silagem pode compreender, ainda, poli-isobutileno.

Polimerização

[0059] Os processos de polimerização incluem, mas não se limitam a, processos de polimerização em solução, utilizando um ou mais reatores convencionais, por exemplo, reatores de loop, reatores isotérmicos, reatores adiabáticos, reatores de

tanque agitado, reatores de autoclave em paralelo, em série e/ou quaisquer combinações dos mesmos. As composições de polímero à base de etileno podem, por exemplo, ser produzidas por processos de polimerização em fase de solução, utilizando um ou mais reatores de loop, reatores adiabáticos e combinações dos mesmos.

[0060] Em geral, o processo de polimerização em fase de solução ocorre em um ou mais reatores bem misturados, tais como um ou mais reatores de loop e/ou um ou mais reatores adiabáticos a uma temperatura na faixa de 115 a 250°C; por exemplo, de 135 a 200°C, e a pressões na faixa de 300 a 1000 psig, por exemplo, de 450 a 750 psig.

[0061] Em uma modalidade, a composição de polímero à base de etileno (por exemplo, a primeira composição, de acordo com a reivindicação 1) pode ser produzida em dois reatores de loop em configuração em série, a temperatura do primeiro reator está na faixa de 115 a 200°C, por exemplo, de 135 a 165°C, e a temperatura do segundo reator está na faixa de 150 a 210°C, por exemplo, de 185 a 200°C. Em outra modalidade, a composição de polímero à base de etileno pode ser produzida em um único reator, a temperatura do reator está na faixa de 115 a 200°C, por exemplo, de 130 a 190°C. O tempo de permanência em um processo de polimerização em fase de solução está tipicamente na faixa de 2 a 40 minutos, por exemplo, de 5 a 20 minutos. O etileno, o solvente, um ou mais sistemas de catalisadores, opcionalmente, um ou mais cocatalisadores, e opcionalmente um ou mais comonômeros, são alimentados continuamente a um ou mais reatores. Exemplos de solventes incluem, mas não se limitam a, isoparafinas. Por exemplo, tais solventes estão comercialmente disponíveis sob

o nome de ISOPAR E junto à ExxonMobil Chemical. A mistura resultante da composição de polímero à base de etileno e solvente é então removida do reator ou reatores, e a composição de polímero à base de etileno é isolada. O solvente é tipicamente recuperado através de uma unidade de recuperação de solventes, isto é, trocadores de calor e vaso separador, e o solvente é então reciclado de volta para o sistema de polimerização.

[0062] Em uma modalidade, a composição de polímero à base de etileno pode ser produzida, através de um processo de polimerização em solução, em um sistema de reator duplo, por exemplo, um sistema de reator de loop duplo, em que o etileno, e, opcionalmente, uma ou mais α -olefinas, são polimerizados na presença de um ou mais sistemas de catalisadores, em um reator, para produzir um primeiro polímero à base de etileno, e etileno, e, opcionalmente, uma ou mais α -olefinas, são polimerizados na presença de um ou mais sistemas de catalisadores, em um segundo reator, para produzir um segundo polímero à base de etileno. Adicionalmente, podem estar presentes um ou mais cocatalisadores.

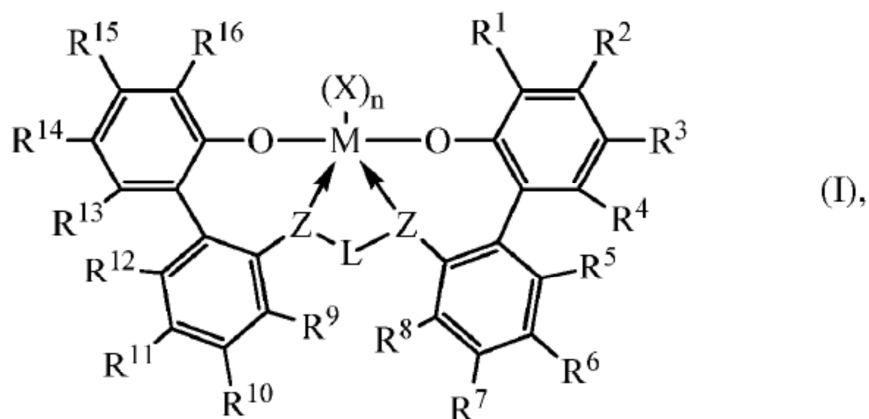
[0063] Em uma outra modalidade, a composição de polímero à base de etileno pode ser produzida através de um processo de polimerização em solução, em um sistema de reator único, por exemplo, um sistema de reator de loop único, em que o etileno e, opcionalmente, uma ou mais α -olefinas são polimerizados na presença de um ou mais sistemas de catalisadores. Adicionalmente, podem estar presentes um ou mais cocatalisadores.

[0064] Conforme discutido acima, a invenção fornece um

processo para formar uma composição compreendendo pelo menos dois polímeros à base de etileno, o referido processo compreendendo o seguinte:

[0065] polimerizar etileno e, opcionalmente, pelo menos um comonômero, em solução, na presença de um sistema de catalisador compreendendo um complexo de metal-ligante de Estrutura I, para formar um primeiro polímero à base de etileno; e

[0066] polimerizar etileno, e opcionalmente pelo menos um comonômero, na presença de um sistema de catalisador compreendendo um catalisador de Ziegler/Natta, para formar um segundo polímero à base de etileno; e em que a Estrutura I é como segue:



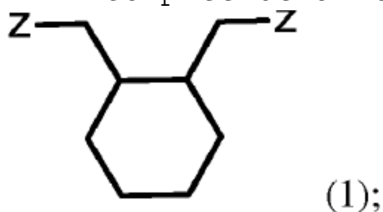
em que:

M é titânio, zircônio ou háfnio, cada um, independentemente, estando em um estado de oxidação formal de +2, +3 ou +4; e

n é um número inteiro de 0 a 3, e em que quando n é 0, X está ausente; e

cada X, independentemente, é um ligante monodentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; ou dois Xs são tomados em conjunto para formar um ligante bidentado que é neutro, monoaniônico ou dianiônico; e

X e n são escolhidos, de tal forma que o complexo de metal-ligante de fórmula (I) é, globalmente neutro; e cada Z, independentemente, é O, S, N(C₁-C₄₀)hidrocarbíl, ou P(C₁-C₄₀)hidrocarbíl; e em que o fragmento Z-L-Z compreende a fórmula (1):



R¹ a R¹⁶ são, cada um, independentemente, selecionados a partir do grupo que consiste no seguinte: um (C₁-C₄₀)hidrocarbíl substituído ou não substituído, um (C₁-C₄₀)hétero-hidrocarbíl substituído ou não substituído, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halogênio, átomo de hidrogênio; e em que cada R^C é, independentemente, um (C₁-C₃₀)hidrocarbíl; R^P é um (C₁-C₃₀)hidrocarbíl; e R^N é um (C₁-C₃₀)hidrocarbíl; e em que, opcionalmente, dois ou mais grupos R (de R¹ a R¹⁶) podem se combinar em conjunto em uma ou mais estruturas de anel, com tais estruturas de anel, cada uma, independentemente, tendo de 3 a 50 átomos no anel, excluindo qualquer átomo de hidrogênio.

[0067] Um processo inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades como aqui descritas.

[0068] Em uma modalidade, o referido processo compreende a polimerização de etileno, e, opcionalmente, pelo menos uma α -olefina, em solução, na presença de um sistema de catalisador compreendendo um complexo de metal-ligante de Estrutura I, para formar um primeiro polímero à base de etileno; e

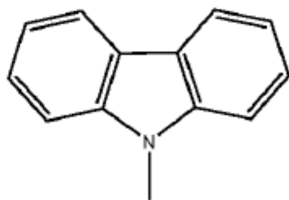
polimerização de etileno, e, opcionalmente, pelo menos uma α -olefina, na presença de um sistema de catalisador compreendendo um catalisador de Ziegler/Natta, para formar um segundo polímero à base de etileno. Em uma outra modalidade, cada α -olefina é independentemente uma C1-C8 α -olefina.

[0069] Em uma modalidade, opcionalmente, dois ou mais grupos R a partir de R⁹ a R13, ou R⁴ a R⁸ podem se combinar em conjunto em uma ou mais estruturas de anel, com tais estruturas de anel, cada uma, independentemente, tendo de 3 a 50 átomos no anel, excluindo qualquer átomo de hidrogênio.

[0070] Em uma modalidade, M é háfnio.

[0071] Em uma modalidade, R³ e R¹⁴ são, cada um, independentemente, um alquil, e adicionalmente um grupo C1-C3 alquil, e adicionalmente de metil.

[0072] Em uma modalidade, R¹ e R16 são, cada um, como segue:

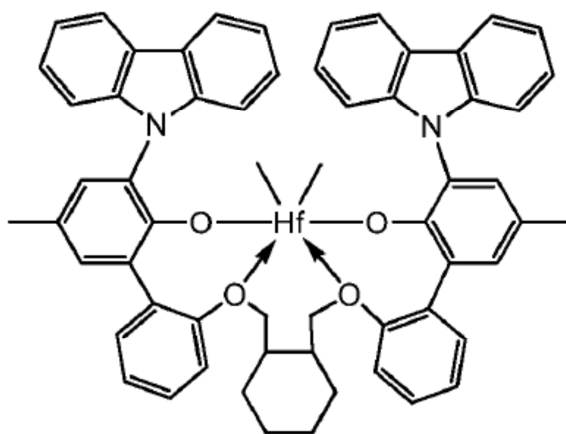


[0073] Em uma modalidade, cada um dentre grupos aril, heteroaril, hidrocarbíl, heterohidrocarbíl, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, hidrocarbílileno, e heterohidrocarbílileno, independentemente, é não substituído ou substituído com um ou mais substituintes R^S; e cada R^S independentemente é um átomo de halogênio, substituição de polifluór, substituição de perfluoro, (C₁-C₁₈)alquil não substituído, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, ou R₂NC(O)-, ou dois de R^S são tomados

em conjunto para formar um (C₁-C₁₈)alquilenos não substituído, em que cada R é independentemente um (C₁-C₁₈)alquil não substituído.

[0074] Em uma modalidade, dois ou mais de R¹ a R¹⁶ não se combinam para formar uma ou mais estruturas de anéis.

[0075] Em uma modalidade, o sistema de catalisador adequado para produzir o primeiro interpolímero de etileno/ α -olefina é um sistema de catalisador compreendendo bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenóxi-metil)-metileno-1,2-ciclo-hexanodil-háfinio (IV) dimetil, representado pela seguinte estrutura: A:



(IA).

[0076] Os catalisadores de Ziegler/Natta adequados para uso na invenção são catalisadores típicos do tipo Ziegler suportados, que são particularmente úteis nas temperaturas de polimerização elevadas do processo de solução. Exemplos de tais composições são os derivados de compostos de organomagnésio, haletos de alquila ou haletos de alumínio ou cloreto de hidrogênio, e um composto de metal de transição. Exemplos de tais catalisadores estão descritos nas patentes US 4.612.300; 4.314.912; e 4.547.475; cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência.

[0077] Os compostos de organomagnésio particularmente

adequados incluem, por exemplo, di-hidrocarbilmagnésio solúvel em hidrocarbonetos, tais como magnésio dialquilas e as diarilas de magnésio. Exemplos adequados de magnésio dialquilas incluem, particularmente, n-butil-sec-butil-magnésio, di-isopropil-magnésio, di-n-hexil-magnésio, isopropil-n-butil-magnésio, etil-n-hexil-magnésio, etil-n-butil-magnésio, di-n-octil-magnésio, e outros, em que a alquila tem de 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos adequados de diarilas de magnésio incluem difenil-magnésio, dibenzil-magnésio e ditolil-magnésio. Os compostos de organomagnésio adequados incluem alquil e aril magnésio alcóxidos e arilóxidos e aril e haletos de alquil magnésio, com os compostos de organomagnésio livre de halogênio sendo mais desejáveis.

[0078] As fontes de haleto incluem haletos não metálicos ativos, haletos metálicos e cloreto de hidrogênio. Os haletos não metálicos adequados são representados pela fórmula R'X, em que R' é hidrogênio ou um radical orgânico monovalente ativo, e X é um halogênio. Os haletos não metálicos particularmente adequados incluem, por exemplo, haletos de hidrogênio e haletos orgânicos ativos, tais como haletos de t-alquila, haletos de alila, haletos de benzila e outros haletos de hidrocarbila ativos. Por um haleto orgânico ativo entende-se um haleto de hidrocarbila que contém um halogênio lábil pelo menos tão ativo, isto é, facilmente perdido para outro composto, como o halogênio do cloreto de sec-butila, de preferência, tão ativo como Cloreto de t-butila. Além dos mono-haletos orgânicos, entende-se que os di-haletos orgânicos, os tri-haletos e outros poli-haletos ativos, como aqui definidos anteriormente, são também adequadamente

usados. Exemplos de haletos não metálicos ativos preferenciais incluem cloreto de hidrogênio, brometo de hidrogênio, cloreto de t-butila, brometo de t-amila, cloreto de alila, cloreto de benzila, cloreto de crotila, cloreto de metil vinilcarbinila, brometo de α -feniletila, cloreto de metil difenila e semelhantes. Os mais preferenciais são cloreto de hidrogênio, cloreto de t-butila, cloreto de alila e cloreto de benzila.

[0079] Os haletos metálicos adequados incluem os representados pela fórmula $MR_y-a X_a$, em que: M é um metal dos Grupos IIB, IIIA ou IVA da Tabela periódica de Elementos de Mendeleev; R é um radical orgânico monovalente; X é um halogênio; Y tem um valor correspondente à valência de M; e "a" tem um valor de 1 a y. Os haletos metálicos preferenciais são haletos de alumínio com a fórmula $AlR_{3-a} X_a$, em que cada R é independentemente um radical de hidrocarboneto, tal como alquil; X é um halogênio; e a é um número de 1 a 3. Mais preferenciais são os haletos de alquil alumínio, tais como sesquicloreto de etil alumínio, cloreto de dietil alumínio, dicloreto de etil alumínio e brometo de dietil alumínio, sendo especialmente preferencial o dicloreto de etil alumínio. Alternativamente, um haleto de metal, tal como tricloreto de alumínio, ou uma combinação de tricloreto de alumínio com um haleto de alquil alumínio, ou um composto de trialquil alumínio pode ser adequadamente usado.

[0080] Qualquer um dos compostos convencionais de metal de transição de Ziegler-Natta pode ser empregado de forma útil, como Componente de metal de transição na preparação do componente de catalisador suportado. Tipicamente, o Componente de metal de transição é um composto de um metal do

Grupo IVB, VB ou VIB. O componente de metal de transição é geralmente representado pelas fórmulas: $\text{TrX}'_{4-q} (\text{OR}1)_q$, $\text{TrX}'_{4-q} (\text{R}2)_q$, VOX'_3 e $\text{VO}(\text{OR})_3$.

[0081] Tr é um metal do Grupo IVB, VB ou VIB, de preferência, um metal do Grupo IVB ou VB, de preferência, titânio, vanádio ou zircônio; q é 0 ou um número menor ou igual a 4; X' é um halogênio e R1 é um grupo alquil, grupo aril ou grupo cicloalquil tendo de 1 a 20 átomos de carbono; e R2 é um grupo alquil, grupo aril, grupo aralquil, aralquilas substituídas e semelhantes.

