

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

(11) PI 0508148-3 B1



(22) Data de Depósito: 17/03/2005

(45) Data da Concessão: 01/09/2015
(RPI 2330)

(54) Título: INTERPOLÍMERO DE ETILENO EM MULTIBLOCO, DERIVADO RETICULADO E COMPOSIÇÃO"

(51) Int.Cl.: C08F297/08; C08F4/646; C08F2/38

(30) Prioridade Unionista: 17/03/2004 US 60/553,906

(73) Titular(es): Dow Global Technologies Inc.

(72) Inventor(es): Benjamin C. Poon, Colin Li Pi Shan, Daniel J. Arriola, David D. Devore, David D. Graf, Edmundo M. Carnahan, Gordon R. Roof, James C. Stevens, Pamela J. Stirn, Phillip D. Hustad, Roger L. Kuhlman, Timothy T. Wenzel, Yunwa W. Cheung

"INTERPOLÍMERO DE ETILENO EM MULTIBLOCO, DERIVADO RETICULADO E COMPOSIÇÃO"

Histórico da invenção

[0001] A presente invenção refere-se a composições para polimerizar um ou mais monômeros ou misturas de monômeros, tais como etileno e um ou mais comonômeros, para formar um produto de interpolímero tendo propriedades físicas exclusivas, a um processo para preparar tais interpolímeros e aos produtos poliméricos resultantes. Em outro aspecto, a invenção refere-se a métodos para utilizar esses polímeros em aplicações que requeiram combinações exclusivas de propriedades físicas. Em outro aspecto ainda, a invenção refere-se aos artigos preparados a partir desses polímeros. Os polímeros da invenção compreendem duas ou mais regiões ou segmentos (blocos) diferentes fazendo com que o polímero possua propriedades físicas inéditas. Esses copolímeros em multibloco e misturas poliméricas compreendendo os mesmos são empregados proveitosamente na preparação de artigos sólidos tais como molduras, películas, folhas e objetos espumados através de moldagem, extrusão ou outros processos, e que são úteis como componentes ou ingredientes em adesivos, laminados, misturas poliméricas, e outros usos finais. Os produtos resultantes são utilizados na fabricação de componentes para automóveis, tais como perfis, pára-choques e peças de estofamento; materiais de embalagem; isolamento de cabos elétricos e outras aplicações.

[0002] Sabe-se que os polímeros contendo uma estrutura tipo bloco possuem com freqüência propriedades superiores se comparadas com os copolímeros aleatórios e misturas. Por exemplo, os copolímeros em tribloco de estireno e butadieno

(SBS) e versões hidrogenadas dos mesmos (SEBS) têm uma excelente combinação de resistência térmica e elasticidade. Outros copolímeros em bloco são também conhecidos no estado da técnica. Geralmente, os copolímeros em bloco conhecidos como elastômeros termoplásticos (TPE) possuem propriedades desejáveis devido à presença de segmentos elastoméricos "moles" ou elastoméricos conectando blocos "duros" cristalizáveis ou vítreos no mesmo polímero. Sob temperaturas até a temperatura de fusão ou temperatura de transição vítrea dos segmentos duros, os polímeros demonstram caráter elastomérico. A temperaturas mais altas, os polímeros tornam-se escoáveis, exibindo comportamento termoplástico. Métodos conhecidos para preparar copolímeros em bloco incluem polimerização aniônica e polimerização de radical livre controlada. Infelizmente, esses métodos para preparar copolímeros em bloco requerem adição seqüencial de monômero e processamento em batelada e os tipos de monômeros que podem ser proveitosamente empregados em tais métodos são relativamente limitados. Por exemplo, na polimerização aniônica de estireno e butadieno para formar um copolímero em bloco do tipo SBS, cada cadeia polimérica requer uma quantidade estequiométrica de iniciador e os polímeros resultantes possuem distribuição de peso molecular extremamente estreita, M_w/M_n , preferivelmente de 1,0 a 1,3. Adicionalmente, processos aniônicos e de radical livre são relativamente lentos, resultando em economia insatisfatória do processo.

[0003] Seria desejável produzir copolímeros em bloco cataliticamente, ou seja, num processo em que mais de uma molécula de polímero é produzida para cada molécula de

catalisador ou iniciador. Além disso, seria altamente desejável produzir copolímeros em bloco a partir de monômeros de olefina, tais como etileno, propileno e alfa-olefinas superiores que são geralmente inadequados para uso em polimerizações aniônicas ou de radicais livres. Em alguns desses polímeros, é altamente desejável que alguns ou todos os blocos de polímero compreendam polímeros amorfos, tal como um copolímero de etileno e um comonômero, especialmente copolímeros aleatórios amorfos compreendendo etileno e uma α -olefina tendo 3, e especialmente 4, ou mais átomos de carbono. Finalmente, seria altamente desejável poder utilizar um processo contínuo para produção de copolímeros em bloco.

[0004] Pesquisadores afirmaram que certos catalisadores de polimerização de coordenação homogênea podem ser utilizados para preparar polímeros tendo uma estrutura substancialmente do "tipo bloco" suprimindo-se a transferência de cadeia durante a polimerização, como por exemplo, conduzindo-se o processo de polimerização na ausência de um agente de transferência de cadeia e a uma temperatura suficientemente baixa de forma que a transferência de cadeia por eliminação de β -hidreto ou outros processos de transferência de cadeia sejam essencialmente eliminados. Sob tais condições, afirmou-se que a adição seqüencial de monômeros diferentes resultaria na formação de polímeros com seqüências ou segmentos com teor de monômero diferente. Diversos exemplos de tais composições e processos de catalisador são revistos por Coates, Hustad, e Reinartz em *Angew.Chem.Int.Ed.*, 41, 2236-2257 (2002) bem como US-A-2003/0114623.

[0005] Desvantajosamente, tais processos requerem adição seqüencial de monômero e resultam na produção de apenas uma

cadeia polimérica por centro ativo de catalisador, o que limita a produtividade do catalisador. Além disso, o requisito de temperaturas de processo relativamente baixas aumenta os custos operacionais do processo, o que os torna inadequados para implementação comercial. Além disso, o catalisador não pode ser otimizado para formação de cada respectivo tipo de polímero e, portanto, todo o processo resulta em produção de blocos ou segmentos de polímero com eficiência e/ou qualidade inferior à máxima. Por exemplo, a formação de uma certa quantidade de polímero com terminação prematura é geralmente inevitável, resultando na formação de misturas com propriedades poliméricas inferiores. Conseqüentemente, sob condições operacionais normais, para copolímeros em bloco seqüencialmente preparados com M_w/M_n maior ou igual a 1,5, a distribuição resultante de extensões de bloco é relativamente não homogênea, e não uma distribuição mais provável. Finalmente, copolímeros em bloco seqüencialmente preparados devem ser preparados num processo em batelada, limitando as taxas e aumentando os custos em relação às reações de polimerização conduzidas num processo contínuo.

[0006] Por esses motivos, seria altamente desejável para prover um processo para produzir copolímeros de olefina em blocos ou segmentos bem definidos num processo que utiliza catalisadores de polimerização de coordenação capazes de operação a eficiências catalíticas altas. Além disso, seria desejável prover um processo e os copolímeros em bloco ou segmentados resultantes, em que a inserção de blocos terminais ou seqüenciamento de blocos no polímero podem ser influenciados pela escolha apropriada de condições de

processo. Finalmente, seria desejável prover um processo contínuo para produzir copolímeros em multibloco.

[0007] O uso de certos compostos alquila metálicos e outros compostos, tais como hidrogênio, como agentes de transferência de cadeia para interromper o crescimento de cadeia em polimerizações de olefina, é bastante conhecido no estado da técnica. Além disso, é conhecido o emprego de tais compostos, especialmente os compostos de alumínio alquila, como varredores ou co-catalisadores em polimerizações de olefina. Em *Macromolecules*, 33, 9192-9199 (2000) o uso de certos compostos de trialquil alumínio como agentes de transferência de cadeia em combinação com certas composições de catalisador de zircoceno emparelhado resultou em misturas de polipropileno contendo pequenas quantidades de frações de polímero contendo tanto segmentos de cadeia isotácticos como atácticos. Em Liu e Rytter, *Macromolecular Rapid Comm.*, 22, 952-956 (2001) e Bruaseth e Rytter, *Macromolecules*, 36, 3026-3034 (2003) misturas de etileno e 1-hexeno foram polimerizadas por uma composição de catalisador similar contendo agente de transferência de cadeia de trimetilalumínio. Na última referência, os autores resumiram os estudos do estado da técnica da seguinte forma (foram omitidas algumas citações):

[0008] "A mistura de dois metalocenos com comportamento de polimerização conhecido pode ser usada para controlar a microestrutura polimérica. Diversos estudos de polimerização de eteno foram realizados misturando-se dois metalocenos. As observações comuns foram que, combinando-se catalisadores que dão separadamente polietileno com M_w diferente, podem ser obtidos polietileno com MWD maior e em alguns casos bimodal.