[0082] Os grupos aril, aralquil e aralquil substituídos contêm 1 a 20 átomos de carbono, de preferência, 1 a 10 átomos de carbono. Quando o composto de metal de transição contém um grupo hidrocarbíl, R2, sendo um grupo alquil, cicloalquil, aril ou aralquil, o grupo hidrocarbíl não conterá, de preferência, um átomo de H na posição beta à ligação de carbono metálico. Exemplos ilustrativos, mas não limitativos, de grupos aralquil são metil, neopentil, 2,2-dimetilbutil, 2,2-dimetil-hexil; grupos aril tais como benzil; grupos cicloalquil tais como 1-norbornil. Misturas destes compostos de metal de transição podem ser usadas se desejado.

[0083] Os exemplos ilustrativos dos compostos de metais de transição incluem TiCl_4 , TiBr_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{Br}_2$, e $\text{Ti}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$, e $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_4$. Exemplos ilustrativos de compostos de vanádio incluem VCl_4 , VOCl_3 , $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, e $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Exemplos ilustrativos de compostos de zircônio incluem ZrCl_4 , $\text{ZrCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{ZrCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{ZrCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{ZrCl}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$, $\text{ZrCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, e

ZrCl(OC₄H₉)₃.

[0084] Um suporte de óxido inorgânico pode ser usado na preparação do catalisador, e o suporte pode ser qualquer óxido particulado, ou óxido misto que tenha sido desidratado termicamente ou quimicamente, de modo que esteja substancialmente isento de umidade adsorvida. Ver Patentes US 4.612.300; 4.314.912; e 4.547.475; cujos ensinamentos são aqui incorporados por referência.

[0085] Em uma modalidade, a composição compreende um valor de MWCDI maior que 0,9.

Em uma modalidade, a composição compreende uma razão de índice de fusão (I10/I2) que satisfaz a seguinte equação: $I10/I2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I2)$.

[0086] A composição pode compreender uma modalidade, ou uma combinação de duas ou mais modalidades, conforme listado acima para a "primeira composição".

[0087] Um processo inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades aqui descritas.

Componente de Cocatalisador

[0088] Os sistemas de catalisador acima descritos podem se tornar cataliticamente ativos por contato, ou combinação com o Cocatalisador de ativação, ou utilizando uma técnica de ativação, tal como as conhecidas na técnica, para uso com reações de polimerização de olefinas baseadas em metal. Os cocatalisadores de ativação adequados, para uso aqui, incluem alquil alumínios; alumoxanos poliméricos ou oligoméricos (também conhecidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; e compostos formadores de íons não poliméricos, não coordenadores (incluindo o uso de tais compostos em condições oxidantes). Uma técnica de ativação adequada é a eletrólise

em volume. As combinações de um ou mais dos cocatalisadores e técnicas de ativação anteriores são também contempladas. O termo "alquil alumínio" significa um di-hidreto de monoalquil alumínio ou di-haleto de monoalquil alumínio, um hidreto de dialquil alumínio ou um haleto de dialquil alumínio, ou um trialquil alumínio. Os aluminoxanos e as suas preparações são conhecidos, por exemplo, na Patente US 6.103.637. Exemplos de aluminoxanos poliméricos ou oligoméricos preferenciais são metil alumoxano, metil alumoxano modificado com tri-isobutil alumínio e isobutil alumoxano.

[0089] Exemplos de cocatalisadores ativadores de ácidos de Lewis são compostos de metal do Grupo 13 contendo de 1 a 3 substituintes de hidrocarbilo como aqui descritos. Em algumas modalidades, os compostos metálicos do Grupo 13 exemplares são compostos de alumínio substituídos com tri(hidrocarbilo) ou tri(hidrocarbilo)borano. Em algumas outras modalidades, os compostos exemplares de metais do Grupo 13 são compostos de alumínio substituídos com tri(hidrocarbilo) ou tri(hidrocarbilo)boro ou são compostos tri((C₁-C₁₀)alquil)alumínio ou tri((C₆-C₁₈)aril)borano e seus derivados halogenados (incluindo per-halogenados). Em algumas outras modalidades, os compostos de metal exemplares do Grupo 13 são tris(fenil fluoro-substituído)boranos, em outras modalidades, tris(pentafluorofenil)borano. Em algumas modalidades, o Cocatalisador de ativação é um tris((C₁-C₂₀)hidrocarbilo)borato (por exemplo, tritil tetrafluoroborato) ou um tri((C₁-C₂₀)hidrocarbilo)amônio tetra((C₁-C₂₀)hidrocarbilo)borano (por exemplo, bis(octadecil)metilamônio tetraquis(pentafluorofenil)borano). Como usado aqui, o termo "amônio" significa um cátion de

nitrogênio que é um $((C_1-C_{20})\text{hidrocarbíl})_4N^+$, um $((C_1-C_{20})\text{hidrocarbíl})_3N(H)^+$, um $((C_1-C_{20})\text{hidrocarbíl})_2N(H)_2^+$, $(C_1-C_{20})\text{hidrocarbíl}N(H)_3^+$, ou $N(H)_4^+$, em que cada $(C_1-C_{20})\text{hidrocarbíl}$ pode ser o mesmo ou diferente.

[0090] Combinações exemplares de cocatalisadores de ativação de ácidos de Lewis neutros incluem misturas compreendendo uma combinação de um tri((C1-C4)alquil)alumínio e um composto tri((C6-C18)aril)borano halogenado, especialmente um tris(pentafluorofenil)borano. Outras modalidades exemplares são combinações de tais misturas de ácidos de Lewis neutros com um alumoxano polimérico ou oligomérico e combinações de um único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano com um alumoxano polimérico ou oligomérico. Exemplos de modalidades de razões de números de moles de (complexo de metal-ligante):(tris(pentafluorofenilborano):(alumoxano) [por exemplo, (complexo de metal-ligante do Grupo 4):(tris(pentafluorofenilborano) são de 1:1:1 a 1:10:30, outras modalidades exemplares são de 1:1:1,5 a 1:5:10.

[0091] Muitos cocatalisadores de ativação e técnicas de ativação foram previamente ensinados, relativamente a diferentes complexos metal-ligante, nas seguintes Patentes US: US 5.064.802; US 5.153.157; US 5.296.433; US 5.321.106; US 5.350.723; US 5.425.872; US 5.625.087; US 5.721.185; US 5.783.512; US 5.883.204; US 5.919.983; US 6.696.379; e US 7.163.907. Exemplos de óxidos de hidrocarbila adequados são divulgados no documento US 5.296.433. Exemplos de sais adequados para os catalisadores de ácido de Bronsted de polimerização de adição são divulgados no documento US 5.064.802; US 5.919.983; US 5.783.512. Exemplos de sais

adequados de um agente oxidante catiônico e um ânion compatível não coordenante, como cocatalisadores de ativação para catalisadores de polimerização de adição, são divulgados no documento US 5.321.106. Exemplos de sais carbênicos adequados como cocatalisadores de ativação para catalisadores de polimerização de adição são divulgados do documento US 5.350.723. Exemplos de sais de silício adequados, como cocatalisadores de ativação para catalisadores de polimerização de adição são divulgados no documento US 5.625.087. Exemplos de complexos adequados de álcoois, mercaptanos, silanóis e oximas, com tris(pentafluorofenil)borano são divulgados no documento US 5.296.433. Alguns destes catalisadores também estão descritos em uma parte do documento US 6.515.155 B1, começando na coluna 50, na linha 39, e vai até a coluna 56, na linha 55, apenas a parte da qual é aqui incorporada por referência.

[0092] Em algumas modalidades, os sistemas de catalisadores acima descritos podem ser ativados para formar uma composição de catalisador ativo por combinação com um ou mais cocatalisador, tal como um cátion que forma o Cocatalisador, um ácido de Lewis forte, ou uma combinação dos mesmos. Cocatalisadores adequados para uso incluem aluminoxanos poliméricos ou oligoméricos, especialmente aluminoxano de metila, bem como compostos formadores de íons inertes, compatíveis, não coordenantes. Cocatalisadores adequados exemplares incluem, mas não se limitam a, aluminoxano de metila modificado (MMAO), bis(alquil de sebo hidrogenado)metil, tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-)-amina, trietil-alumínio (TEA), e quaisquer combinações dos mesmos.

[0093] Em algumas modalidades, um ou mais dos cocatalisadores de ativação anteriores são usados em combinação uns com os outros. Em uma modalidade, uma combinação de uma mistura de um composto tri((C1-C4)hidrocarbíl)alumínio, tri((C1-C4)hidrocarbíl)borano, ou um borato de amônio com um composto de alumoxano oligomérico ou polimérico, pode ser usado.

Aditivos, Polímeros Adicionais e Aplicações

[0094] Uma composição inventiva pode compreender um ou mais aditivos. Os aditivos incluem, mas não se limitam a, agentes antiestáticos, potenciadores de cor, corantes, lubrificantes, cargas (por exemplo, TiO_2 ou $CaCO_3$), opacificantes, nucleadores, auxiliares de processamento, pigmentos, antioxidantes primários, antioxidantes secundários, estabilizadores de UV, antiblocos, agentes de deslizamento, agentes de viscosidade, retardadores de chamas, agentes antimicrobianos, agentes redutores de odor, agentes antifúngicos, e combinações dos mesmos. Uma composição inventiva pode compreender de cerca de 0,001 a cerca de 10 por cento por peso combinado de tais aditivos, com base no peso da composição incluindo tais aditivos. Em algumas modalidades, tais como aplicações em que a resistência ao fogo é importante, o peso combinado desses aditivos pode ser até 40 por cento em peso.

[0095] Uma composição inventiva pode compreender, ainda, um ou mais de outros polímeros. Por exemplo, um ou mais outros polímeros à base de etileno (tais polímeros diferem em uma ou mais propriedades do polímero à base de etileno da primeira composição e do segundo polímero à base de etileno, isto é, densidade, índice de fusão, comonômero, Mn, Mw e/ou MWD), ou um ou mais polímeros à base de propileno, ou as combinações

dos mesmos. Tais composições podem ser misturadas por meio de qualquer método, conhecido por uma pessoa com conhecimentos correntes na técnica, incluindo, mas não se limitando a, mistura a seco, e mistura por fusão por meio de qualquer equipamento adequado, por exemplo, uma extrusora.

[0096] A invenção fornece um artigo que compreende pelo menos um componente formado a partir de uma composição inventiva. Os artigos incluem, mas não se limitam a, filmes, folhas, revestimentos, e estruturas de multicamadas. Estruturas de multicamadas compreendem tipicamente uma ou mais camadas de filme ou folhas que compreendem uma composição inventiva. A estrutura de multicamada pode compreender, ainda, uma ou mais camadas que compreendem uma ou mais poliamidas, um ou mais poliésteres, um ou mais polímeros à base de olefina, e as combinações dos mesmos.

[0097] Em uma modalidade, as composições inventivas de acordo com a presente invenção são caracterizadas por um ou mais dos seguintes: (a) tendo um impacto de Dardo A de pelo menos 400 g, medido de acordo com ASTM D1709 (Método A), quando a referida composição é formada em um filme de monocamada soprado que tem uma espessura de 1 mil; e/ou (b) tendo um rasgamento de Elmendorf na direção normalizada da máquina de pelo menos 250 g/mil, medido de acordo com ASTM D1922, quando a referida composição de poliolefina é formada em um filme de monocamada soprado que tem uma espessura de 1 mil.

[0098] Em uma modalidade, uma composição inventiva compreende ainda 5 a 20 por cento em peso de polietileno de baixa densidade (LDPE). Em uma outra modalidade, a composição tem um Impacto de Dardo A superior a 275 g, de preferência, superior a 300 g, medido de acordo com ASTM D1709, quando a

referida composição é formada em um filme soprado de monocamada tendo uma espessura de 1 mil.

[0099] Em algumas modalidades, a presente invenção refere-se a um filme fundido formado a partir de qualquer uma das composições inventivas tal como aqui descrito. Em algumas modalidades, o filme fundido é um filme de monocamada. O filme fundido, em algumas modalidades, é um filme de multicamadas. Os filmes fundidos podem ser formados a partir das composições inventivas utilizando métodos e equipamento bem conhecidos pelos versados na técnica.

[00100] A quantidade da composição inventiva para uso em filmes fundidos da presente invenção pode depender de um número de fatores incluindo, por exemplo, se o filme é um filme de monocamada ou de multicamadas, das outras camadas no filme se for um filme de multicamadas, das propriedades desejadas do filme, da aplicação final do filme, das propriedades desejadas do filme, do equipamento disponível para fabricar o filme, e outros. Um filme fundido da presente invenção, em algumas modalidades, compreende pelo menos 20 por cento em peso da composição inventiva, de preferência, pelo menos 30 por cento em peso da composição inventiva e, com mais preferência, pelo menos 40 por cento em peso da composição inventiva.

[00101] Os filmes moldados da presente invenção podem ter uma variedade de espessuras. A espessura do filme fundido pode depender de um número de fatores incluindo, por exemplo, se o filme é um filme de monocamada ou de multicamadas, das outras camadas no filme se for um filme de multicamada, das propriedades desejadas do filme, da aplicação de uso final do filme, das propriedades desejadas do filme, do equipamento

disponível para fabricar o filme, e outros. Em algumas modalidades, um filme fundido da presente invenção tem uma espessura de até 0,76 mm (30 mils). Por exemplo, o filme fundido pode ter uma espessura a partir de um limite inferior de 0,005 mm (0,2 mils), 0,007 mm (0,3 mils), 0,012 mm (0,5 mil), 0,03 mm (1,0 mil), 0,04 mm (1,75 mils) ou 0,05 mm (2,0 mils) até um limite superior de 0,25 mm (10 mils), 0,38 mm (15 mils), 0,51 mm (20 mils), 0,64 mm (25 mils) ou 0,76 mm (30 mils).

[00102] Em modalidade em que o filme fundido compreende um filme de multicamadas, o número de camadas no filme pode depender de um número de fatores incluindo, por exemplo, as propriedades desejadas do filme, a espessura desejada do filme, o conteúdo das outras camadas do filme, se qualquer uma das camadas no filme deve ser espumada, da aplicação de uso final do filme, do equipamento disponível para fabricar o filme, e outros. Um filme fundido de multicamadas pode compreender até 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ou 11 camadas em várias modalidades.

[00103] A composição inventiva, em algumas modalidades, pode ser usada em mais de uma camada do filme. Outras camadas dentro de um filme de multicamada da presente invenção podem compreender, em várias modalidades, um polímero selecionado a partir do seguinte: a composição inventiva, um LLDPE, um VLDPE (um polietileno de densidade muito baixa), um MDPE, um LDPE, um HMWHDPE (um HDPE de elevado peso molecular), um polímero à base de propileno, um elastômero de poliolefina, um copolímero de bloco de olefina, um vinil acetato de etileno, um ácido acrílico de etileno, um ácido metacrílico de etileno, um metil acrilato

de etileno, um etil acrilato de etileno e um butil acrilato de etileno, um isobutileno, uma poliolefina enxertada com anidrido maleico, um ionômero de qualquer um dos anteriores, ou uma combinação dos mesmos. Em algumas modalidades, um filme de multicamadas da presente invenção pode compreender uma ou mais camadas de ligação conhecidas dos versados na técnica.

[00104] Em algumas modalidades, em um filme fundido compreendendo uma camada formada a partir da composição compreendendo a composição inventiva, a camada pode ser uma camada selante e/ou uma camada de contra violação.

[00105] Em algumas modalidades, o filme fundido compreendendo uma camada formada a partir da composição inventiva pode ser laminada para outro filme ou estrutura tecida.

[00106] Os filmes fundidos da presente invenção, em algumas modalidades, podem ser impressos e/ou tratados com tratamento corona (por exemplo, impressos em reverso ou na superfície) utilizando técnicas conhecidas dos versados na técnica.

[00107] Os filmes fundidos da presente invenção podem ser submetidos a uma etapa de orientação pós-extinção em que o filme é estirado a uma temperatura abaixo do ponto de fusão de qualquer polietileno usado no filme. O grau de estiramento pode ser de 1,1:1 a 5:1 na direção da máquina ou na direção transversal (cruzada) ou em ambas as direções. O grau de estiramento é a razão da espessura do filme original para a da espessura do filme da porção estirada do filme. Assim, a porção do filme que originalmente tinha 100 microns depois de uma razão de estiramento de 3:1 em uma direção (por exemplo, a direção da máquina) seria de 33 microns. Em algumas modalidades, o alongamento pós-extinção é inferior a 4,5:1,

4:1 ou 3,5:1 na direção da máquina, na direção transversal ou em ambas as direções. Em algumas modalidades preferenciais, o alongamento é feito apenas em uma direção (isto é, orientação monoaxial). Em tais casos, pode ser preferencial que a orientação seja apenas na direção da máquina. Em algumas modalidades quando os filmes moldados devem ser orientados, a orientação pode ser realizada em linha (isto é, imediatamente após a extrusão) ou fora de linha como parte de um processo separado ou em um local diferente.

[00108] Por exemplo, o estiramento pode ser conduzido na direção da máquina utilizando um conjunto de cilindros e na direção transversal utilizando uma estrutura de esticador, ou utilizando outros métodos que estiram uniformemente os filmes. Alternativamente, os filmes podem ser estirados por técnicas que estiram o filme de uma maneira não uniforme de tal modo que as regiões localizadas do filme permanecem não estiradas. Tais técnicas incluem estiramento local, técnicas de cilindros interdigitados ou de gravação em relevo. Deve ser entendido que com tal estiramento localizado, o grau de estiramento acima referido para algumas modalidades (que é de 1,1 para 3,5 para 1) refere-se ao estiramento na área que foi sujeita ao estiramento e não ao filme total.

[00109] Os filmes fundidos da presente invenção podem ser incorporados em uma variedade de artigos incluindo, por exemplo, embalagens de alimentos, materiais de embalagem industriais e de consumo, filmes espumados e outros. Os filmes fundidos da presente invenção podem ser particularmente úteis em aplicações que requerem um filme com propriedades elevadas resistência ao dardo, perfuração e/ou ao rasgo.

[00110] Em algumas modalidades, os filmes fundidos da presente invenção podem ser usados para formar laminados laminando o filme para formar um substrato (por exemplo, papelão, filmes metálicos e outros substratos aos quais os filmes fundidos podem ser laminados).

[00111] As embalagens de alimentos podem compreender um filme fundido de acordo com a presente invenção. Uma variedade de alimentos conhecidos dos versados na técnica pode ser fornecida em tais embalagens de alimentos, incluindo, por exemplo, alimentos sólidos, líquidos, bebidas, ingredientes para cozinhar (por exemplo, açúcar, farinha, etc.), etc. Os materiais para embalagem de alimentos incluem filmes para embalagem de produtos assados, envoltório de doces, queijo e outros.

[00112] Os materiais de embalagem industriais e de consumo podem compreender um filme fundido de acordo com a presente invenção. Os materiais de embalagem industriais e de consumo exemplares incluem envoltório de estiramento, envoltórios de silagem, filmes protetores e outros. Em modalidade relacionadas com envoltórios de silagem, em algumas modalidades, o envoltório de silagem pode compreender, ainda, poli-isobutileno.

DEFINIÇÕES

[00113] Salvo indicação em contrário, implícita a partir do contexto, ou habitual na técnica, todas as partes e porcentagens são baseadas no peso, e todos os métodos de ensaio são atuais considerando a data de depósito da presente divulgação.

[00114] O termo "composição," como usado aqui, inclui material(s) que compreendem a composição, bem como produtos

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

[00115] O termo "compreendendo", e derivados dos mesmos, não se destina a excluir a presença de qualquer componente, etapa ou processo adicional, se ou não a mesma é aqui divulgada. Para evitar qualquer dúvida, todas as composições reivindicadas, aqui, através do uso do termo "compreendendo" podem incluir qualquer aditivo, adjuvante, ou composto adicional, quer polimérico ou de outra forma, salvo indicação em contrário. Em contraste, o termo "consistindo essencialmente em" exclui do seu escopo qualquer recitação sucedendo qualquer outro componente, etapa ou processo, excetuando aqueles que não são essenciais para a operacionalidade. O termo "consistindo em" exclui qualquer componente, etapa ou processo não especificamente delineado ou listados.

[00116] O termo "polímero", como usado aqui, refere-se a um composto polimérico preparado por polimerização de monômeros, quer do mesmo tipo ou de um tipo diferente. O termo genérico polímero abrange, assim, o termo homopolímero (usado para se referir a polímeros preparados a partir de apenas um tipo de monômero, com o entendimento de que quantidades traços de impurezas podem ser incorporadas na estrutura do polímero), e o termo interpolímero como definido a seguir. As quantidades traços de impurezas podem ser incorporadas no e/ou no interior do polímero.

[00117] O termo "interpolímero", como usado aqui, refere-se a um polímero preparado por polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico interpolímero inclui, assim, copolímeros (usados para se referir a

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

[00118] O termo "polímero à base de olefina", como usado aqui, refere-se a um polímero que compreende, na forma polimerizada, uma quantidade maior de monômero de olefina, por exemplo, etileno ou propileno (com base no peso do polímero), e opcionalmente poderão compreender pelo menos um comonômero polimerizado.

[00119] O termo "polímero à base de etileno" como usado aqui, refere-se a um polímero que compreende uma quantidade maior de monômero de etileno polimerizado (com base no peso total do polímero) e, opcionalmente, pode compreender pelo menos, um comonômero polimerizado.

[00120] O termo "interpolímero de etileno/ α -olefina", como usado aqui, refere-se a um interpolímero que compreende, em forma polimerizada, uma quantidade maior de monômero de etileno (com base no peso do interpolímero), e pelo menos uma α -olefina.

[00121] O termo "copolímero de etileno/ α -olefina", como usado aqui, refere-se a um copolímero que compreende, em forma polimerizada, uma quantidade maior de monômero de etileno (com base no peso do copolímero), e uma α -olefina, tal como os dois únicos tipos de monômero.

[00122] O termo "polímero à base de propileno," como usado aqui, refere-se a um polímero que compreende, em forma polimerizada, uma quantidade maior de monômero de propileno (com base no peso total do polímero) e, opcionalmente, pode compreender, pelo menos, um comonômero polimerizado.

MÉTODOS DE ENSAIO

Índice de fusão

[00123] Os índices de fusão I_2 (ou I2) e I_{10} (ou I10) foram medidos de acordo com a norma ASTM D-1238 (Método B) a 190°C e a 2,16 kg e 10 kg de carga, respectivamente. Os valores são apresentados em g/10 min.

Densidade

[00124] As amostras para medição de densidade foram preparadas de acordo com a norma ASTM D4703. As medições foram feitas de acordo com a norma ASTM D792, Método B, dentro de uma hora de prensagem da amostra.

Reologia de Cisalhamento Dinâmica

[00125] Cada amostra foi moldada por compressão em placa circular de "3 mm de espessura x 25 mm de diâmetro", a 177°C, durante cinco minutos, sob uma pressão de 10 MPa, ao ar. A amostra foi, em seguida, retirada da prensa e colocada sobre uma bancada para resfriar.

[00126] As medições de varrimento de frequência à temperatura constante foram realizadas em um reômetro de tensão controlada ARES (TA Instruments), equipado com placas paralelas de 25 mm, sob uma purga de nitrogênio. Para cada medição, o reômetro foi termicamente equilibrado durante pelo menos 30 minutos, antes de zerar a lacuna. O disco de amostra foi colocado sobre a placa e deixou-se fundir durante cinco minutos a 190°C. As placas foram então fechadas a 2 mm, a amostra foi cortada, e então o teste foi iniciado. O método teve um atraso adicional de cinco minutos embutido, para permitir o equilíbrio da temperatura. Os experimentos foram realizados a 190°C, durante uma faixa de frequência de 0,1 a 100 rad/s, a cinco pontos por intervalo de dez. A amplitude de deformação foi constante a 10%. A resposta ao estresse foi

analisada em termos de amplitude e de fase, a partir do qual o módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G''), o módulo complexo (G^*), a viscosidade dinâmica (η^* ou Eta^*), e $\tan \delta$ (ou $\tan \delta$) foram calculados.

Cromatografia de Permeação em Gel Convencional (GPC conv.)

[00127] Um sistema de cromatografia a alta temperatura de GPC-IR a partir de PolymerChAR (Valência, Espanha), foi equipado com um Detector de precisão (Amherst, MA), detector de dispersão de luz laser de 2-ângulos Modelo 2040, um detector de infravermelho IR5 e um viscosímetro de 4 capilares, ambos a partir de PolymerChAR. A coleta de dados foi realizada utilizando software PolymerChAR Instrument Control e interface de coleta de dados. O sistema foi equipado com um sistema de bombeamento e dispositivo de gás solvente em linha, da Agilent Technologies (Santa Clara, CA).

[00128] A temperatura de injeção foi controlada a 150 graus Celsius. As colunas usadas foram três colunas de "mistura B" de 10 microns a partir de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). O solvente usado foi 1,2,4 triclorobenzeno. As amostras foram preparadas a uma concentração de um "0,1 grama de polímero em 50 mL de solvente". O solvente cromatográfico e a preparação da amostra de solvente continham, cada, "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)". Ambas as fontes de solventes foram aspergidas em nitrogênio. As amostras de polímeros à base de etileno foram agitadas suavemente a 160 graus Celsius durante três horas. O volume de injeção foi de 200 microlitros, e a taxa de fluxo foi de 1 mL/minuto. O conjunto de colunas GPC foi calibrado pelo teste 21 de padrões de poliestireno de "distribuição de peso molecular estreita". O peso molecular (MW) dos padrões varia de 580 a

8.400.000 g/mol, e os padrões estavam contidos em seis misturas de "coquetel". Cada mistura padrão teve pelo menos uma série de dez separações entre os pesos moleculares individuais. As misturas padrões foram adquiridas a partir de Polymer Laboratories. Os padrões de poliestireno foram preparados a "0,025 g em 50 mL de Solvente" para pesos moleculares maiores ou iguais a 1.000.000 g/mol, e a "0,050 g em 50 mL de solvente" para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol.

[00129] Os padrões de poliestireno foram dissolvidos a 80°C, com agitação suave, durante 30 minutos. As misturas de padrões estreitas foram testadas primeiro, e por ordem decrescente do "componente de maior peso molecular" para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico padrão de polietileno foram convertidos para peso molecular de polietileno utilizando a Equação 1 (tal como descrito em Williams e Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, 6, 621 (1968)):

$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B$ (Eq. 1), em que M é o peso molecular, A é igual a 0,4316 e B é igual a 1,0.

[00130] O peso molecular médio numérico ($M_n(\text{gpc conv})$), o peso molecular médio ponderal ($M_w\text{-gpc conv}$), e o peso molecular médio-Z ($M_z(\text{gpc conv})$), foram calculados de acordo com as Equações 2-4 abaixo:.

$$M_n(\text{gpc conv.}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{integração final} (IR_{\text{canal de medição}_i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{integração inicial} \left(\frac{IR_{\text{canal de medição}_i}}{M_{PE_i}} \right)} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$M_w(\text{gpc conv.}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{integração final} (M_{PE_i} IR_{\text{canal de medição}_i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{integração inicial} (IR_{\text{canal de medição}_i})} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$M_z(\text{gpc conv.}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{integração final} (M_{PEi}^2 IR_{\text{canal de medição}_i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{integração inicial} (M_{PEi} IR_{\text{canal de medição}_i})} \quad (\text{Eq. 4})$$

Nas Equações 2-4, o RV é o volume de retenção da coluna (linearmente espaçada), coletado em "1 ponto por segundo", o IR é o sinal de detector de IR subtraído da linha de base, em Volts, a partir do canal de medição de IR5 do instrumento GPC, e M_{PE} é o MW equivalente de polietileno, determinado a partir da Equação 1. Os cálculos dos dados foram realizados utilizando um "software GPC (versão 2,013H)" a partir de PolymerChar.

Método de Medição de Viscosidade ao Cisalhamento de Deformação Zero

[00131] Viscosidades de cisalhamento Zero foram obtidas por meio de testes de deformação, que foram realizados em um reômetro de tensão controlada AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del), usando placas paralelas de 25 mm de diâmetro, a 190°C. O forno de reômetro foi ajustado para a temperatura de teste durante pelo menos 30 minutos, antes zerar os ajustes. À temperatura de teste, um prato de amostra moldado por compressão foi inserido entre as placas, e deixou-se atingir o equilíbrio durante 5 minutos. O prato superior foi então abaixado até 50 µm (ajuste de instrumento) acima da lacuna teste desejada (1,5 mm). Qualquer material supérfluo foi aparado, e a placa superior foi abaixada para o intervalo desejado. As medições foram feitas sob purga de nitrogênio a uma taxa de fluxo de 5 l/min. O tempo padrão de deformação foi definido durante 2 horas. Cada amostra foi moldada por compressão em placa circular de "espessura de 2 mm x diâmetro de 25 mm" a 177°C, durante 5 minutos, sob uma pressão de 10

MPa, no ar. A amostra foi, em seguida, retirada da prensa e colocada sobre uma bancada para resfriar.

[00132] A baixa tensão de cisalhamento constante de 20 Pa foi aplicada para todas as amostras, para assegurar que a taxa de cisalhamento no estado estacionário foi suficientemente baixa para estar na região Newtoniana. As taxas de cisalhamento no estado estacionário resultantes estavam na faixa de 10^{-3} a 10^{-4} s^{-1} para as amostras em estudo. O estado estacionário foi determinado por uma regressão linear para todos os dados, na última janela de tempo de 10% da plotagem de um "log (J(t)) vs. log(t)", onde J(t) era conformidade de deformação e t era o tempo da deformação. Se o coeficiente angular da regressão linear fosse maior que 0,97, o estado estacionário era considerado para ser alcançado, então o ensaio de deformação era parado. Em todos os casos neste estudo, o coeficiente angular atende ao critério dentro de duas horas. A taxa de cisalhamento no estado estacionário foi determinada a partir do coeficiente angular da regressão linear de todos os pontos de dados, na última janela de tempo de 10% da plotagem de " ϵ vs. t" onde ϵ era o estiramento. A viscosidade de cisalhamento zero foi determinada a partir da razão entre a tensão aplicada e a taxa de cisalhamento no estado estacionário.