[Soares e Kim (J.Polym.Sci., Part A: Polym.Chem., 38, 1408-1432 (2000)) desenvolveram um critério para testar a bimodalidade de MWD de polímeros preparados com catalisadores duais de local único, conforme exemplificado por copolimerização de eteno/1-hexeno das misturas $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ e $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{CGC}$ (catalisador de geometria forçada) suportado sobre sílica. Heiland e Kaminsky (Makromol.Chem., 193, 601-610 (1992)) estudaram uma mistura de $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ e o análogo de háfnio em copolimerização de eteno e 1-butenos.

[0009] Esses estudos não contém nenhuma indicação de interação entre os dois locais diferentes, por exemplo, por readsorção de uma cadeia com terminação no local alternativo. Tais relatórios foram emitidos, porém, para polimerização de propeno. Chien et al. (J.Polym.Sci.Part A:Polym.Chem., 37,2439-2445 (1999), Makromol., 30, 3447-3458 (1997)) estudaram a polimerização de propeno através de catalisadores homogêneos de zirconoceno binários. Uma mistura de polipropileno isotático (i-PP), polipropileno atático (a-PP) e uma fração de estereobloco (i-PP-b-a-PP) foi obtida com um sistema binário compreendendo um precursor isoespecífico e um aspecífico com um borato e TIBA como co-catalisador. Utilizando uma mistura binária de zirconocenos isoespecíficos e sindioespecíficos, uma mistura de polipropileno isotático (i-PP), polipropileno sindiotático (s-PP) e uma fração de estereobloco (i-PP-b-s-PP) foi obtida. Foi proposto que o mecanismo para formação da fração de estereobloco envolve a troca de cadeias de propagação entre os dois locais catalíticos diferentes. Przybyla e Fink (Acta Polym., 50, 77-83 (1999)) utilizaram dois tipos diferentes de metalocenos

(isoespecíficos e sindioespecíficos) suportados sobre a mesma sílica para polimerização de propeno. Reportaram que, com um certo tipo de suporte de sílica, ocorreu transferência de cadeia entre as espécies ativas no sistema de catalisador o PP estereobloco foi obtido. Lieber e Brintzinger (Macromol.3, 9192-9199 (2000)) propuseram uma explicação mais detalhada de como ocorre a transferência de uma cadeia polimérica crescente de um tipo de metaloceno para outro. Estudaram a polimerização de propeno através de misturas de catalisador de dois ansa-zirconocenos diferentes. Os catalisadores diferentes foram primeiramente estudados individualmente com respeito a sua tendência à troca de alquila-polimerila com o ativador de alquilalumínio e então em pares com respeito a sua capacidade de produzir polímeros com uma estrutura de estereobloco. Reportaram que a formação de polímeros em estereobloco através de uma mistura de catalisadores de zirconoceno com diferentes estereoseletividades é dependente de uma troca eficiente de polimerila entre os centros de catalisador de Zr e os centros de Al do co-catalisador."

[0010] Brusath e Rytter descreveram então suas próprias observações utilizando catalisadores de zirconoceno emparelhados para polimerizar misturas de etileno/1-hexeno e relataram os efeitos da influência do catalisador de local duplo sobre a atividade de polimerização, incorporação de comonômero e microestrutura de polímero utilizando co-catalisador de metilalumoxano.

[0011] A análise dos resultados anteriores indicam que Rytter e seus colaboradores provavelmente deixaram de utilizar combinações de catalisador, co-catalisador, e terceiros componentes que fossem capazes de readsorção da

cadeia polimérica do agente de transferência de cadeia sobre os dois locais catalíticos ativos, ou seja, readsorção bidirecional. Embora indicando que a terminação de cadeia em virtude da presença de trimetilalumínio provavelmente ocorreu em função do polímero formado do catalisador incorporando comonômero mínimo e, em seguida, que provavelmente ocorreu a troca de polimerila com o local catalítico mais aberto seguido de polimerização contínua, a evidência do fluxo reverso de ligantes poliméricos pareceu estar faltando na referência. De fato, numa comunicação posterior, Rytter et al., *Polymer*, 45, 7853-7861 (2004), foi relatado que nenhuma transferência de cadeia entre os locais catalíticos tenha efetivamente ocorrido nos experimentos anteriores. Polimerizações similares foram reportadas em WO98/34970.

[0012] Em USPs 6.380.341 e 6.169.151, o uso de um catalisador de metaloceno "fluxional", ou seja, um metaloceno capaz de conversão relativamente simples entre duas formas estereoisoméricas tendo características de polimerização diferentes, tais como relações de reatividade diferentes foi citado como resultando na produção de copolímeros olefínicos com uma estrutura "tipo bloco". Desvantajosamente, os respectivos estereoisômeros de tais metalocenos geralmente não possuem diferença significativa nas propriedades de formação de polímero e são incapazes de formar segmentos de copolímero em bloco tanto altamente cristalinos como amorfos, como por exemplo, de uma dada mistura de monômero sob condições de reação fixas. Além disso, pelo fato de a relação relativa das duas formas "fluxionais" do catalisador não poder ser alterada, não existe possibilidade, utilizando catalisadores "fluxionais", de se variar a composição de

polímero em bloco ou a relação dos respectivos blocos. Finalmente, métodos do estado da técnica para copolimerização em bloco de olefina foram incapazes de prontamente controlar o seqüenciamento dos diversos blocos poliméricos, e, em particular, controlar a natureza do bloco ou segmento terminal de um copolímero em multibloco. Para certas aplicações, é desejável produzir polímeros com blocos terminais que sejam altamente cristalinos, que sejam funcionalizados ou mais prontamente funcionalizados, ou que possuam outras propriedades peculiares. Por exemplo, acredita-se que polímeros em que os segmentos ou blocos terminais sejam cristalinos ou vítreos possuam resistência à abrasão e propriedades térmicas melhoradas, tais como resistência à tração, recuperação elástica e deformação permanente à compressão. Além disso, polímeros em que os blocos com propriedades amorfas são interna ou primariamente conectados entre blocos cristalinos ou vítreos, melhoraram as propriedades elastoméricas, tais como força de retração e recuperação melhoradas, particularmente a temperaturas elevadas.

[0013] Em JACS, 2004, 126, 10701-10712, Gibson, et al discutiram os efeitos de "polimerização catalisada ativa" sobre a distribuição de peso molecular. Os autores definem a polimerização catalisada ativa da seguinte forma:

"...se a transferência de cadeia para alumínio constituir o único mecanismo de transferência e a troca da cadeia polimérica crescente entre os centros de metal de transição e de alumínio for muito rápida e reversível, as cadeias poliméricas parecerão estar crescendo nos centros de alumínio. Isso pode ser razoavelmente descrito como uma

reação de crescimento de cadeia catalisada sobre alumínio... Uma manifestação atraente deste tipo de reação de crescimento de cadeia é uma distribuição de Poisson de pesos moleculares de produto, ao contrário da distribuição de Schulz-Flory que ocorre quando a transferência β -H acompanha a propagação."

[0014] Os autores relataram os resultados para a homopolimerização ativa catalisada de etileno utilizando um catalisador contendo ferro em combinação com ZnEt_2 , ZnMe_2 ou $\text{Zn}(\text{i-Pr})_2$. Alquilas homolépticos de alumínio, boro, estanho, lítio, magnésio e chumbo não induziram o crescimento de cadeia catalisada.

[0015] A utilização de GaMe_3 como co-catalisador resultou na produção de um polímero tendo uma distribuição de peso molecular estreita. Porém, após análise de distribuição de produto dependente de tempo, os autores concluíram que essa reação "não era uma simples reação de crescimento de cadeia catalisada". A referência não descreve o uso de dois ou mais catalisadores em combinação com um agente de movimento de cadeia para fazer copolímeros em multibloco. Processos similares empregando catalisadores simples foram descritos em USPs 5.210.338, 5.276.220 e 6.444.867.