[00133] A fim de determinar se a amostra foi degradada durante o ensaio de deformação, um pequeno teste de cisalhamento oscilatório amplitude foi realizado antes, e depois, do teste de deformação, na mesma amostra de 0,1 a 100 rad/s. Os valores de viscosidade complexa dos dois testes foram comparados. Se a diferença dos valores de viscosidade, a 0,1 rad/s, fosse maior que 5%, a amostra era considerada

ter degradado durante o teste de deformação, e o resultado foi descartado.

[00134] Razão de Viscosidade ao Cisalhamento Zero (ZSVR) é definida como a razão entre a viscosidade de cisalhamento zero (ZSV) do material de polietileno ramificado para o ZSV de um material de polietileno linear (ver processo ANTEC abaixo) com o peso molecular médio ponderal equivalente ($M_w(\text{gpc conv.})$), de acordo com a seguinte equação 5:

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2.29^{-15} M_{w(\text{gpc conv.})}^{3.65}} \quad (\text{Eq. 5}).$$

O valor de ZSV foi obtido a partir de teste de deformação, a 190°C, através do método descrito acima. O valor de $M_w(\text{gpc conv.})$ foi determinado pelo método de GPC convencional (Equação 3), como discutido acima. A correlação entre ZSV de polietileno linear e seu $M_w(\text{gpc conv.})$ foi estabelecida, com base em uma série de materiais de polietileno linear de referência. Uma descrição para a relação de ZSV- M_w pode ser encontrada no procedimento de ANTEC: Karjala et al., *Detection of Low Levels of Long-chain Branching in Polyolefins*, Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66° 887-891.

Método de ^1H NMR

[00135] Uma solução de estoque (3,26 g) foi adicionada a "0,133 g da amostra do polímero" no tubo de NMR de 10 mm. A solução de estoque era uma mistura de tetracloroetano- d_2 (TCE) e percloroetileno (50:50, p:p) com 0,001 M de Cr^{3+} . A solução no tubo foi purgada com N_2 , durante 5 minutos, para reduzir a quantidade de oxigênio. O tubo de amostra tampado foi deixado à temperatura ambiente, de um dia para o outro, para inchar a amostra de polímero. A amostra foi dissolvida a

110°C com mistura em vórtice periódica. As amostras estavam livres de aditivos que podem contribuir para a insaturação, por exemplo, agentes de deslizamento, tais como erucamida. Cada análise de ^1H NMR foi executada com uma crio-sonda de 10 mm, a 120°C, no espectrômetro Bruker AVANCE 400 MHz.

[00136] Dois experimentos foram realizados para obter a insaturação: os experimentos de controle e de pré-saturação. Para o experimento de controle, os dados foram processados com uma função de janela exponencial $\text{LB} = 1$ Hz, e a linha de base foi corrigida a partir de 7 a -2 ppm. O sinal residual a partir de ^1H de TCE foi definido para 100, e a integral I_{total} de -0,5 a 3 ppm foi usada como o sinal de polímero total no experimento de controle. O "número de grupo CH_2 , NCH_2 " no polímero foi calculado como segue na Equação 1A:

$$\text{NCH}_2 = I_{\text{total}}/2 \quad (\text{Eq. 1A}).$$

[00137] Para o experimento de pré-saturação dupla, os dados foram processados com uma função de janela exponencial com $\text{LB} = 1$ Hz, e a linha de base foi corrigida a partir de cerca de 6,6 a 4,5 ppm. O sinal residual a partir de ^1H de TCE foi fixado para 100, e as integrais correspondentes para insaturações (I_{vinileno} , $I_{\text{trissubstituído}}$, I_{vinil} e $I_{\text{vinilideno}}$) foram integradas. É bem conhecido o uso de métodos espectroscópicos de NMR para a determinação de insaturação de polietileno, por exemplo, vide Busico, V., et al., *Macromolecules*, 2005, 38, 6988. O número de unidades de insaturação para vinileno, trissubstituído, vinil, e vinilideno foi calculado do seguinte modo:

$$N_{\text{vinileno}} = I_{\text{vinileno}}/2 \quad (\text{Eq. 2A}),$$

$$N_{\text{trissubstituído}} = I_{\text{trissubstituído}} \quad (\text{Eq. 3A}),$$

$$N_{\text{vinil}} = I_{\text{vinil}}/2 \quad (\text{Eq. 4A}),$$

$$N_{\text{vinilideno}} = I_{\text{vinilideno}}/2 \quad (\text{Eq. 5A}).$$

[00138] As unidades de insaturação por 1.000 carbonos, todos carbonos de polímero incluindo carbonos da cadeia principal e carbonos da ramificação, foram calculados como segue:

$$N_{\text{vinileno}}/1.000C = (N_{\text{vinileno}}/NCH_2) * 1.000 \text{ (Eq. 6A)},$$

$$N_{\text{trissubstituído}}/1.000C = (N_{\text{trissubstituído}}/NCH_2) * 1.000 \text{ (Eq. 7A)},$$

$$N_{\text{vinil}}/1.000C = (N_{\text{vinil}}/NCH_2) * 1.000 \text{ (Eq. 8A)},$$

$$N_{\text{vinilideno}}/1.000C = (N_{\text{vinilideno}}/NCH_2) * 1.000 \text{ (Eq. 9A)},$$

[00139] A referência de deslocamento químico foi fixa em 6,0 ppm para o sinal de ^1H a partir de próton residual de TCE-d₂. O controle foi executado com pulso ZG, NS = 4, DS = 12, SWH = 10.000 Hz, AQ = 1,64s, D1 = 14s. O experimento de pré-saturação dupla foi executado com uma sequência de pulsos modificados, com O1P = 1,354 ppm, O2P = 0,960 ppm, PL9 = 57db, PL21 = 70 db, NS = 100, DS = 4, SWH = 10.000 Hz, AQ = 1,64s, D1 = 1 s (em que D1 é o tempo de pré-saturação), D13 = 13s. Apenas os níveis de vinil foram relatados na Tabela 2 abaixo.

Método de ^{13}C NMR

[00140] As amostras são preparadas adicionando aproximadamente 3 g de uma mistura a 50/50 de tetracloroetano-d₂/ortodiodiclorobenzeno, contendo Cr(AcAc)₃ 0,025 M, a uma "amostra de polímero de 0,25 g" em um tubo de NMR de 10 mm. O oxigênio é removido da amostra por purga o espaço livre do tubo com nitrogênio. As amostras são, em seguida, dissolvidas, e homogeneizadas por aquecimento do tubo e o seu conteúdo para 150°C, usando um bloco de aquecimento e pistola de calor. Cada amostra dissolvida é inspecionada visualmente para assegurar a homogeneidade.

[00141] Todos os dados são coletados com o uso de um espectrômetro Bruker de 400 MHz. Os dados são adquiridos

utilizando um atraso de repetição de pulso de 6 segundos, ângulos de aleta de 90 graus, e desacoplamento fechado inverso com uma temperatura de amostra de 120°C. Todas as medições são feitas em amostras sem fiação no modo bloqueado. As amostras são deixadas se equilibrar termicamente durante 7 minutos antes da aquisição de dados. Os desvios químicos de ^{13}C NMR foram referenciados internamente para a tríade EEE a 30,0 ppm.

[00142] Teor de Comonômero por ^{13}C NMR: É bem conhecido o uso de métodos espectroscópicos de NMR para determinar a composição de polímero. A norma ASTM D 5017-96; J. C. Randall et al., em "NMR and Macromolecules" ACS Symposium series 247; J. C. Randall, Ed., Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1984, Ch. 9; e J. C. Randall em "Polymer Sequence Determination", Academic Press, New York (1977) fornecem métodos gerais de análise de polímeros por espectroscopia de NMR.

Índice de Distribuição Molecular Ponderada de Comonômero (MWCDI)

[00143] Um sistema cromatográfico a alta temperatura, GPC-IR, de PolymerChar (Valência, Espanha) foi equipado com um Detector de precisão (Amherst, MA) de dispersão de luz laser de 2 ângulos Modelo 2040 e um detector de infravermelhos IR5 (GPC-IR) e um viscosímetro de 4 capilares, ambos disponíveis junto à PolymerChar. O "ângulo de 15 graus" do detector de dispersão de luz foi usado para fins de cálculo. A coleta de dados foi realizada utilizando software de controle PolymerChar Instrument e interface de coleta de dados. O sistema foi equipado com um dispositivo Degas solvente em linha e sistema de bombeamento da Agilent Technologies (Santa Clara, CA).

[00144] A temperatura de injeção foi controlada a 150 graus Celsius. As colunas usadas, foram quatro colunas de dispersão de luz "Mistas-A" de 20 microns disponíveis junto à Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). O solvente foi 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras foram preparadas a uma concentração de "0,1 grama de polímero em 50 ml de solvente". O solvente cromatográfico e o solvente de preparação da amostra continham cada "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)". Ambas as fontes de solvente foram aspergidas com nitrogênio. As amostras de polímeros à base de etileno foram agitadas suavemente, a 160 graus Celsius, durante três horas. O volume de injeção foi de "200 microlitros" e a taxa de fluxo foi de "1 ml/minuto."

[00145] A calibração do conjunto de colunas de GPC foi realizada com 21 padrões de poliestireno "de distribuição de peso molecular estreita", com pesos moleculares que variam de 580 a 8.400.000 g/mol. Estes padrões foram dispostos em seis misturas de "coquetel", com pelo menos uma série de dez separações entre os pesos moleculares individuais. Os padrões foram adquiridos junto à Polymer Laboratories (UK Shropshire). Os padrões de poliestireno foram preparados a "0,025 gramas em 50 mililitros de solvente" para pesos moleculares maiores ou iguais a, 1.000.000 g/mol, e em "0,050 gramas em 50 mililitros de solvente" para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol. Os padrões de poliestireno foram dissolvidos a 80 graus Celsius, com agitação suave, durante 30 minutos. As misturas padrões estreitas foram realizadas primeiro e em ordem decrescente de "componente de peso molecular mais alto" para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico padrões de poliestireno foram

convertidos em pesos moleculares de polietileno usando Equação 1B (tal como descrito em Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Eq. 1B}),$$

em que M é o peso molecular, A tem um valor de aproximadamente 0,40 e B é igual a 1,0. O valor de A foi ajustado entre 0,385 e 0,425 (dependendo da eficiência do conjunto de colunas específico), de tal modo que o peso molecular médio ponderal do polietileno linear NBS 1475A (NIST) correspondeu a 52.000 g/mol, tal como calculado pela Equação 3B, abaixo:

$$M_n(\text{gpc LALS}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{integração final} (IR_{\text{canal de medição}_i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{integração inicial} \left(\frac{IR_{\text{canal de medição}_i}}{M_{PEi}} \right)} \quad (\text{Eq. 2B})$$

$$M_w(\text{gpc LALS}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{integração final} (M_{PEi} IR_{\text{canal de medição}_i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV} \text{integração inicial} (IR_{\text{canal de medição}_i})} \quad (\text{Eq. 3B})$$

Nas Equações 2B e 3B, RV é volume de retenção da coluna (linearmente espaçada), coletado em "1 ponto por segundo". O IR é o sinal de detector de IR subtraído da linha de base, em Volts, a partir do canal de medição do instrumento de GPC, e M_{PE} é o MW equivalente de polietileno determinado a partir da Equação 1B. O cálculo dos dados foi realizado usando um "software GPC One (versão 2.013H)" disponível junto à PolymerChar.

[00146] Uma calibração para as razões de detector de IR5 foi realizada utilizando pelo menos dez padrões de polímero à base de etileno (homopolímeros de polietileno e copolímeros de etileno/octeno; distribuição de peso molecular estreita e distribuição homogênea de comônômeros) de frequência de

ramificação de cadeia curta conhecida (SCB) (medida pelo Método ^{13}C NMR, como discutido acima), variando de homopolímero (0 SCB/1000 C no total) para aproximadamente 50 SCB/1000 C no total, em que total de C = carbono na cadeia principal + carbonos nas ramificações. Cada padrão tinha um peso molecular médio ponderal de 36.000 g/mol a 126.000 g/mol, como determinado pelo método de processamento de GPC-LALS descrito acima. Cada padrão tinha uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de 2,0 a 2,5, tal como determinado pelo método de processamento de GPC-LALS descrito acima. As propriedades do polímero para os padrões de SCB são mostradas na Tabela A.

Tabela A: "padrões de SCB"

% em peso de comonômero	Razão de Área de IR5	SCB/1000 C no total	M_w	M_w/M_n
23,1	0,2411	28,9	37.300	2,22
14,0	0,2152	17,5	36.000	2,19
0,0	0,1809	0,0	38.400	2,20
35,9	0,2708	44,9	42.200	2,18
5,4	0,1959	6,8	37.400	2,16
8,6	0,2043	10,8	36.800	2,20
39,2	0,2770	49,0	125.600	2,22
1,1	0,1810	1,4	107.000	2,09
14,3	0,2161	17,9	103.600	2,20
9,4	0,2031	11,8	103.200	2,26

[00147] A "Razão de Área de IR5 (ou "IR5 Área de Canal Metil/IR5 Área de Canal de Medição")" da "resposta de área subtraída da linha de base do sensor do canal de metil de IR5" para a "resposta de área subtraída de linha de base de sensor de canal de medição de IR5" (filtros padrões e roda de filtro tal como é fornecido por PolymerChar: Número da Peça IR5_FWM01 incluído como parte do aparelho de GPC-IR instrument) foi calculada para cada um dos padrões de "SCB". Um ajuste linear da

frequência de SCB versus a "Razão de Área de IR5" foi construído sob a forma da Equação 4B a seguir:

$SCB/1000 \text{ C no total} = A_0 + [A_1 \times (IR5_{\text{área de Canal de Metil}}/IR5_{\text{Área de Canal de Medição}})]$ (Eq. 4B),

onde A_0 é a intercepção de "SCB/1000 C no total" a uma "Razão de Área de IR5" de zero, e a A_1 representa a coeficiente angular de "SCB/1000 C no total" versus "Razão de Área de IR5", e representa o aumento em "SCB/1000 C no total" como uma função da Razão da Área de IR5".

[00148] Uma série de "alturas cromatográficas lineares subtraídas da linha de base" para cromatograma gerado pelo "sensor de canal metil IR5" foi estabelecida como uma função do volume de eluição em coluna, para gerar um cromatograma corrigido por linha de base (canal de metila). Uma série de "alturas cromatográficas lineares subtraídas da linha de base" para cromatograma gerado pelo "canal de medição de IR5" foi estabelecida como uma função do volume de eluição de coluna, para gerar um cromatograma corrigido por linha de base (canal de medição).

[00149] A "Razão da Altura de IR5" do "cromatograma corrigido por linha de base (canal metil)" para "cromatograma corrigido por linha de base (canal de medição)" foi calculada em cada índice de volume de eluição de coluna (cada índice igualmente espaçado, representando 1 ponto de dados por segundo a 1 ml/min) ao longo das ligações de integração da amostra. A "Razão de Altura de IR5" foi multiplicada pelo coeficiente A_1 , e Coeficiente A_0 foi adicionado a este resultado, para produzir a frequência de SCB prevista da amostra. O resultado foi convertido em moles por cento de comonômero, como segue na Equação 5B:

Mol% de comonômero = $\{SCB_f / [SCB_f + ((1000 - SCB_f) * \text{comprimento do comonômero})]\}$, onde "SCB_f" é a "SCB por 1000 C no total" e o "Comprimento de comonômero" = 8 para octeno, 6 para hexeno, e assim por diante.

[00150] Cada índice de volume de eluição foi convertido para um valor de peso molecular (Mw_i) utilizando o método de Williams e Ward (descrito acima; Eqn 1B). O "Percentual Molar de Comonômero (eixo y)" foi plotado em função de $\text{Log}(Mw_i)$, e a coeficiente angular foi calculada entre Mw_i de 15.000 e Mw_i de 150.000 g/mol (correções do grupo terminal nas extremidades da cadeia foram omitidas para este cálculo). Uma regressão linear EXCEL foi usada para calcular o coeficiente angular entre, e incluindo, Mw_i de 15.000 a 150.000 g/mol. Este coeficiente angular é definido como o índice de distribuição de comonômeros ponderado molecular (MWCDI = Molecular Weighted Comonomer Distribution Index).

Determinação representativa de MWCDI (Primeira Composição Inventiva 2)

[00151] O gráfico de "SCB por 1000 C no total (= SCB_f)" medido versus a "Razão de Area IR5" observada dos padrões de SCB foi gerado (veja a Figura 1), e a intercepção (A_0) e coeficiente angular (A_1) foram determinados. Aqui, $A_0 = -90,246$ SCB/1000 C no total; e $A_1 = 499,32$ SCB/1000 C no total.

[00152] A "Razão da altura de IR5" foi determinada para o Exemplo Inventivo 2 (ver integração mostrada na Figura 2). Esta razão da altura (Razão da altura de IR5 do Exemplo Inventivo 2) foi multiplicada pelo coeficiente A_1 , e o coeficiente A_0 foi adicionado a este resultado, para produzir a frequência de SCB prevista deste exemplo, em cada índice do

volume de eluição, como descrito acima ($A_0 = -90,246$ de SCB/1000 C no total; e $A_1 = 499,32$ de SCB/1000 C no total). O SCB_f foi plotado como uma função do peso molecular de polietileno-equivalente, tal como determinado usando a Equação 1B, como discutido acima. Ver Figura 3 (Log M_{wi} usado como o eixo dos x).

[00153] O SCB_f foi convertido em "mol por cento de comonômero" via Equação 5B. O "mol por cento de comonômero" foi plotado como uma função do peso molecular equivalente de polietileno, tal como determinado usando a Equação 1B, como discutido acima. Ver Figura 4 (Log M_{wi} usado para o eixo x). Um ajuste linear foi de M_{wi} de 15.000 g/mol para M_{wi} de 150.000 g/mol, produzindo um coeficiente angular de "2,27 por cento molar de comonômero x mol/g". Assim, o MWCDI = 2,27. Uma regressão linear EXCEL foi usada para calcular o coeficiente angular entre, e incluindo, M_{wi} de 15.000 a 150.000 g/mol.

Condições de Teste do Filme

[00154] As seguintes propriedades físicas foram medidas nos filmes produzidos (ver seção experimental).

- 45° Brilho: ASTM D-2457.
- Clareza: ASTM D-1746.

Turvação Total por ASTM D1003

[00155] As amostras medidas quanto à turvação interna e turvação geral (total) foram amostradas e preparadas de acordo com ASTM D1003. A turvação interna foi obtida através da correspondência do índice de refração usando óleo mineral em ambos os lados dos filmes. Um equipamento Hazeguard Plus (BYK-Gardner EUA; Columbia, MD) foi usado para o teste. A turvação superficial foi determinada como a diferença entre a

turvação total e a turvação interna. A turvação total foi reportada como a média de cinco medições.

Rasgamento de Elmendorf Tipo B por ASTM D1922 MD (Direção da máquina) e CD (transversal à Máquina)

[00156] O teste de rasgamento de Elmendorf determina a força média para propagar o rasgamento através de um comprimento específico de filme plástico ou folha não rígida, após o rasgo ter sido iniciado, usando um testador de rasgamento tipo Elmendorf.

[00157] Após a produção de filme da amostra a ser testada, o filme foi condicionado durante pelo menos 40 horas a 23°C (+/- 2°C) e 50% de Umidade Relativa (R.H.) (+/- 5) de acordo com as normas de ASTM. As condições padrões de teste foram 23°C (+/- 2°C) e 50% RH (+/- 5) de acordo com as normas de ASTM.

[00158] A força, em gramas, necessária para propagar um rasgo através de espécime de folha ou filme laminado foi medida, usando um dispositivo de pêndulo calibrado com precisão. No teste, atuando por gravidade, o pêndulo balança através de um arco, rasgando a amostra a partir de uma fenda pré-cortada. O espécime foi mantido em um lado pelo pêndulo, e por outro lado por um membro estacionário. A perda de energia por parte do pêndulo foi indicada por um ponteiro ou por uma balança eletrônica. A indicação de escala era uma função da força necessária para rasgar a amostra.

[00159] A geometria do espécime da amostra usada no ensaio de rasgamento de Elmendorf foi a 'geometria de raio constante', tal como especificado na norma ASTM D1922. O teste é tipicamente realizado em espécimes que foram cortados partir de ambas as direções de filme MD e CD. Antes do teste, a

espessura da amostra de filme foi medida no centro da amostra. Um total de 15 espécimes por direção do filme foi testado, e a resistência média ao rasgamento e espessura média foram relatadas. A resistência média ao rasgamento foi normalizada para a espessura média.

Módulo Secante a 1% e 2% e Resistência à Tração em MD e CD por ASTM D882

[00160] O módulo secante do filme em MD (direção da máquina) e CD (direção transversal) e a resistência à ruptura mediante tração (ou resistência à tração) foram medidos com um equipamento de teste Instron de acordo com a norma ASTM D882-10. O valor do módulo secante relatado foi a média de cinco medições. A resistência à ruptura mediante tração foi determinada utilizando cinco amostras de filme em cada direção, com cada amostra tendo um tamanho de "2,54 cm x 15,2 cm (1 polegada x 6 polegadas)".

Resistência à perfuração

[00161] O teste de perfuração determina a resistência de um filme à penetração de uma sonda, a uma única velocidade de teste de baixa taxa padrão. O método de teste de perfuração é baseado em ASTM D5748. Após a produção do filme, o filme foi condicionado durante pelo menos 40 horas a 23°C (+/- 2°C) e 50% de umidade relativa (+/- 5), de acordo com as normas ASTM. As condições de teste padrão são 23°C (+/- 2°C) e 50% RH (+/- 5) de acordo com as normas ASTM. A perfuração foi medida em uma máquina de teste de tração. Os espécimes quadrados foram cortados a partir de uma folha, para um tamanho de "15,2 cm x 15,2 cm (6 polegadas por 6 polegadas)". O espécime foi fixado em um suporte de amostra circular "diâmetro de 10,1 cm (4 polegadas)", e uma sonda de

perfuração foi empurrada para o centro do filme preso, a uma velocidade da cabeça cruzada de 25,4 cm/min (10 polegadas/minuto). O método de teste interno segue a norma ASTM D5748, com uma modificação. É desviado a partir do método ASTM D5748, pelo fato de que a sonda usada, tinha uma esfera de aço polida de "diâmetro de 1,27 cm (0,5 polegada)" em uma haste de suporte "de 0,63 cm (0,25 polegada)" (em vez de 1,9 cm(0,75 polegada) de diâmetro da sonda em forma de Pêra especificada em D5748).

[00162] Houve um comprimento máximo de percurso de "19,6 cm (7,7 polegadas)" para evitar danos ao suporte de teste. Não houve comprimento de calibração; antes do ensaio, a sonda era tão próxima quanto possível, mas não tocando no espécime. Uma medição de espessura única foi feita no centro do espécime. Para cada espécime, a força máxima, a força na ruptura, a distância de penetração, e a energia para quebrar foram determinadas. Um total de cinco espécimes foi testado para determinar um valor médio de perfuração. A sonda de perfuração foi feita usando um "Kim-Wipe" depois de cada espécime.

Queda de Dardo por ASTM D1709

[00163] O teste de queda de dardo do filme determina a energia que faz com que um filme de plástico falhe, sob condições específicas, ao impactar um dardo em queda livre. O resultado do teste é a energia, expressa em termos do peso do míssil que cai de uma altura especificada, o que iria resultar na falha de 50% das amostras testadas.

[00164] Depois que o filme foi produzido, ele foi condicionado durante pelo menos 40 horas a 23°C (+/- 2°C) e 50% de umidade relativa (+/- 5), de acordo com as normas

ASTM. As condições de teste padrão são 23°C (+/- 2°C) e 50% de umidade relativa (+/- 5), de acordo com as normas ASTM.

[00165] O resultado de teste foi relatado quer pelo Método A, que usa uma "cabeça de dardo de diâmetro de 1,5" ou altura de queda de 26", ou pelo Método B, que usa uma "cabeça de dardo de 2 altura diâmetro e 60" de queda. A espessura da amostra foi medida no centro da amostra, e a amostra foi, em seguida, fixa por um suporte de amostra anelar com um diâmetro interno de 12,7 cm(5 polegadas). O dardo foi carregado por cima do centro da amostra, e lançado por qualquer mecanismo pneumático ou eletromagnético.

[00166] O teste foi realizado de acordo com o método de "escada". Se a amostra falhasse, uma nova amostra era testada com o peso do dardo reduzido por uma quantidade conhecida e fixa. Se a amostra não falhasse, uma nova amostra era testada com o peso do dardo aumentado por uma quantidade conhecida. Depois que 20 espécimes tinham sido testados, o número de falhas foi registrado. Se esse número fosse de 10, então o teste estava completo. Se o número fosse menor que 10, então o teste continuava, até 10 falhas terem sido registradas. Se o número fosse maior que 10, o teste era continuado, até que o total de não-falhas fosse 10. A resistência à queda do dardo foi determinada a partir destes dados, de acordo com a norma ASTM D1709, e expressa em gramas, como o impacto de queda do dardo Tipo A ou Tipo B. Em alguns casos, a resistência ao impacto por queda de dardo da amostra pode encontrar-se entre A e B. nestes casos, não é possível obter um valor quantitativo do dardo.

Estiramento final

[00167] O estiramento final é testado em um Sistema de Teste

de Filme da Highlight junto à Highlight Industries. Um rolo de filme é colocado na seção de desenrolamento da máquina e o filme é passado através de um conjunto de rolos. O filme é então desenrolado com força crescente até que ele atinja seu ponto final de estiramento. As células de carga medem a quantidade de força aplicada e é feito um cálculo para determinar a quantidade de estiramento presente no filme, medida em porcentagem. A força de estiramento a 200% também é determinada.

Perfuração Lantech

[00168] Este teste usa um método de escada de Bruceton para determinar a força máxima de carga na qual o filme pode ser passado sobre uma sonda de teste para três envoltórios sem falhas. A sonda de teste é inserida no suporte de teste à distância de protrusão desejada. O filme é posicionado de modo que a sonda de teste esteja alinhada com o centro do filme. O filme é fixo no suporte de teste e o enrolamento inicia-se. Uma vez que o envoltório atinge o alvo designado para pré-estiramento, o filme é deixado passar sobre a sonda para um máximo de três envoltórios. Qualquer ruptura do filme durante qualquer um dos envoltórios é considerada uma falha nessa força para na configuração de carga. Dependendo do desempenho do filme na configuração de carga (isto é, passado ou falhado), a força de carga é ajustada para cima ou para baixo e o teste é repetido com a nova configuração de carga. Isso continua até que a força máxima na qual nenhuma falha ocorre é encontrada. O equipamento e os ajustes utilizados neste método são os seguintes:

Equipamento:	Envoltório de Teste de Filme Lantech SHC	Envoltório de Teste de Filme Lantech SHC
	Filmes de 0,02 mm (0,8 mil)	Filmes de 0,005 mm (0,5 mil)
Pré-estiramento:	250 %	200%
Velocidade da plataforma giratória	9 rpm	9 rpm
Força de Carga (F2)	Variável	Variável
Tipo de sonda	4'' por 4'' da haste romba (sem corte - "blunt")	4'' por 4'' da haste romba
Distância de Protrusão da Sonda	30,5 cm (12 pol)	7,6 cm (3 pol)

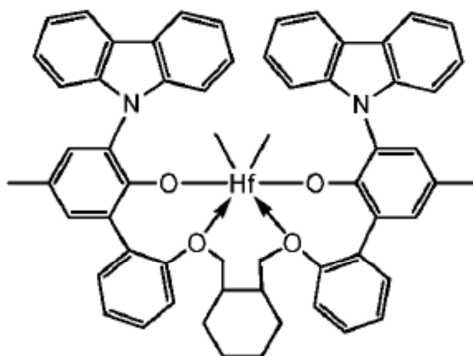
EXEMPLOS

[00169] Os exemplos seguintes ilustram a presente invenção, mas não se destinam a limitar o escopo da invenção.

EXEMPLO 1Primeiras Composições Inventivas 1, 2 e 3

[00170] As primeiras composições inventivas 1, 2 e 3, contêm, cada uma, dois copolímeros de etileno-octeno. Cada composição foi preparada, através de polimerização, em solução, em um sistema de reator de loop em série duplo de acordo com a Patente US nº. 5.977.251 (ver Figura 2 desta patente), na presença de um primeiro sistema de catalisador, como descrito abaixo, no primeiro reator, e um segundo sistema de catalisador, como descrito abaixo, no segundo reator.

[00171] O primeiro sistema de catalisador compreendia um bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)metileno-1,2-ciclo-hexanodil-háfinio (IV) dimetil, representado pela seguinte fórmula (CAT 1):



(CAT 1).

[00172] As razões molares do metal de CAT 1, adicionadas ao reator de polimerização, *in situ*, para o Cocat1 (aluminoxano de metila modificado), ou Cocat2 (bis(alquil de sebo hidrogenado)metil, tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-)amina), são mostradas na Tabela 1.

[00173] O segundo sistema de catalisador compreendia um catalisador do tipo de Ziegler-Natta (CAT 2). A pré-mistura de catalisador heterogêneo do tipo Ziegler-Natta foi preparada substancialmente de acordo com a Patente US n°. 4.612.300, por adição sequencial a um volume de ISOPAR E, uma suspensão de cloreto de magnésio anidro em ISOPAR E, uma solução de EtAlCl_2 em heptano, e uma solução de $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ em heptano, para produzir uma composição contendo uma concentração de magnésio de 0,20 M e uma razão de Mg/Al/Ti de 40/12,5/3. Uma alíquota desta composição foi ainda diluída com ISOPAR-E, para produzir uma concentração final de 500 ppm de Ti na suspensão. Embora sendo alimentado para o, e antes de entrar no reator de polimerização, a pré-mistura de catalisador foi colocada em contato com uma solução diluída de Et_3Al , na razão molar de Al para Ti especificada na Tabela 1, para produzir o catalisador ativo.