[0016] Outros pesquisadores alegaram terem formado copolímeros em bloco utilizando um catalisador do tipo Ziegler-Natta em reatores múltiplos dispostos em série, vide por exemplo, USPs 3.970.719 e 4.039.632. Processos e polímeros adicionais baseados em Ziegler-Natta são descritos em USPs 4.971.936; 5.089.573; 5.118.767; 5.118.768; 5.134.209; 5.229.477; 5.270.276; 5.270.410; 5.294.581; 5.543.458; 5.550.194 e 5.693.713 bem como em EP-A-470.171 e EP-A-500.530.

[0017] Apesar dos avanços realizados pelos pesquisadores citados, existe ainda a necessidade no estado da técnica de um processo de polimerização que seja capaz de preparar copolímeros tipo bloco, especialmente copolímeros tipo multibloco e o mais especialmente copolímeros em multibloco lineares, com alto rendimento e seletividade. Além disso, seria desejável se fosse provido um processo melhorado para preparar copolímeros em multibloco, especialmente copolímeros em multibloco lineares de dois ou mais monômeros olefínicos, tal como etileno e um ou mais comonômeros, mediante o uso de um agente de transporte. Além disso, seria desejável prover tal processo melhorado que fosse capaz de preparar copolímeros em multibloco, especialmente os copolímeros em multibloco lineares, tendo uma distribuição de peso molecular relativamente estreita. Seria ainda desejável prover um processo melhorado para preparar copolímero com mais de dois segmentos ou blocos. Outrossim, seria desejável prover um processo para identificar combinações de catalisadores e agentes de transporte de cadeia para preparar tais copolímeros em multibloco. Seria também desejável prover um processo para controle independente da ordem dos diversos blocos de polímero, especialmente um processo para preparar copolímeros em bloco de olefina, contendo blocos terminais com alta cristalinidade e/ou funcionalidade. Finalmente, seria desejável prover um processo melhorado para preparar quaisquer produtos poliméricos desejáveis anteriormente citados, num processo contínuo, sem necessidade de adição seqüencial de monômeros. Altamente desejável, tal processo permite o controle independente da quantidade e/ou identidade do agente(s) de transporte e/ou catalisadores utilizados.

Sumário da invenção

[0018] De acordo com a presente invenção, é agora provida uma composição para uso na polimerização de um monômero polimerizável por adição, preferivelmente dois ou mais monômeros polimerizáveis por adição, especialmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, para formar um copolímero segmentado (copolímero em multibloco), dito copolímero nele contendo dois ou mais, preferivelmente três ou mais segmentos ou blocos com uma ou mais propriedades físicas ou químicas diferentes, conforme aqui descrito, na composição compreendendo a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

um primeiro catalisador de polimerização de olefina;

um segundo catalisador de polimerização de olefina capaz de preparar polímeros com propriedades químicas ou físicas diferentes do polímero preparado pelo catalisador (A) sob condições de polimerização equivalentes, e

um agente de transporte de cadeia; e preferivelmente a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

um primeiro catalisador de polimerização de olefina tendo um alto índice de incorporação de comonômero,

um segundo catalisador de polimerização de olefina tendo um índice de incorporação de comonômero inferior a 95 por cento, preferivelmente inferior a 90 por cento, mais preferivelmente inferior a 25 por cento, e o mais preferivelmente inferior a 10 por cento do índice de incorporação de comonômero do catalisador (A) e

um agente de transporte de cadeia.

[0019] Em outra concretização da invenção, é provido um método para selecionar uma mistura de catalisadores (A) e (B)

e um agente de transporte de cadeia (C) capaz de produzir copolímeros em multibloco de acordo com a invenção, especialmente tais copolímeros compreendendo etileno na forma polimerizada.

[0020] Numa outra concretização da presente invenção é provido um processo para preparar um copolímero segmentado, especialmente tal copolímero compreendendo etileno e opcionalmente um ou mais monômeros polimerizáveis por adição que não etileno, dito processo compreendendo contatar etileno e opcionalmente um ou mais monômeros polimerizáveis por adição que não etileno sob condições de polimerização por adição com uma composição compreendendo:

a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:
um primeiro catalisador de polimerização de olefina tendo um alto índice de incorporação de comonômero,
um segundo catalisador de polimerização de olefina tendo um índice de incorporação de comonômero inferior a 90 por cento, preferivelmente inferior a 50 por cento, o mais preferivelmente inferior a 5 por cento do índice de incorporação de comonômero de catalisador (A) e
um agente de transporte de cadeia.

[0021] Preferivelmente, o processo anteriormente citado assume a forma de um processo em solução contínua para formar copolímeros em bloco, especialmente copolímeros em multibloco, preferivelmente copolímeros em multibloco lineares de dois ou mais monômeros, mais especialmente etileno e uma olefina C_{3-20} ou cicloolefina, e o mais preferivelmente etileno e uma α -olefina C_{4-20} , utilizando catalisadores múltiplos que são incapazes de interconversão. Ou seja, os catalisadores são quimicamente distintos. Sob

condições de polimerização em solução contínua, o processo é idealmente apropriado para polimerização de misturas de monômeros em altas conversões de monômero. Sob essas condições de polimerização, o transporte do agente de transporte de cadeia para o catalisador torna-se vantajoso em comparação com o crescimento de cadeia, e os copolímeros em multibloco, especialmente os copolímeros em multibloco lineares de acordo com a invenção são formados com alta eficiência.

[0022] Em outra concretização da invenção, é provido um copolímero segmentado (copolímero em multibloco) especialmente tal copolímero compreendendo etileno na forma polimerizada, dito copolímero contendo no mesmo dois ou mais, preferivelmente três ou mais segmentos diferentes quanto ao teor de comonômero ou densidade ou quanto a outra propriedade química ou física. Altamente preferível, o copolímero possui uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , inferior a 3,0, preferivelmente inferior a 2,8. O mais preferivelmente, os polímeros da invenção são copolímeros de etileno em multibloco.

[0023] Em outra concretização da invenção ainda, são providos derivados funcionalizados dos copolímeros segmentados ou em multibloco anteriormente citados.

[0024] Em outra concretização da presente invenção ainda, é provida uma mistura de polímero compreendendo: (1) um polímero orgânico ou inorgânico, preferivelmente um homopolímero de etileno ou de propileno e/ou um copolímero de etileno ou propileno e um comonômero copolimerizável, e (2) um copolímero em multibloco de acordo com a presente invenção, ou preparado de acordo com o processo da presente

invenção. Num componente de concretização desejável (1) é um polímero matriz compreendendo polietileno de alta densidade ou polipropileno isotático e componente (2) é um copolímero elastomérico em multibloco. Numa concretização preferida, o componente (2) compreende oclusões do polímero matriz formadas durante a combinação dos componentes (1) e (2).

Breve descrição dos desenhos

[0025] A Figura 1 é uma representação esquemática do processo de transporte de cadeia polimérica envolvendo dois locais de catalisador.

[0026] A Figura 2 mostra gráficos de DSC-CRYSTAF delta como função de Entalpia de Fusão por DSC para os exemplos 1-19, Polímeros Comparativos A-F e copolímeros de etileno/octeno convencionais.

[0027] As Figuras 3-27 são curvas de aquecimento por DSC e os relatórios de CRYSTAF correspondentes para os polímeros dos Exemplos 1-19 e polímeros comparativos A-F, inclusive as designações de temperatura de pico e as integrações d fração de peso para as áreas que correspondem às respectivas temperaturas de pico.

[0028] A Figura 28 é um micrográfico de baixa resolução mostrando a estrutura cristalina de diversos polímeros comparativos, bem como polímeros preparados mediante o uso de diversas quantidades de agente de transporte de cadeia, de acordo com a invenção.

[0029] A Figura 29 é um micrográfico de alta resolução mostrando a morfologia de um copolímero de etileno/1-octeno comparativo, bem como de três copolímeros em multibloco preparados de acordo com a presente invenção.

[0030] A Figura 30 mostra um comportamento de ciclo de

deformação de 300 por cento para amostras preparadas com o polímero do Exemplo 17.

[0031] A Figura 31 mostra o Relaxamento de Tensão de Fibras Reticuladas do polímero do Exemplo 11 e G Comparativo a 21°C e 40°C.

[0032] As Figuras 32 e 33 são gráficos de peso molecular médio numérico (Mw) do polímero como uma função de rendimento para as polimerizações conduzidas nos Exemplos 27 e 28 respectivamente.

[0033] A Figura 34 é um gráfico da temperatura de fusão de pico versus a densidade para copolímeros de etileno/1-octeno em multibloco da invenção (linha) bem como para copolímeros de etileno/1-octeno convencionais (curva).

[0034] A Figura 35 é um gráfico de módulo de armazenamento como função de temperatura para copolímeros de etileno/1-octeno e propileno/etileno comparativos e para dois copolímeros de etileno/1-octeno em multibloco da invenção feitos com diferentes quantidades de agente de transporte de cadeia.