[00174] As condições de polimerização para as primeiras composições inventivas 1, 2 e 3 são apresentadas na Tabela 1.

Como pode ser visto na Tabela 1, Cocat. 1 (metil-aluminoxano modificado (MMAO)); e Cocat. 2 (bis(alquil de sebo hidrogenado)metil, tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-amina) foram, cada um, usados como um cocatalisador para CAT 1. As propriedades adicionais das composições inventivas 1, 2 e 3 foram medidos e são apresentadas na Tabela 2. Os perfis de MWD de GPC e sobreposições de distribuição de comonomero correspondentes, são mostrados nas Figuras 5-7. Cada composição de polímero foi estabilizada com pequenas quantidades (ppm) de estabilizadores.

Primeiras Composições Comparativas A e B

[00175] As composições comparativas A e B, cada uma, contêm dois copolímeros de etileno-octeno, e cada uma foi preparada, através de polimerização em solução, em um sistema de reator de loop duplo, na presença de um primeiro sistema de catalisador, como descrito abaixo, no primeiro reator, e um segundo sistema de catalisador, como descrito abaixo, no segundo reator. O primeiro sistema de catalisador compreendia de titânio, $[N-(1,1\text{-dimetiletil})-1,1\text{-dimetil-1-}[(1,2,3,3a,8a-\eta)-1,5,6,7\text{-tetra-hidro-2-metil-s-indacen-1-il}]silanaminato (2-\kappa N)[(1,2,3,4-\eta)-1,3\text{-pentadieno}]-(\text{CAT } 3, \text{ um catalisador de geometria restringida})$. O segundo sistema de catalisador compreendia a pré-mistura de Ziegler-Natta (CAT 2), como discutido acima.

[00176] As condições de polimerização para as composições comparativas A e B são apresentadas na Tabela 1. Como pode ser visto na Tabela 1, o Cocat. 1 (metil-aluminoxano modificado (MMAO)) e Cocat. 2 (bis(alquil de sebo hidrogenado)metil, tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-amina) foram, cada um, usados como cocatalisador para o CAT

3. As propriedades adicionais das composições comparativas A e B foram medidas e são apresentadas na Tabela 2. Os perfis de MWD de GPC, e sobreposições de distribuição de comonômero correspondentes, são mostrados nas Figuras 5 e 6. Cada composição de polímero foi estabilizada com quantidades menores (ppm) de estabilizadores.

Comparativo C (Primeira Composição)

[00177] O Comparativo C é uma composição de copolímero de etileno-hexeno, comercialmente disponível sob a designação comercial EXCEED 1018CA da EXXONMOBIL Chemical Company, e com uma densidade de aproximadamente $0,918 \text{ g/cm}^3$, um índice de fusão (I_2 ou $I2$), medido a 190°C e $2,16 \text{ kg}$, de aproximadamente $1,0 \text{ g/10 minutos}$. As propriedades adicionais do exemplo comparativo C foram medidas e são apresentadas na Tabela 2. O perfil de MWD de GPC, e a sobreposição de distribuição de comonômero correspondente, é mostrada na Figura 5.

Comparativo D (Primeira Composição)

[00178] O comparativa D é uma composição de copolímero de etileno-octeno, fornecida por The Dow Chemical Company, sob a designação comercial ELITE 5230G, e tendo uma densidade de aproximadamente $0,916 \text{ g/cm}^3$, um índice de fusão (I_2 ou $I2$), medido a 190°C e $2,16 \text{ kg}$, de aproximadamente $4,0 \text{ g/10 minutos}$. As propriedades adicionais do exemplo comparativo D foram medidos e são apresentados na Tabela 2. O perfil de GPC de MWD, e correspondente, é apresentado na Figura 7.

Tabela 1: Condições de Polimerização (Rx1 = reator 1; Rx2 = reator 2)

N° da Amostra	Unidades	Primeira Inv. 1	Primeira Inv. 2	Primeira Inv. 3	Primeira Comp. A	Primeira Comp. B
Configuração do Reator		Série dupla	Série dupla	Série dupla	Série dupla	Série dupla
Comonômero		1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-octeno
ALIMENTAÇÕES DO REATOR						
Fluxo total de Solvente do Primeiro Reator	lb/h	1122	1057	1177	958	1061
Fluxo total de Etileno do Primeiro Reator	lb/h	190	175	269	184	187
Fluxo total de Comonômero do Primeiro Reator	lb/h	74	48	118	97	58
Fluxo de Alimentação de Hidrogênio do Primeiro Reator	SCCM	6827	5017	22848	525	857
Fluxo total de Solvente do Segundo Reator	lb/h	384	451	421	494	561
Fluxo total de Etileno do Segundo Reator	lb/h	173	204	155	182	216
Fluxo total de Comonômero do Segundo Reator	lb/h	12	8	22	50	17
Fluxo de Alimentação de Hidrogênio do Segundo Reator	SCCM	298	99	100	2446	3829
REAÇÃO						
Temperatura de Controle do Primeiro Reator	° C	140	150	143	145	135
Conversão de Etileno do Primeiro Reator	%	86,7	90,5	72,7	69,4	77,7
Viscosidade do Primeiro Reator	cp	2400	2315	824	891	1318
Temperatura de Controle do Segundo Reator	° C	195	195	190	190	195

Conversão de Etileno do Segundo Reator	%	87,1	86	87,8	89,2	88,8
Viscosidade do Segundo Reator	cp	869	876	264	892	848
CATALISADOR						
Catalisador do Primeiro Reator	Tipo	CAT 1	CAT 1	CAT 1	CAT 3	CAT 3
Eficiência do catalisador do Primeiro Reator	g de polímero por g de catalisador de metal	3.681.068	2.333.579	481.051	2.984.071	2.653.724
Razão molar de Cocatalisador do Primeiro Reator (Cocat. 2) para Metal de Catalisador	Razão	1,3	1,8	1,2	1,2	1,5
Razão Molar do cocatalisador do Primeiro Reator (Cocat. 1) para Metal de Catalisador	Razão	20	100	5	15	25
Eficiência do catalisador do Segundo Reator	g de polímero por g de catalisador de metal	404,385	469,511	176,500	561,063	390,994
Razão Molar de Al para Ti do Segundo	Razão	4,0	4,0	1.2	4,0	4,0

* = Solvente Isopar E

Tabela 2: Propriedades de Composições inventivas e comparativas

	Unidade	Primeiro Inv. 1	Primeiro Inv. 2	Primeiro Inv. 3	Primeiro Comp. A	Primeiro Comp. B	Primeiro Comp. C	Primeiro Comp. D
Densidade	g/cm ³	0,9174	0,9245	0,9148	0,9162	0,9253	0,9191	0,9158
I ₂	g/10 min	0,83	0,87	3,91	0,93	0,80	0,95	4,05
I ₁₀ /I ₂		7,7	8,0	7.3	8.2	8,4	6	7,0
7,0 - 1,2xlog (I ₂)		7.1	7.1	6.3	7,0	7.1	7,0	6,3
Mn (gpc conv.)	G/mol	32,973	33,580	20,244	33,950	34,626	45,645	26,355
MW (gpc conv.)		117,553	117,172	78,820	111,621	112,688	109,931	76,118
Mz (gpc conv.)		270,191	277,755	186,520	258,547	254,301	197,425	155,254
Mw/Mn (Gpc conv.)		3,57	3,49	3,89	3,29	3,25	2,41	2,89
Mz/Mw (Gpc conv.)		2,30	2,37	2,37	2,32	2,26	1,80	2,04
Eta* (0,1 rad/s)	Pa•s	9,496	11,231	1,997	10,342	11,929	6,975	2,057
Eta* (1,0 rad/s)	Pa•s	7,693	8,455	1,920	7,313	7,942	6,472	1,908
Eta* (10 rad/s)	Pa•s	4,706	4,977	1,527	4,337	4,586	5,071	1,473
Eta* (100 rad/s)	Pa•s	1,778	1,893	792	1,769	1,873	2,415	834
Eta* 0,1/Eta* 100		5,34	5,93	2,52	5,85	6,37	2,89	2,47
Eta de zero	Pa•s	11.210	13.947	2.142	12.994	15.661	7.748	2.176
MWCDI		2,64	2,27	1,56	0,65	0,79	-0,06	-0,54
Vinílicos	Por 1000 carbonos totais	134	179	115	157	148	69	56
ZSVR		1,53	1,92	1,25	2.13	2,49	1,35	1,45

NM = Não Medido.

Filmes de Fusão de Monocamada

[00179] Os filmes de fusão de monocamada da composição inventiva 3 e composição comparativa D foram fabricados em uma camada 5, linha de filme de fusão de coextrusão Egan Davis Padrão. A espessura do filme foi mantida a 0,02 mm (0,8 mil) (0,0008 pol ou 0,02 mm). A linha de fusão consistiu em três extrusoras "Egan Davis Standard MAC extruders 30:1 L/D" de 5,08-1,27 cm (2-1/2") e duas de 5,08 cm (2"), que são refrigeradas ao ar. Todas as extrusoras tinham parafusos tipo DSB (Davis Standard Barrier) de trabalho moderado. Um microprocessador CMR 2000 monitorou e controlou as operações. O processo de extrusão foi monitorado por transdutores de pressão, situados antes, e depois, da placa de ruptura, bem como por quatro zonas de aquecimento em cada barril, cada uma no adaptador e no bloco e duas zonas sobre a matriz. O microprocessador também acompanhou a RPM da extrusora, % de FLA, HP, taxa, velocidade da linha, % estiramento, as temperaturas do cilindro resfriado primário e secundário, desvio de medição, razão de camadas, a taxa/RPM e temperatura de fusão para cada extrusora.

[00180] As especificações do equipamento incluíram uma camada Cloeren 5, bloco de alimentação plano duplo, e uma matriz Cloeren 36" Epich II autogage 5.1. O cilindro resfriado primário tinha um acabamento fosco, e tinha 40" O.D. x 40" de comprimento, com um acabamento de superfície de 30-40 RMS para características de liberação melhoradas. O cilindro resfriado secundário tinha 20" O.D. x 40" de comprimento, com uma superfície de 2-4 RMS para um acompanhamento de manta melhorado. Ambos os cilindros de resfriamento primário e secundário tinham água gelada circulando através deles, para

fornecer têmpera. Havia um sensor de calibre NDC Beta para a espessura de calibre e controlo do calibre automático, se necessário. A taxa foi medida por cinco tremonhas pesadas Barron, com células de carga em cada tremonha para controle gravimétrico. As amostras foram acabadas na posi o dois, enrolador de torre Horizon  nico, com núcleos de 3" de I.D., com mudança automática de cilindro central rotativo e esta o de máquina de corte. A taxa máxima de produtividade para a linha era "600 libras por hora" e velocidade máxima da linha era "274,3 m/min (900 p s por minuto)". As propriedades do filme são mostradas na Tabela 4.

[00181] Os filmes de fusão de monocamada para a composi o inventiva 3 e composi o comparativa D foram fabricados com base nas seguintes condi es:

Temperatura de fusão = 276,7 C (530 F)

Perfil de Temperatura (B1 148,9 C (300 F): B2 246,1 C (475 F), B3-5 273,9 C (525 F), Tela a 273,9 C (525 F), adaptador a 273,9 C (525 F), Matriz de todas as zonas a 273,9 C (525 F))

Linha velocidade = 143,3 m/min (470 p s/min)

Taxa de produtividade = 167,8-181,4 kg/h (370-400 lb/h)

Temperatura do cilindro resfriado = 21,1 C (70 F)

Temperatura do cilindro fundido = 21,1 C (70 F)

Faca de ar = 7,4" H2O

Caixa de Vácuo = OFF

Lacuna da matriz = 0,51-0,63 mm (20-25 mil)

As propriedades dos filmes são mostradas na Tabela 3

Tabela 3: Propriedades do Filme Fundido

	Unidade	Inv. 3	Comp. D
Impacto de Queda de Dardo (Método-A)	g	463	211
Rasgo normalizado (MD)	g/mil	375	351
Rasgo normalizado (CD)	g/mil	557	600
Clareza	%	99,5	99,6
Resistência à Perfuração	m/kg/m ³ pés*lb ³ /pol ³	3604 (225)	5638 (352)
Módulo Secante - MD a 1% de deformação	MPa (psi)	0,10 (14,676)	0,10 (14,803)
Módulo Secante - MD a 2% de deformação	MPa (Psi)	0,09 (13,232)	0,10 (13,732)
Módulo Secante - CD a 1% de deformação	MPa (psi)	0,10 (14,479)	0,10 (15,084)
Módulo Secante - CD a 2% de deformação	MPa (psi)	0,09 (13,654)	0,10 (13,829)

[00182] Verificou-se, que para os filmes fundidos, o exemplo inventivo 3 mostrou significativamente maior resistência (conforme indicado pelos valores de impacto de queda de dardo) do que a composição comparativa D. Acredita-se que a resistência melhorada do filme a partir das composições inventivas é um resultado dos seus valores elevados de MWCDI. De um ponto de vista de estrutura molecular, um valor de MWCDI elevado indica que os comonômeros são mais favoravelmente incorporados (uma incorporação mais elevada de comonômero e uma melhor distribuição de comonômeros) nas moléculas de polímero de peso molecular elevado, em vez de nas moléculas de polímero de baixo peso molecular. As composições inventivas também têm baixa LCB, como indicado por um baixo ZSVR, em comparação com polímeros convencionais. Como resultado, o polímero contém mais cadeias ligadas, e, portanto, fornece uma melhor resistência do filme. As composições inventivas também têm valores de I_{10}/I_2 significativamente elevados, indicando uma boa

processabilidade destas composições.

EXEMPLO 2:

Composições Inventivas 4 e 5

[00183] Neste exemplo, a composição inventiva 4 é a mesma que a composição inventiva 3 (acima) e foi preparada da mesma forma que a composição inventiva 3. Para esclarecer a discussão dos resultados, ela é referida como composição inventiva 4 neste exemplo porque um filme fundido diferente é formado a partir da mesma. A composição inventiva 5 contém um copolímero de etileno-octeno. A composição inventiva 5 foi preparada da mesma maneira e utilizando o mesmo sistema de catalisador que as composições inventivas 1-3, com a exceção das condições de polimerização que estão descritas na Tabela 4.