[0035] As Figuras 36-49 são curvas de aquecimento por DSC e os relatórios correspondentes de CRYSTAF para os polímeros dos Exemplos 24-33 e Polímeros Comparativos M-P, respectivamente, inclusive as designações de temperatura de pico e integrações de fração de peso para as áreas correspondendo às respectivas temperaturas de pico.

[0036] A Figura 50 mostra gráficos de DSC-CRYSTAF delta como função de Entalpia de Fusão por DSC para os polímeros dos Exemplos 24, 25, 29-33, Polímeros Comparativos M-P e copolímeros de etileno/octeno convencionais.

[0037] As Figuras 51-53 são imagens microscópicas de força

atômica de amostras microseccionadas de placas moldadas por injeção de polipropileno isotático modificado por impacto correspondendo às amostras a, b e d da Tabela 13, respectivamente.

[0038] A Figura 54 é um gráfico de um teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionadas de TRFE versus temperatura de eluição de TRFE da fração para o polímero do Exemplo 5 e polímeros comparativos E e F.

[0039] A Figura 55 é um gráfico de teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionadas de TRFE versus temperatura de eluição de TRFE da fração para o polímero do Exemplo 5 e para o polímero comparativo F.

Descrição detalhada da invenção

[0040] Todas as referências aqui feitas à Tabela Periódica de Elementos referem-se à Tabela Periódica de Elementos, publicada e protegida por direitos autorais pela CRC Press, Inc., 2003. Da mesma forma, quaisquer referências a um Grupo ou Grupos deverão ser aos Grupos ou Grupos refletidos nessa Tabela Periódica de Elementos utilizando o sistema IUPAC para numerar os grupos. Salvo se estipulado de outra forma, implícito do contexto ou habitual no estado da técnica, todas as partes e porcentagens são em peso. Para fins da prática patentária americana, o conteúdo de qualquer patente, pedido de patente ou publicação aqui referido, são incorporados por referência em sua totalidade (ou a versão americana equivalente dos mesmos é assim incorporada por referência) especialmente com respeito à descrição de técnicas sintéticas, definições (na medida em que não forem inconsistentes com quaisquer definições aqui providas) e conhecimento geral do estado da técnica.

[0041] O termo "compreendendo" e seus derivados não pretendem excluir a presença de nenhum componente, etapa ou procedimento adicional, quer o mesmo seja ou não aqui descrito. Para evitar dúvidas, todas as composições aqui reivindicadas mediante uso do termo "compreendendo" poderão incluir qualquer aditivo, adjuvante ou composto adicional, seja ele polimérico ou de outra forma, salvo se especificado de outra forma. Ao contrário, o termo "consistindo essencialmente de", exclui do escopo da qualquer citação posterior qualquer outro componente, etapa ou procedimento, exceto aqueles não essenciais à operabilidade. O termo "consistindo de" exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não especificamente descrito ou relacionado. O termo "ou", salvo se especificado de outra forma, refere-se aos membros listados individualmente, bem como em qualquer combinação.

[0042] O termo "polímero" inclui tanto os homopolímeros convencionais, ou seja, polímeros homogêneos preparados a partir de um único monômero, como os copolímeros (permutavelmente aqui designados interpolímeros), significando os polímeros preparados através da reação de pelo menos dois monômeros ou de outra forma contendo segmentos ou blocos quimicamente diferenciados nos mesmos, mesmo que formados de um único monômero. Mais especificamente, o termo "polietileno" inclui homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno e uma ou mais α -olefinas C_{3-8} em que o etileno compreende pelo menos 50 moles por cento. O termo "cristalino", se empregado, refere-se a um polímero que possua uma transição de primeira ordem ou ponto de fusão cristalino (T_m) conforme determinado por

calorimetria diferencial exploratória (DSC) ou técnica equivalente. O termo pode ser usado permutavelmente com o termo "semi-cristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero sem ponto de fusão cristalino conforme determinado por calorimetria diferencial exploratória (DSC) ou técnica equivalente.

[0043] O termo "copolímero em multibloco" ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero compreendendo duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintos (designados "blocos") preferivelmente unidos de forma linear, ou seja, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas de extremidade a extremidade com relação à funcionalidade etilênica polimerizada, ao invés de na forma pendente ou enxertada. Numa concretização preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporado nos mesmos, a densidade, a quantidade de cristalinidade, o tamanho do cristalito atribuível a um polímero de tal composição, o tipo ou grau de taticidade (isotático ou sindiotático), regio-regularidade ou regio-irregularidade, a quantidade de ramificação, inclusive ramificação de cadeia longa ou hiper-ramificação, a homogeneidade, ou qualquer outra propriedade química ou física. Em comparação com os copolímeros em bloco do estado da técnica, inclusive os copolímeros produzidos por adição de monômero seqüencial, os catalisadores fluxionais, ou técnicas de polimerização aniônica, os copolímeros da invenção são caracterizados por distribuições inéditas tanto da polidispersidade de polímero (PDI ou M_w/M_n), distribuição de extensão de bloco, e/ou a distribuição de número de bloco, devido, numa concretização preferida, ao efeito do(s)

agente(s) de transporte em combinação com catalisadores múltiplos. Mais especificamente, quando produzidos num processo contínuo, os polímeros desejavelmente possuem PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente de 1,8 a 2,5, mais preferivelmente de 1,8 a 2,2, o mais preferivelmente de 1,8 a 2,1. Quando produzidos num processo em batelada ou semi-batelada, os polímeros desejavelmente possuem PDI de 1,0 a 2,9, preferivelmente de 1,3 a 2,5, mais preferivelmente de 1,4 a 2,0, e o mais preferivelmente de 1,4 a 1,8.

[0044] O termo "copolímero de etileno em multibloco" significa um copolímero em multibloco compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis, no qual o etileno compreende uma pluralidade das unidades monoméricas polimerizadas de pelo menos um bloco ou segmento no polímero, preferivelmente pelo menos 90 moles por cento, mais preferivelmente pelo menos 95 moles por cento, e o mais preferivelmente pelo menos 98 moles por cento de dito bloco. Com base no peso total de polímero, os copolímeros de etileno em multibloco da presente invenção preferivelmente possuem um teor de etileno de 25 a 97 por cento, mais preferivelmente de 40 a 96 por cento, ainda mais preferivelmente de 55 a 95 por cento, e o mais preferivelmente de 65 a 85 por cento.

[0045] Devido ao fato de os respectivos segmentos ou blocos distinguíveis formados de dois ou mais monômeros serem unidos em cadeias poliméricas únicas, o polímero não pode ser completamente fracionado utilizando-se técnicas padrão de extração seletiva. Por exemplo, os polímeros contendo regiões que são relativamente cristalinas (segmentos de alta densidade) e regiões que são relativamente amorfas (segmentos de densidade mais baixa) não podem ser seletivamente

extraídos ou fracionados utilizando-se solventes distintos. Numa concretização preferida, a quantidade de polímero extraível utilizando um solvente de dialquil éter ou de alcano é inferior a 10 por cento, preferivelmente inferior a 7 por cento, mais preferivelmente inferior a 5 por cento e o mais preferivelmente inferior a 2 por cento do peso total do polímero.

[0046] Além disso, os copolímeros em multibloco da invenção possuem desejavelmente um PDI que se ajusta à distribuição de Schutz-Flory em vez da distribuição de Poisson. O uso do processo de polimerização da presente invenção resulta num produto com distribuição polidispersa de bloco bem como uma distribuição polidispersa de tamanhos de bloco. Isso resulta na formação de produtos poliméricos com propriedades físicas melhoradas e perceptíveis. Os benefícios teóricos de uma distribuição polidispersa de bloco foram previamente modelados e discutidos em Potemkin, *Physical Review E* (1998) 57(6), p.6902-6912 e Dobrynin, *J.Chem.Phys.*(1997) 107(21), p.9234-9238.

[0047] Numa outra concretização, os polímeros da invenção, especialmente aqueles feitos num reator de polimerização em solução contínua, possuem uma distribuição muito provável de extensões de bloco. Os polímeros mais preferidos de acordo com a invenção são os copolímeros em multibloco contendo 4 ou mais blocos ou segmentos inclusive blocos terminais.

[0048] O tratamento matemático a seguir dos polímeros resultantes baseia-se em parâmetros teoricamente derivados e que acredita-se sejam aplicados aos polímeros da invenção e demonstram que, especialmente num reator bem misturado, contínuo e em estado constante, as extensões de bloco do

polímero resultante preparadas utilizando 2 ou mais catalisadores conformar-se-ão, cada qual, a uma distribuição mais provável, derivada na forma seguinte, onde p_i é a probabilidade de propagação com respeito às seqüências de bloco do catalisador i . O tratamento teórico baseia-se em suposições e métodos padrão conhecidos no estado da técnica e utilizados para predizer os efeitos da cinética de polimerização sobre a arquitetura molecular, inclusive o uso de expressões de taxa de reação de ação de massa que não são afetadas por extensões de cadeia ou bloco. Tais métodos foram previamente descritos em W.H.Ray, J.Macromol.Sci., Rev. Macromol.Chem., C8, 1(1972) e A.E.Hamielec e J.F.MacGregor, "Polymer Reaction Engineering", K.H.Reichert e W.Geisler, Eds., Hanser, Munique, 1983. Além disso, presume-se que as seqüências adjacentes formadas pelo mesmo catalisador formam um bloco único. Para o catalisador i , a fração de seqüências de extensão n é dada por $X_i[n]$, onde n é um número inteiro de 1 ao infinito representando o número de unidades monoméricas no bloco.

$X_i[n] = (1-p_i)p_i^{(n-1)}$ distribuição mais provável de extensões de bloco

$N_i = \frac{1}{1-p_i}$ extensão de bloco média numérica

[0049] Cada catalisador tem uma probabilidade de propagação (p_i) e forma um segmento polimérico tendo uma extensão e distribuição de bloco média inédita. Numa concretização mais preferida, a probabilidade de propagação é distribuição mais provável de extensões de bloco definida como:

$$p_i = \frac{R_p[i]}{R_p[i] + R_t[i] + R_s[i] + [C_i]} \quad \text{para cada catalisador } i=\{1,2,\dots\},$$

onde

$R_p[i]$ = taxa de consumo de monômero por catalisador i , (moles/L)

$R_t[i]$ = taxa total de transferência de cadeia e terminação para catalisador i , (moles/L),

$R_s[i]$ = taxa de transporte de cadeia com polímero inativo para outros catalisadores (moles/L) e

$[C_i]$ = concentração de catalisador i (moles/L)

[0050] As cadeias de polímero inativo refere-se a cadeias poliméricas ligadas a um CSA.

[0051] O consumo global de monômero ou a taxa de propagação de polímero, $R_p[i]$, é definida utilizando uma

$$R_p[i] = \theta \bar{k}_{pi} [M][C_i]$$

constante de taxa aparente, K_{pi} , multiplicada por uma concentração total de monômero, $[M]$, como segue:

[0052] A taxa total de transferência de cadeia é dada abaixo incluindo os valores para transferência de cadeia para hidrogênio (H_2), eliminação de beta hidreto, e transferência de cadeia para o agente de transporte de cadeia (CSA). O tempo de permanência no reator é dado por θ e cada valor subscrito k é uma constante de taxa.

[0053] Para um sistema de catalisador duplo, a taxa de

$$R_t[i] = \theta k_{H2i}[H_2][C_i] + \theta k_{\beta i}[C_i] + \theta k_{ai}[CSA][C_i]$$

transporte de cadeia de polímero entre os catalisadores 1 e 2 é apresentada abaixo:

$$R_s[1] = R_s[2] = \theta k_{a1}[CSA] \theta k_{a2}[C_1][C_2].$$

[0054] O emprego de mais de 2 catalisadores, resultará nos termos e complexidade adicionados na relação teórica para

Rs[i], não sendo, porém, afetada a conclusão final de que as distribuições de extensão de bloco resultantes são as mais prováveis.

[0055] Conforme aqui utilizado com respeito a um composto químico, salvo se especificamente indicado de outra forma, o singular inclui todas as formas isoméricas e vice-versa (por exemplo, "hexano", inclui todos os isômeros de hexano individual ou coletivamente). Os termos "composto" e "complexo" são utilizados permutavelmente nesta patente, referindo-se a compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos. O termo "átomo" refere-se ao menor constituinte de um elemento, independentemente do estado iônico, ou seja, quer o mesmo tenha ou não uma carga ou carga parcial ou esteja ou não ligado a outro átomo. O termo "heteroátomo" refere-se a um átomo diferente de carbono ou hidrogênio. Heteroátomos preferidos incluem: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se e Ge.

[0056] O termo "hidrocarbila" refere-se a substituintes univalentes contendo apenas átomos de carbono e hidrogênio, inclusive espécies ramificadas ou não-ramificadas, saturadas ou insaturadas, cíclicas, policíclicas ou monocíclicas. Exemplos incluem grupos alquila, cicloalquila, alquenila, alcadienila, cicloalquenila, cicloalcadienila, arila e alquinila. "Hidrocarbila substituído" refere-se a um grupo hidrocarbila que é substituído com um ou mais grupos nonidrocarbila substituintes. Os termos "heteroátomo contendo hidrocarbila" ou "heterohidrocarbila" refere-se a grupos univalentes em que pelo menos um átomo que não hidrogênio ou carbono está presente juntamente com um ou mais átomos de carbono e um ou mais átomos de hidrogênio. O termo

"heterocarbila" refere-se a grupos contendo um ou mais átomos de carbono e um ou mais heteroátomos e nenhum átomo de hidrogênio. A ligação entre o átomo de carbono e qualquer heteroátomo, bem como as ligações entre quaisquer dois heteroátomos, pode ser uma ligação covalente simples ou múltipla ou uma ligação de coordenação ou outra ligação doadora. Assim, um grupo alquila substituído com um grupo heterocicloalquila, heterocicloalquila substituído com arila, heteroarila, heteroarila substituído com alquila, alcoxi, ariloxi, dihidrocarbílborila, dihidrocarbílfosfino, dihidrocarbílamino, trihidrocarbílsilila, hidrocarbíltio, ou hidrocarbílselênio está incluído no escopo do termo heteroalquila. Exemplos de grupos heteroalquila adequados incluem grupos cianometila, benzoilmetila, (2-piridil)metila e trifluorometila.

[0057] Conforme aqui utilizado, o termo "aromático" refere-se a um sistema de anel poliatômico, cíclico, conjugado contendo $(4\delta+2)\pi$ -elétrons, onde δ é um número inteiro maior ou igual a 1. O termo "fundido" conforme aqui utilizado com respeito a um sistema de anel contendo dois ou mais anéis poliatômicos, cíclicos significa que com respeito a pelo menos dois anéis do mesmo, pelo menos um par de átomos adjacentes está incluído em ambos os anéis. O termo "arila" refere-se a um substituinte aromático monovalente que pode ser um anel aromático simples ou anéis aromáticos múltiplos que são fundidos, ligados covalentemente, ou ligados a um grupo comum, tal como porção de metileno ou etileno. Exemplos de anel(éis) aromático(s) incluem fenila, naftila, antracenila, e bifenila, entre outros.

[0058] "Arila substituído" refere-se a um grupo arila no

qual um ou mais átomos de hidrogênio ligados a qualquer carbono é substituído com um ou mais grupos funcionais, tal como alquila, alquila substituído, cicloalquila, cicloalquila substituído, heterocicloalquila, heterocicloalquila substituído, halogênio, alquilhalos, (ex: CF_3), hidroxí, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro, e hidrocarbonetos cíclicos tanto saturados como insaturados, que são fundidos no(s) anel(éis) aromáticos, ligados covalentemente ou ligados a um grupo comum tal como porção de metileno ou etileno. O grupo de ligação comum pode também ser um carbonila como em benzofenona ou oxigênio como em difeniléter ou nitrogênio em difenilamina.

[0059] O termo "índice de incorporação de comonômero" refere-se ao comonômero percentual incorporado a um copolímero preparado sob condições representativas de polimerização de etileno/comonômero através do catalisador sob consideração na ausência dos outros catalisadores de polimerização, idealmente sob condições de polimerização em solução contínua e em estado constante, num diluente de hidrocarboneto a 100°C , 4,5 MPa de pressão de etileno (pressão de reator), superior a 92 (mais preferivelmente superior a 95) por cento de conversão de etileno, e superior a 0,01% de conversão de comonômero. A seleção de complexos metálicos ou de composições de catalisador tendo a maior diferença em índices de incorporação de comonômero resulta em copolímeros de dois ou mais monômeros tendo a maior diferença em propriedades de bloco ou segmento, tal como densidade.