Composição Comparativa E

[00184] A composição comparativa E é uma composição de copolímero de etileno-octeno, comercialmente disponível sob a designação comercial ELITE 5230G da Dow Chemical Company, e tendo uma densidade de aproximadamente 0,916 g/cm³ e um índice de fusão (I₂ ou I₂), medido a 190°C e 2,16 kg, de aproximadamente 4,0 g/10 minutos. As propriedades adicionais da composição comparativa E foram medidas e são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 4: Condições de Polimerização (Rx1 = reator 1, Rx2 = reator 2)

Nº. da Amostra	Unidades	Comp. Inv. 4	Comp. Inv. 5
Configuração do Reator		Série dupla	Série dupla
Comonômero		1-octeno	1-octeno
ALIMENTAÇÕES DO REATOR			
Fluxo total de Solvente do Primeiro Reator	kg/h (lb/h)	533,8 (1177)	475,8 (1049)
Fluxo total de Etileno do Primeiro Reator	kg/h (lb/h)	122,0 (269)	97,5 (215)
Fluxo total de Comonômero do Primeiro Reator	kg/h (lb/h)	53,5 (118)	47,6 (105)
Fluxo de Alimentação de Hidrogênio do Primeiro Reator	SCCM	22848	9601
Fluxo total de Solvente do Segundo Reator	kg/h (lb/h)	190,9 (421)	249,5 (550)
Fluxo total de Etileno do Segundo Reator	kg/h (lb/h)	70,3 (155)	95,2 (210)
Fluxo total de Comonômero do Segundo Reator	kg//h (lb/h)	9,9 (22)	10,8 (24)
Fluxo de Alimentação de Hidrogênio do Segundo Reator	SCCM	100	1066
REAÇÃO			
Controle de Temperatura do Primeiro Reator	° C	143	155
Conversão de Etileno do Primeiro Reator	%	72,7	84,1
Viscosidade do Primeiro Reator	cp	824	524
Controle de Temperatura do Segundo Reator	°C	190	190
Conversão de etileno do segundo Reator	%	87,8	87,3
Viscosidade do Segundo Reator	cp	264	307
CATALISADOR			
Catalisador do Primeiro Reator	Tipo	CAT 1	CAT 1

Eficiência do catalisador do Primeiro Reator	g de polímero por g de catalisador de metal	481051	1.243.000
Razão Molar do cocatalisador do Primeiro Reator (Cocat. 2) para Catalisador de metal	Razão	1,2	1,2
Razão Molar do cocatalisador do Primeiro Reator (Cocat. 1) para Catalisador de metal	Razão	5	50,0
Eficiência do catalisador segundo Reator	g de polímero por g de catalisador de metal	176.500	524,499
Razão de Al para Ti do Segundo Reator	Razão	1,2	4,0

Tabela 5: Propriedades das Composições Inventivas e Comparativas

	Unidade	Inv. Comp. 4	Inv. Comp. 5	Comp. Comp. e
Densidade	g/cm ³	0,9148	0,9169	0,9158
I ₂	g/10 min	3,91	4,27	4,05
I ₁₀ /I ₂		7,3	7,3	7,0
7,0 - 1,2xlog (I ₂)		6,3	6,2	6,3
Mn (gpc conv.)	g/mol	20,244	22,234	26,355
MW (gpc conv.)		78,820	75,179	76,118
Mz (gpc conv.)		186,520	167,985	155,254
Mw/Mn (Gpc conv.)		3,89	3,38	2,89
Mz/Mw (Gpc conv.)		2,37	2,23	2,04
Eta* (0,1 rad/s)	Pa•s	1.997	1.830	2.057
Eta* (1,0 rad/s)	Pa•s	1.920	1.745	1.908
Eta* (10 rad/s)	Pa•s	1.527	1.397	1.473
Eta* (100 rad/s)	Pa•s	792	757	834
Eta* 0,1/Eta* 100		2,52	2,42	2,47
Eta de zero	Pa•s	2.142	1.998	2.176
MWCDI		1,56	2,29	-0,54
Vinílicos	Por 1000 carbonos no total	115	NM	56
ZSVR		1,25	1,39	1,45

NM = Não Medido.

Filmes Fundidos de Monocamada

[00185] Os filmes fundidos de monocamadas das composições inventivas 4 e 5, e da composição comparativa E, foram fabricados em uma linha de filme fundido de co-extrusão de Egan Davis Standard de 5 camadas. A linha de fundição consistia em três extrusoras de 5,08-1,27 mm (2-1/2") e duas extrusoras de (5,08 mm (2") 30:1 L/D de Egan Davis Standard MAC, que são resfriadas ao ar. Todas as extrusoras tinham parafusos tipo DSB (Davis Standard Barrier) de trabalho moderado. Um microprocessador CMR 2000 monitorou e controlou as operações. O processo de extrusão foi monitorado por transdutores de pressão, localizados antes e depois da placa de ruptura, bem como por quatro zonas de aquecimento em cada barril, cada uma no adaptador e no bloco e duas zonas na matriz. O microprocessador também rastreou o RPM da extrusora, % FLA, HP, taxa, velocidade de linha, % de drenagem, temperaturas do cilindro resfriado primário e secundário, desvio de medição, razão de camada, taxa/RPM e temperatura de fusão para cada extrusora.

[00186] As especificações do equipamento incluíram uma camada Cloeren 5, bloco de alimentação plano duplo, e uma matriz Cloeren 36" Epich II autogage 5.1. O cilindro resfriado primário tinha um acabamento fosco, e tinha 101,6 cm (40") de O.D. x 101,6 cm (40") de comprimento, com um acabamento de superfície de 30-40 RMS para características de liberação melhoradas. O cilindro resfriado secundário tinha 50,8 cm (20") de O.D. x 101,6 cm (40") de comprimento, com uma superfície de 2-4 RMS para um acompanhamento de manta melhorado. Ambos os cilindros de resfriamento primário e secundário tinham água gelada circulando através deles, para fornecer têmpera. Havia um sensor de calibre NDC Beta para a

espessura de calibre e controle de calibre automático, se necessário. A taxa foi medida por cinco tremonhas pesadas Barron, com células de carga em cada tremonha para controle gravimétrico. As amostras foram acabadas na posição dois do enrolador de torre Horizon único, com núcleos de 7,6 cm (3") de I.D., com mudança automática de cilindro central rotativo e estação de máquina de corte. A taxa máxima de produtividade para a linha era "273,15 kg/h(600 libras por hora)" e velocidade máxima da linha era "4,57 m/s (900 pés por minuto)".

[00187] Os filmes fundidos de monocamada para as composições inventivas 4 e 5, e para a composição comparativa E, foram fabricados com base nas seguintes condições para fornecer filmes com uma espessura nominal de 0,02 mm (0,8 mils) (0,0008 polegadas):

Temperatura de fusão = 260-282,2°C (500-540°F)

Perfil de Temperatura (B1 148,8°C (300°F): B2 232,2°C (450°F), B3-5 273,9°C (525°F), Tela a 273,9°C (525°F), adaptador a 273,9°C (525°F), zonas de toda matriz a 273,9°C (525°F))

Linha velocidade = 4143,3 m/min (70 pés/min)

Taxa de produtividade = 188,2- 195,0 kg/h (415-430 lb/h)

Temperatura do cilindro resfriado = 21,2°C (70°F)

Temperatura do cilindro fundido = 21,1°C (70°F)

Faca de ar = 7,4" H2O

Caixa de Vácuo = OFF

Lacuna da matriz= 0,51-0,63 mm (20-25 mil)

[00188] Os filmes fundidos de monocamada para as composições inventivas 4 e 5, e para a composição comparativa E, foram também fabricados com base nas seguintes condições para

fornecer filmes com uma espessura nominal de 0,01 mm (0,5 mils) (0,0005 polegadas):

Temperatura de fusão = 265,5°C -282,2°C (510-540°F)

Perfil de Temperatura (B1 148,4°C (300°F): B2 232,2°C (450°F), B3-5 273,9°C (525°F), Tela 273,9°C (525°F), Adaptador 273°C (525°F), zonas de toda matriz a 273,9°C (525°F))

Velocidade da linha = 274,3 m/min (950 pés/min)

Taxa de produtividade = 190,5-195,0 kg/h (420-430 lb/h)

Temperatura do cilindro resfriado = 21,2°C (70°F)

Temperatura do cilindro fundido = 21,1°C (70°F)

Lâmina de ar = 7,4 "H2O

Caixa de vácuo = OFF

Lacuna de matriz = 0,51-0,63 mm (20-25 mil)

[00189] As propriedades do filme são mostradas na Tabela 6A e 6B.

Tabela 6A: Propriedades do filme fundido

	Unidade	Inv. Comp. 4	Inv. Comp. 5	Comp. Comp. E
Espessura nominal do filme	mil	0,8	0,8	0,8
Impacto do Dardo a Gota (Método-A)	g	700	559	472
Rasgo (MD)	g	297	297	276
Rasgo (CD)	g	460	387	507
Resistência à perfuração	m/kg/m ³ (pés*lb ^f /pol ³)	4709 (294)	3892 (243)	4229 (264)
Estiramento final	%	369	387	349
Perfuração Lantech com pré-estiramento a 250%	kg (lbs)	3,6 (8)	4,5 (10)	4,0 (9)
Resistência ao Estiramento a 200%	kg (lbs)	24,0 (53)	24,0 (53)	25,4 (56)
Resistência à Tração - MD	MPa (psi)	30,9 (4483)	26,1 (3790)	34,6 (5032)
Resistência à Tração - CD	MPa (psi)	25,2 (3649)	25,6 (3708)	25,9 (3760)

Tabela 6B: Propriedades do filme fundido

	Unidade	Inv. Comp. 4	Inv. Comp. 5	Comp. Comp. E
Espessura nominal do filme	mil	0,5	0,5	0,5
Impacto do Dardo a Gota (Método-A)	g	727	763	409
Rasgo (MD)	g	255	228	177
Rasgo (CD)	g	426	403	391
Resistência a perfuração	m/kg/m ³ (pés* lbf/pol ³)	5286 (330)	4165 (260)	--.
Estiramento final	%	316	340	268
Perfuração Lantech com pré-estiramento a 200%	kg (lbs)	4,1 (9)	4,1 (9)	4,9 (11)
Força Estiramento a 200%	kg (Lbs)	14,5 (34)	15,8 (35)	18,1 (40)
Resistência à Tração - MD	MPa (psi)	31,7 (4605)	28,8 (4187)	39,3 (5704)
Resistência à Tração - CD	MPa (Psi)	25,5 (3701)	23,7 (3445)	24,8 (3594)

[00190] Verificou-se que para os filmes fundidos, os exemplos inventivos 4 e 5 mostraram uma resistência significativamente maior (tal como indicado pelos valores de impacto de dardo da gota) do que a composição comparativa E. Acredita-se que a resistência do filme melhorada a partir das composições inventivas é um resultado de seus altos valores de MWCDI. Do ponto de vista da estrutura molecular, um elevado valor de MWCDI indica que os comonômeros são mais favoravelmente incorporados (uma maior incorporação de comonômero e uma melhor distribuição de comonômero) nas moléculas de polímero de elevado peso molecular, em vez das moléculas de polímero de baixo peso molecular. As composições da invenção também têm baixa LCB, como indicado por ZSVR baixo, em comparação com os polímeros convencionais. Como resultado, o polímero contém mais cadeias de ligação e, portanto, fornece uma melhor resistência ao filme. As composições inventivas também têm valores de I_{10}/I_2 significativamente elevados, indicando uma boa processabilidade destas composições.

REIVINDICAÇÕES

1. Filme fundido, caracterizado pelo fato de compreender uma camada formada a partir de uma composição compreendendo uma primeira composição, em que a primeira composição compreende pelo menos um polímero de etileno e a primeira composição tem um valor de índice de distribuição de comônmeros ponderado molecular (MWCDI) de 1,2 ou superior, e uma razão de índice de fusão (I_{10}/I_2) que satisfaz a seguinte equação: $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$ a razão do índice de fusão sendo de 9,2 ou menor, e uma distribuição de peso molecular menor que ou igual a 4,5 (Mw/Mn) incluindo o filme fundido.
2. Filme fundido, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a primeira composição ter um valor de MWCDI de 10,0 ou menor.
3. Filme fundido, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a primeira composição ter uma Razão de Viscosidade ao Cisalhamento Zero (valor ZSVR) de 1,2 a 3,0.
4. Filme fundido, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de a primeira composição ter um nível de insaturação de vinila superior a 10 vinilas por 1.000.000 carbonos no total.
5. Filme fundido, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de a camada compreender, ainda, um segundo polímero selecionado de: LLDPE, VLDPE, LDPE, MDPE, HDPE, HMWHDPE, polímero de propileno, plastômero de poliolefina, elastômero de poliolefina, copolímero de bloco de olefina, vinil acetato de etileno, acrilato de etileno, metacrilato de etileno, metil acrilato de etileno, etil acrilato de etileno, butil acrilato

de etileno, poli-isobutileno, poliolefina enxertada com anidrido maleico, qualquer um dos ionômeros acima, ou uma combinação dos mesmos.

6. Filme fundido, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de o filme ter uma espessura de pelo menos 0,006 mm (0,25 mils).

7. Filme fundido, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de o filme fundido conter pelo menos 20% em peso da primeira composição.

8. Filme fundido, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de a primeira composição ter uma densidade de 0,905 a 0,935 g/cm³.

9. Filme fundido, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de a primeira composição ter um índice de fusão (I₂) de 0,9 a 15 g/10 minutos.

10. Filme fundido, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de a camada formada a partir da composição contendo a primeira composição ser pelo menos uma de uma camada selante, uma camada de contra violação, ou uma camada de liberação.

11. Filme fundido, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de a camada formada a partir da composição contendo a primeira composição ser um componente do núcleo compreendendo 15 a 4000 subcamadas, cada subcamada tendo uma espessura de 10 nanômetros a 10 microns.

12. Filme fundido, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de o filme ser estirado na direção da máquina em uma taxa de alongamento de

até 350%.