[0060] Em certas circunstâncias, o índice de incorporação de comonômero pode ser determinado diretamente, por exemplo, mediante o uso de técnicas espectroscópicas NMR. Com

frequência, porém, qualquer diferença na incorporação de comonômero deve ser determinada indiretamente. Para polímeros formados a partir de monômeros múltiplos, isso pode ser realizado através de diversas técnicas baseadas em reatividades de monômero.

[0061] Para copolímeros produzidos por um dado catalisador, as quantidades relativas de comonômero e monômero no copolímero e conseqüentemente a composição do copolímero são determinadas através de taxas relativas de reação de comonômero e monômero. Matematicamente, a razão molar de comonômero para monômero é dada por:

$$\frac{F_2}{F_1} = \left(\frac{[\text{comonômero}]}{[\text{monômero}]} \right)_{\text{polímero}} = \frac{R_{p2}}{R_{p1}} \quad (1)$$

[0062] Aqui R_{p2} e R_{p1} são as taxas de polimerização de comonômero e monômero respectivamente e F_2 e F_1 são as frações molares de cada no copolímero. Porque $F_1 + F_2 = 1$ podemos rearranjar a equação em

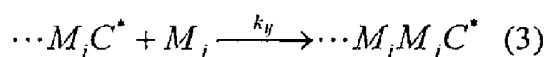
$$F_2 = \frac{R_{p2}}{R_{p1} + R_{p2}} \quad (2)$$

[0063] As taxas individuais de polimerização de comonômero e monômero são funções tipicamente complexas de temperatura, catalisador, e concentrações de monômero/comonômero. À medida que a concentração de comonômero nos meios de reação cai para zero, R_{p2} cai para zero, F_2 torna-se zero e o polímero consiste de monômero puro. No caso restritivo de não haver nenhum monômero no reator, R_{p1} torna-se zero e F_2 é um (contanto que o comonômero possa polimerizar sozinho).

[0064] Para a maioria dos catalisadores homogêneos, a relação de comonômero para monômero no reator determina

amplamente a composição polimérica conforme determinada de acordo com o Modelo de Copolimerização Terminal ou o Modelo de Penúltima Copolimerização.

[0065] Para copolímeros aleatórios nos quais a identidade do último monômero inserido impõe a taxa na qual os monômeros subseqüentes são inseridos, é empregado o modelo de copolimerização terminal. Nesse modelo, as reações de inserção do tipo



onde C^* representa o catalisador, M_i representa o monômero i , e K_{ij} é a constante de taxa tendo a equação de taxa

$$R_{p_{ij}} = k_{ij} [\cdots M_i C^*] [M_j] \quad (4)$$

$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (5)$$

[0066] A fração molar de comonômero ($i=2$) nos meios de reação é definida pela equação:

[0067] Uma equação simplificada para composição de comonômero pode ser derivada conforme descrito em George Odian, *Principles of Polymerization*, segunda edição, John Wiley and Sons, 1970, como segue:

$$F_2 = \frac{r_1(1-f_2)^2 + (1-f_2)f_2}{r_1(1-f_2)^2 + 2(1-f_2)f_2 + r_2f_2^2} \quad (6)$$

[0068] Desta equação, a fração molar de comonômero no polímero é dependente somente da fração molar de comonômero nos meios de reação e de duas relações de reatividade dependente de temperatura definida em termos das constantes de taxa de inserção como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (7)$$

[0069] Alternativamente, no modelo de penúltima copolimerização, as identidades dos dois últimos monômeros inseridos na cadeia polimérica crescente impõe a taxa de inserção de monômero subsequente. As reações de polimerização são da seguinte forma:



e as equações de taxa individual são:

$$R_{p_{ijk}} = k_{ijk} [\cdots M_i M_j = C^*] [M_k] \quad (9).$$

[0070] O teor de comonômero pode ser calculado (novamente conforme descrito em George Odian, Supra) como segue:

$$\frac{(1 - F_2)}{F_2} = \frac{1 + \frac{r'_1 X (r_1 X + 1)}{(r'_1 X + 1)}}{1 + \frac{r'_2 (r_2 + X)}{X (r'_2 + X)}} \quad (10)$$

onde X é definido como:

$$X = \frac{(1 - f_2)}{f_2} \quad (11)$$

e as relações de reatividade são definidas como:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{k_{111}}{k_{112}} & r'_1 &= \frac{k_{211}}{k_{212}} \\ r_2 &= \frac{k_{222}}{k_{221}} & r'_2 &= \frac{k_{122}}{k_{121}} \end{aligned} \quad (12)$$

[0071] Para este modelo também a composição de polímero é uma função somente de relações de reatividade dependentes de temperatura e de fração molar de comonômero no reator. O mesmo é também verdadeiro quando a inserção de comonômero ou monômero reversa puder ocorrer ou no caso de

interpolimerização de mais de dois monômeros.

[0072] As relações de reatividade para uso nos modelos anteriormente citados podem ser previstos utilizando-se técnicas teóricas bastante conhecidas ou empiricamente derivadas de dados reais de polimerização. Técnicas teóricas apropriadas são descritas, por exemplo, em B.G.Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, Terceira Edição, Prentice-Hall, 1999 e em Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State, *Chemical Engineering Science*, 1972, pp 1197-1203. Programas de software comercialmente disponíveis podem ser usados para auxiliar na derivação de relações de reatividade a partir de dados experimentalmente derivados. Um exemplo de tal software é o Aspen Plus da Aspen Technologies, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201 USA.

[0073] Com base nas considerações teóricas anteriormente citadas, a presente invenção pode ser alternativamente descrita como uma composição para uso na polimerização de dois ou mais monômeros polimerizáveis por adição, especialmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, para formar um copolímero segmentado de alto peso molecular (copolímero em multibloco), dito copolímero contendo dois ou mais, preferivelmente três ou mais segmentos ou blocos que diferem em uma ou mais propriedades físicas ou químicas conforme aqui descrito, a composição compreendendo a mistura ou o produto de reação resultante da combinação de:

- (A) um primeiro catalisador de polimerização de olefina;
- (B) um segundo catalisador de polimerização de olefina capaz de preparar polímeros com propriedades químicas ou físicas diferentes das do polímero preparado pelo catalisador (A) sob condições de polimerização equivalentes, e

(C) um agente de transporte de cadeia; e onde:

r_1 do um primeiro catalisador de polimerização de olefina (r_{1A}) e r_1 do um segundo catalisador de polimerização de olefina (r_{1B}), são selecionados de forma tal que a relação (r_{1A}/r_{1B}) sob condições de polimerização é igual ou menor que 0,5, preferivelmente igual ou menor que 0,25, mais preferivelmente igual ou menor que 0,125, e ainda mais preferivelmente igual ou menor que 0,08, o mais preferivelmente igual ou menor que 0,04.

[0074] Adicionalmente, é provido um processo, preferivelmente um processo em solução e o mais preferivelmente um processo em solução contínua para uso na polimerização de dois ou mais monômeros polimerizáveis por adição, especialmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, para formar um copolímero segmentado de alto peso molecular (copolímero em multibloco), dito copolímero contendo dois ou mais, preferivelmente três ou mais segmentos ou blocos diferindo em uma ou mais propriedades físicas, conforme aqui descrito, o processo compreendendo as etapas de combinar dois ou mais monômeros polimerizáveis por adição, especialmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável sob condições de polimerização com a composição compreendendo a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

(A) um primeiro catalisador de polimerização de olefina;

(B) um segundo catalisador de polimerização de olefina capaz de preparar polímeros com propriedades químicas ou físicas diferentes das do polímero preparado pelo catalisador (A) sob condições de polimerização equivalentes, e

(C) um agente de transporte de cadeia; e recuperar o produto

polimérico, onde:

r_1 do um primeiro catalisador de polimerização de olefina (r_{1A}) e r_1 do um segundo catalisador de polimerização de olefina (r_{1B}), são selecionados de forma tal que a relação (r_{1A}/r_{1B}) sob condições de polimerização é igual ou menor que 0,5, preferivelmente igual ou menor que 0,25, mais preferivelmente igual ou menor que 0,125, e ainda mais preferivelmente igual ou menor que 0,08, o mais preferivelmente igual ou menor que 0,04.

[0075] É ainda provida uma composição para uso na polimerização de dois ou mais monômeros polimerizáveis por adição (designado como monômero ou comonômero(s) respectivamente), especialmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável para formar um copolímero segmentado de alto peso molecular (copolímero em multibloco), dito copolímero contendo dois ou mais, preferivelmente três ou mais segmentos ou blocos diferindo em uma ou mais propriedades físicas ou químicas conforme aqui descrito, a composição compreendendo a mistura de produto de reação resultante da combinação de:

- (A) um primeiro catalisador de polimerização de olefina;
- (B) um segundo catalisador de polimerização de olefina capaz de preparar polímeros com propriedades químicas ou físicas diferentes das do polímero preparado pelo catalisador (A) sob condições de polimerização equivalentes, e
- (C) um agente de transporte de cadeia; onde:

o teor de comonômero em moles por cento do copolímero resultante do primeiro catalisador de polimerização de olefina (F_1), e o teor de comonômero em moles por cento do copolímero resultante do segundo catalisador de polimerização

de olefina (F_2), são selecionados de forma tal que a relação (F_1/F_2) sob as condições de polimerização é de 2 ou mais, preferivelmente 4 ou mais, mais preferivelmente 10 ou mais, ainda mais preferivelmente 15 ou mais, e o mais preferivelmente 20 ou mais.

[0076] Adicionalmente, é provido um processo, preferivelmente um processo em solução, mais preferivelmente um processo em solução contínua, para uso na polimerização de dois ou mais monômeros polimerizáveis por adição (designado como monômero ou comonômero(s) respectivamente, especialmente etileno e pelo menos um comonômero copolimerizável, para formar um copolímero segmentado de alto peso molecular (copolímero em multibloco), dito copolímero contendo dois ou mais, preferivelmente três ou mais segmentos ou blocos diferindo em uma ou mais propriedades químicas ou físicas, conforme aqui descrito, o processo compreendendo as etapas de combinar sob condições de polimerização:

- (A) um primeiro catalisador de polimerização de olefina;
- (B) um segundo catalisador de polimerização de olefina capaz de preparar polímeros com propriedades químicas ou físicas diferentes das do polímero preparado pelo catalisador (A) sob condições de polimerização equivalentes, e
- (C) um agente de transporte de cadeia; onde:

o teor de comonômero em moles por cento do copolímero resultante do primeiro catalisador de polimerização de olefina (F_1), e o teor de comonômero em moles por cento do copolímero resultante do segundo catalisador de polimerização de olefina (F_2), são selecionados de forma tal que a relação (F_1/F_2) sob condições de polimerização é de 2 ou mais, preferivelmente 4 ou mais, mais preferivelmente 10 ou mais,

ainda mais preferivelmente 15 ou mais, e o mais preferivelmente 20 ou mais, e recuperar o produto polimérico.

MONÔMEROS

[0077] Monômeros adequados para uso na preparação dos polímeros da presente invenção incluem etileno e um ou mais monômeros polimerizáveis por adição, que não etileno. Exemplos de comonômeros adequados incluem α -olefinas de cadeia linear ou ramificada tendo de 3 a 30, preferivelmente de 3 a 20 átomos de carbono, tal como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno e 1-eicoseno; cicloolefinas de 3 a 30, preferivelmente de 3 a 20 átomos de carbono, tal como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno, e 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di- e poliolefinas, tal como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilideno norborneno, vinil norborneno, diciclopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etilideno-8-metil-1,7-nonadieno, e 5,9-dimetil-1,4,8-decatrino; compostos vinílicos aromáticos tais como mono ou polialquilestirenos (inclusive estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, o,p-dimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno e p-etilestireno) e derivados contendo grupos funcionais, tais como metoxiestireno, etoxiestireno, ácido vinilbenzóico, vinilbenzoato de metila, acetato de vinilbenzila, hidroxiestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno,

divinilbenzeno, 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno, α -metilestireno, cloreto de vinila, 1,2-difluoroetileno, 1,2-dicloroetileno, tetrafluoroetileno, e 3,3-trifluoro-1-propeno.

AGENTES DE TRANSPORTE DE CADEIA

[0078] O termo "agente de transporte" refere-se a um composto ou mistura de compostos empregados na composição da presente invenção que é capaz de causar troca de polimerila entre pelo menos dois locais de catalisador dos catalisadores incluídos na composição sob as condições da polimerização. Ou seja, a transferência de um fragmento de polímero ocorre tanto para como de um ou mais locais ativos de catalisador. Ao contrário de um agente de transporte, um "agente de transferência de cadeia" causa o término do crescimento de cadeia polimérica e equivale a uma transferência única de polímero crescente do catalisador para o agente de transferência. Preferivelmente, o agente de transporte tem uma relação de atividade R_{A-B}/R_{B-A} de 0,01 e 100, mais preferivelmente de 0,1 a 10, o mais preferivelmente de 0,5 a 2,0 e o mais altamente preferivelmente de 0,8 a 1,2, onde R_{A-B} é a taxa de transferência de polimerila do local ativo de catalisador A para o local ativo do catalisador B, através do agente de transporte, e R_{B-A} é a taxa de transferência reversa de polimerila, ou seja, a taxa de troca que se inicia no local ativo do catalisador B para o local ativo do catalisador A através do agente de transporte. Desejavelmente, o intermediário formado entre o agente de transporte e a cadeia de polimerila é suficientemente estável a ponto de a terminação de cadeia ser relativamente rara. Desejavelmente, menos de 90 por cento, preferivelmente menos

de 75 por cento, mais preferivelmente menos de 50 por cento e o mais preferivelmente menos de 10 por cento de produtos de transporte de polimerila apresentam terminação antes de atingir 3 segmentos ou blocos de polímero distinguíveis. De forma ideal, a taxa de transporte de cadeia (definida pelo tempo necessário para transferir uma cadeia polimérica de um local catalítico para o agente de transporte de cadeia e então de volta ao local catalítico) é equivalente a ou mais rápida do que a taxa de terminação de polímero, até 10 ou até mesmo 100 vezes mais rápida do que a taxa de terminação de polímero. Isso permite a formação de bloco polimérico na mesma escala de tempo como propagação de polímero.

[0079] Ao selecionar combinações diferentes de catalisadores com diferentes taxas de incorporação de comonômero, bem como reatividades diferentes, e emparelhando diversos agentes de transporte ou misturas de agentes com essas combinações de catalisador, pode-se preparar produtos poliméricos tendo segmentos de diferentes densidades e concentrações de comonômero, extensões de bloco diferentes, e diferentes números de tais segmentos ou blocos em cada copolímero. Por exemplo, se a atividade do agente de transporte for baixa em relação à taxa de propagação de cadeia polimérica catalítica de um ou mais catalisadores, podem ser obtidos copolímeros em multibloco com extensão de bloco mais longa e misturas poliméricas. Ao contrário, se o transporte for muito rápido em relação à propagação de cadeia polimérica, obtém-se um copolímero com uma estrutura de cadeia mais aleatória e extensões de bloco mais curtas. Um agente de transporte extremamente rápido pode produzir um copolímero em multibloco com propriedades de copolímero

substancialmente aleatório. Através da seleção apropriada tanto da mistura de catalisador como do agente de transporte, pode-se obter copolímeros em bloco relativamente puros, copolímeros contendo segmentos ou blocos poliméricos relativamente grandes, e/ou misturas dos anteriormente citados com diversos homopolímeros e/ou copolímeros de etileno.

[0080] Uma composição adequada compreendendo Catalisador A, Catalisador B e um agente de transporte de cadeia pode ser selecionada para a presente invenção através do seguinte procedimento de etapas múltiplas especialmente adaptado para diferenciação de bloco baseada em incorporação de comonômero:

I. Um ou mais monômeros polimerizáveis por adição, preferivelmente olefínicos são polimerizados utilizando uma mistura compreendendo um catalisador potencial e um agente de transporte de cadeia potencial. Esse teste de polimerização é desejavelmente conduzido utilizando um reator de batelada ou semi-batelada (ou seja, sem reabastecimento de catalisador ou agente de transporte), preferivelmente com concentrações de monômero relativamente constantes, operando sob condições de polimerização em solução, tipicamente utilizando uma razão molar de catalisador para agente de transporte de cadeia de 1:5 a 1:500. Após formar uma quantidade adequada de polímero, a reação é concluída mediante adição de um veneno de catalisador e medidas as propriedades do polímero (M_w , M_n e M_w/M_n ou PDI).

II. A polimerização anteriormente citada e o teste de polímero são repetidos durante diversos tempos de reação diferentes, provendo uma série de polímeros com uma faixa de rendimentos e valores de PDI.

III. Pares de catalisador/agente de transporte demonstrando transferência de polímero significativa para e do agente de transporte são caracterizados por uma série de polímero onde o PDI mínimo é inferior a 2,0, mais preferivelmente inferior a 1,5, e o mais preferivelmente inferior a 1,3. Além disso, se estiver ocorrendo transporte de cadeia, o Mn do polímero aumentará, preferivelmente de forma quase linear, à medida que a conversão aumenta. Os pares mais preferidos de catalisador/agente de transporte são os que proporcionam Mn de polímero como função de conversão (ou rendimento de polímero) ajustando-se a uma linha com precisão estatística (R^2) superior a 0,95, preferivelmente superior a 0,99.