13. Envoltório estirável, caracterizado pelo fato de compreender o filme fundido definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

14. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender o filme fundido definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

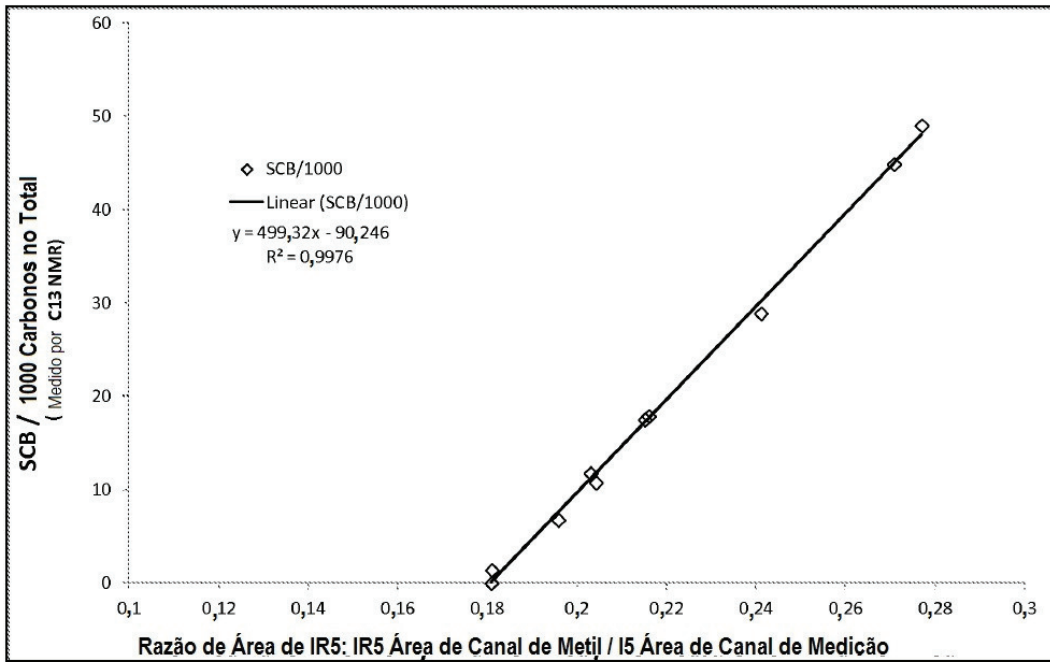


FIGURA 1

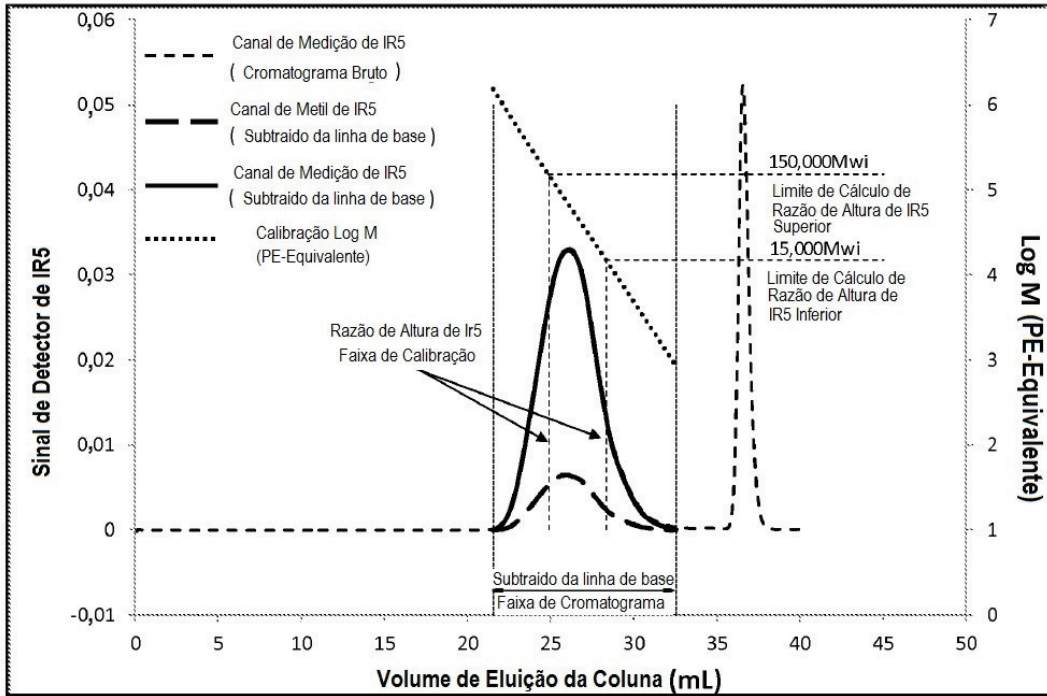


FIGURA 2

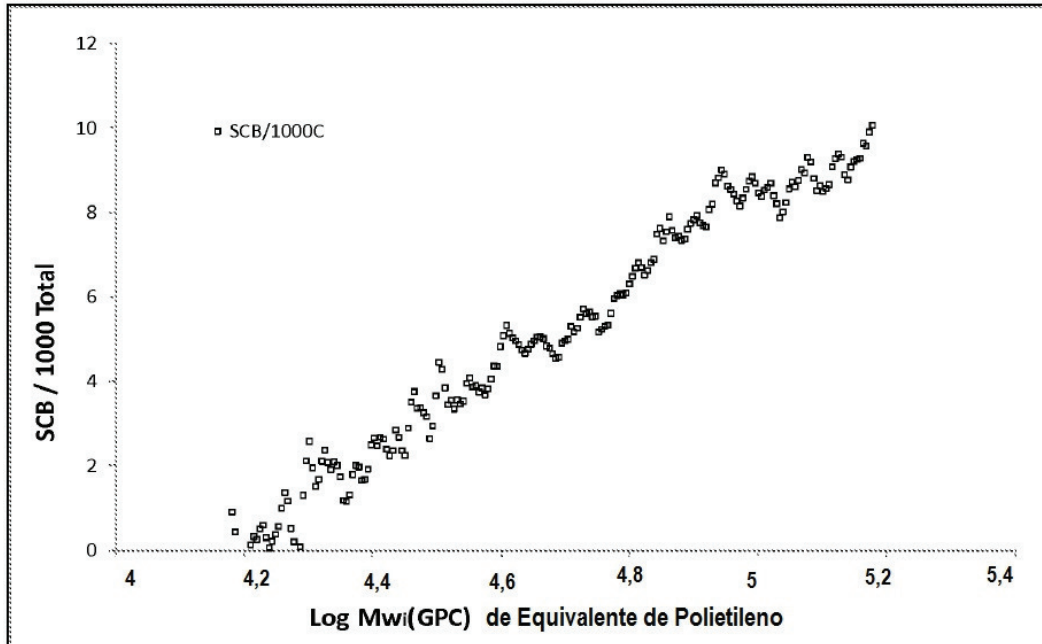


FIGURA 3

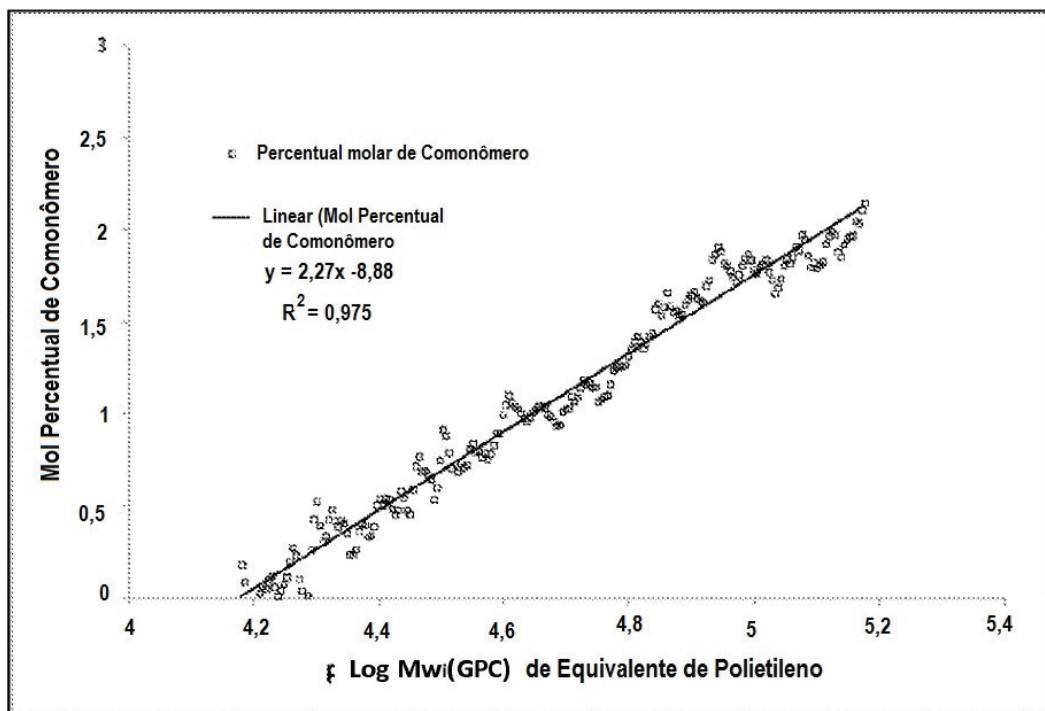
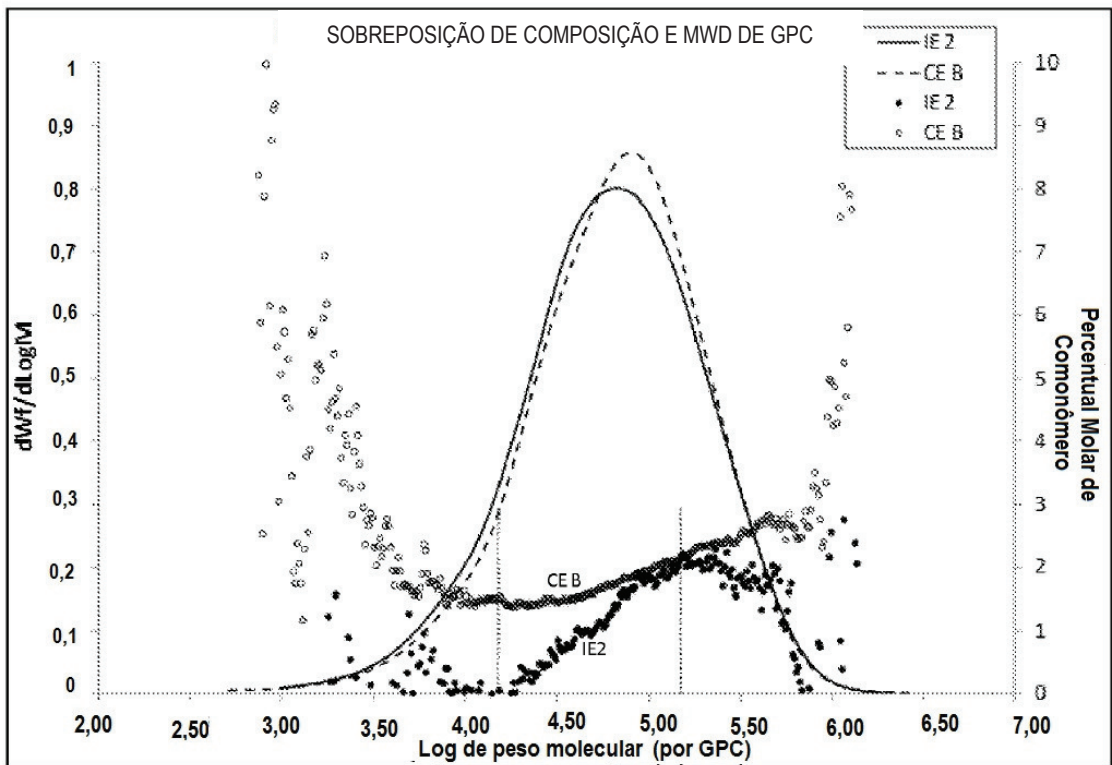
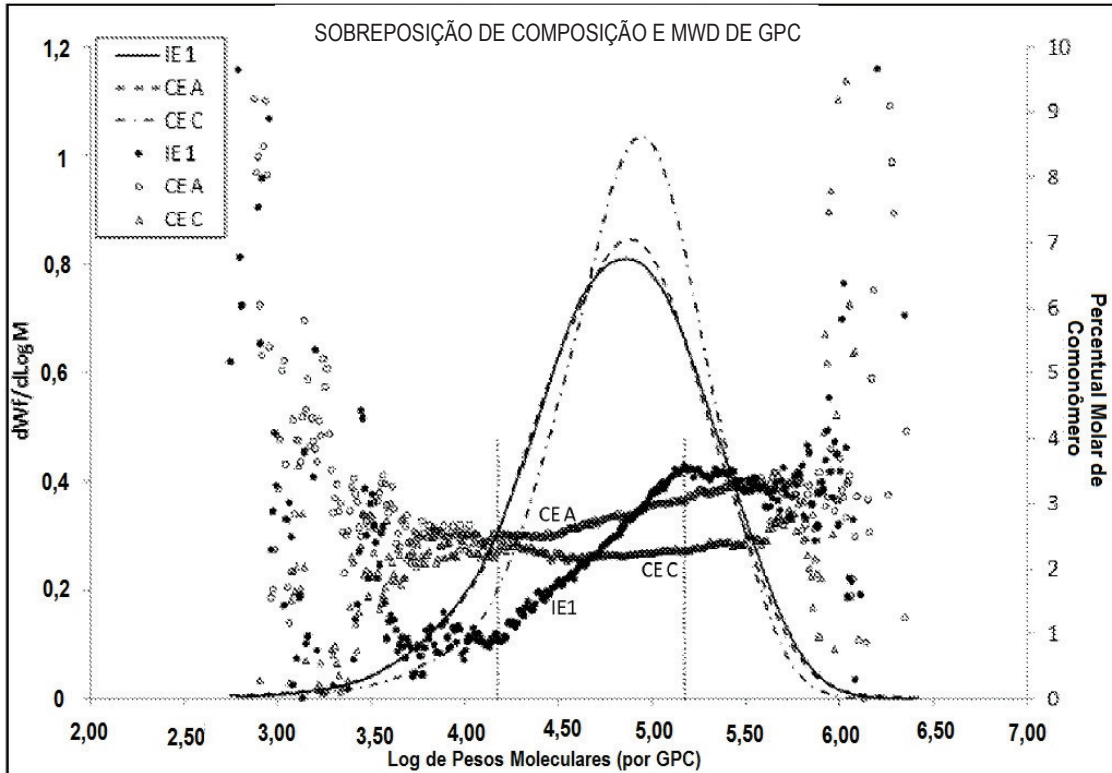


FIGURA 4



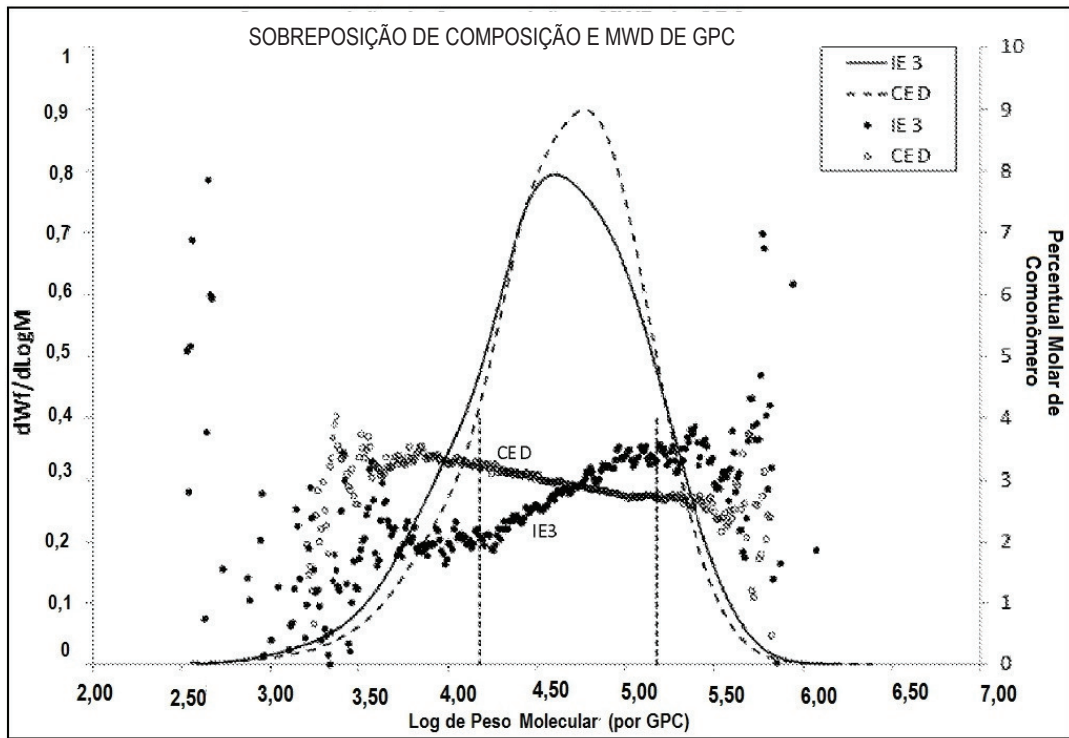


FIGURA 7