[0081] As Etapas I-III são então conduzidas para um ou mais emparelhamentos adicionais de catalisadores potenciais e/ou agentes de transporte putativos.

[0082] Uma composição apropriada compreendendo Catalisador A, Catalisador B e um ou mais agentes de transporte de cadeia, de acordo com a invenção, é então selecionada de forma tal que cada um dos dois catalisadores sofra transporte de cadeia com um ou mais agentes de transporte de cadeia, e o Catalisador A tenha um índice de incorporação de comonômero mais alto (ou que de outra forma seja capaz de seletivamente formar polímero) em comparação com o Catalisador B sob as condições de reação selecionadas. O mais preferivelmente, pelo menos um dos agentes de transporte de cadeia é submetido à transferência de polímero nos sentidos progressivo ou inverso (conforme identificado no teste anterior) tanto com Catalisador A como com Catalisador B. Além disso, é preferível que o agente de transporte de cadeia não reduza a atividade catalítica (medida em peso de polímero produzido

por peso de catalisador por tempo unitário) de um ou outro catalisador (em comparação com atividade sem agente de transporte) em mais de 60 por cento, mais preferivelmente tal atividade catalítica não deve ser reduzida em mais de 20 por cento, e o mais preferivelmente a atividade catalítica de pelo menos um dos catalisadores é aumentada em comparação com a atividade catalítica na ausência de agente de transporte.

[0083] Alternativamente, é também possível detectar pares de catalisador/agente de transporte desejáveis realizando uma série de polimerizações sob condições padrão de reação em batelada e medindo-se os pesos moleculares médios numéricos resultantes, PDI e o rendimento de polímero ou taxa de produção. Agentes de transporte adequados são caracterizados por reduzir o M_n resultante sem ampliação significativa do PDI ou perda de atividade (redução do rendimento ou taxa).

[0084] Os testes anteriormente citados são imediatamente adaptados às técnicas rápidas de identificação de produtividade utilizando reatores automatizados e sondas analíticas e à formação de blocos poliméricos com propriedades distinguíveis diferentes. Por exemplo, diversos candidatos a agente de transporte potencial podem ser pré-identificados ou sintetizados in situ mediante a combinação de diversos compostos organometálicos com diversas fontes de prótons e o composto ou produto de reação adicionado a uma reação de polimerização que emprega uma composição de catalisador de polimerização de olefina. Diversas polimerizações são conduzidas a várias razões molares de agente de transporte para catalisador. Como requisito mínimo, agentes de transporte adequados são os que produzem um PDI mínimo inferior a 2,0 em testes de rendimento variáveis

conforme descrito acima, e que não interfira de forma significativamente desfavorável com a atividade catalítica, mas que preferivelmente melhore a atividade catalítica, conforme acima descrito.

[0085] Independentemente do método para identificar, *a priori*, um agente de transporte, o termo pretende se referir a um composto que seja capaz de preparar os copolímeros em multibloco presentemente identificados ou proveitosamente empregados sob as condições de polimerização aqui descritas. Desejavelmente, os copolímeros em multibloco com número médio de blocos ou segmentos por cadeia média (conforme definido como número médio de blocos de composição diferente dividido pelo M_n do polímero) maior que 3,0, mais preferivelmente maior que 3,5, ainda mais preferivelmente maior que 4,0, e inferior a 25, preferivelmente inferior a 15, mais preferivelmente inferior a 10,0, o mais preferivelmente inferior a 8,0 são formados de acordo com a invenção.

[0086] Agentes de transporte adequados para uso na presente invenção incluem compostos ou complexos com metal do Grupo 1, 2, 12 ou 13 contendo pelo menos um grupo hidrocarbila C_{1-20} , preferivelmente compostos de alumínio, gálio ou zinco substituídos com hidrocarbila contendo de 1 a 12 átomos de carbono em cada grupo hidrocarbila, e produtos de reação dos mesmos, com uma fonte de prótons. Grupos hidrocarbila preferidos são grupos alquila, preferivelmente grupos alquila C_{2-8} lineares ou ramificados. Os agentes de transporte mais preferidos para uso na presente invenção são compostos de trialquil alumínio e dialquil zinco, especialmente trietilalumínio, tri(*i*-propil)alumínio, tri(*i*-butil)alumínio, tri(*n*-hexil)alumínio, tri(*n*-octil)alumínio,

trietilgálio, ou dietilzinco. Agentes de transporte apropriados adicionais incluem o produto de reação ou mistura formada através da combinação do composto organometálico anteriormente citado, preferivelmente um composto de trialquil(C_{1-8})alumínio ou dialquil(C_{1-8})zinco, especialmente trietilalumínio, tri(i-propil)alumínio, tri(i-butil)alumínio, tri(n-hexil)alumínio, tri(n-octil)alumínio, ou dietilzinco, com menos do que uma quantidade estequiométrica (em relação ao número de grupos hidrocarbila) de uma amina secundária ou de um composto hidroxila, especialmente bis(trimetilsilil)amina, t-butil(dimetil)siloxano, 2-hidroximetilpiridina, di(n-pentil)amina, 2,6-di(t-butil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamina), ou 2,6-difenilfenol. Desejavelmente, reagente de amina ou hidroxila suficiente é utilizado de maneira a permanecer um grupo hidrocarbila por átomo metálico. Os produtos de reação primários das combinações anteriormente citadas mais desejadas para uso na presente invenção como agentes de transporte são n-octilalumínio di(bis(trimetilsilil)amida, i-propilalumínio bis(dimetil(t-butil)silóxido, e n-octilalumínio di(piridinil-2-metóxido), i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilalumínio di(piridino-2-metóxido), i-butilalumínio bis(di(n-pentil)amida), n-octilalumínio bis(2,6-di-t-butilfenóxido), n-octilalumínio di(etil(1-naftil)amida), etilalumínio bis(t-butildimetilsilóxido), etilalumínio di(bis(trimetilsilil)amida), etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida), n-octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida), n-octilalumínio

bis(dimetil(t-butil)silóxido, etilzinco(2,6-difenilfenóxido), e etilzinco(t-butóxido).

[0087] Será apreciado pelo habilitado na técnica que um agente de transporte adequado para um catalisador ou combinação de catalisador poderá não ser necessariamente tão bom ou nem mesmo satisfatório para uso com um catalisador ou combinação de catalisador diferente. Alguns agentes de transporte potenciais podem influenciar desfavoravelmente o desempenho de um ou mais catalisadores, podendo ser indesejáveis para uso também por este motivo. Conseqüentemente, a atividade do agente de transporte de cadeia é desejavelmente balanceada com a atividade catalítica dos catalisadores para obter as propriedades de polímero desejadas. Em algumas concretizações da invenção, melhores resultados podem ser obtidos mediante o uso de agentes de transporte com uma atividade de transporte de cadeia (conforme medida através de uma taxa de transferência de cadeia) inferior à taxa máxima possível.

[0088] Geralmente, porém, os agentes de transporte preferidos possuem as mais altas taxas de transferência de polímero, bem como as mais altas eficiências de transferência (incidências reduzidas de terminação de cadeia). Esses agentes de transporte podem ser usados em concentrações reduzidas e ainda assim atingirem o grau desejado de transporte. Além disso, tais agentes de transporte resultam na produção das extensões mais curtas possíveis de bloco polimérico. Desejavelmente, os agentes de transporte de cadeia com um local de troca único são empregados pelo fato de que o peso molecular eficaz do polímero no reator ser reduzido, reduzindo assim a viscosidade da mistura de reação

e conseqüentemente reduzindo os custos operacionais.

CATALISADORES

[0089] Catalisadores apropriados para uso na presente invenção incluem qualquer composto ou combinação de compostos que sejam adaptados para preparar polímeros da composição ou tipo desejado. Tanto os catalisadores homogêneos como os heterogêneos podem ser empregados. Exemplos de catalisadores heterogêneos incluem as bastante conhecidas composições Ziegler-Natta, especialmente os haletos com metal do Grupo 4 suportados sobre haletos com metal do Grupo 2 ou haletos e alcóxidos mistos e os bem conhecidos catalisadores baseados em cromo ou vanádio. Preferivelmente, porém, para facilitar o uso e para a produção de segmentos poliméricos em solução com peso molecular estreito, os catalisadores para uso nesta invenção são catalisadores homogêneos compreendendo um composto organometálico ou complexo metálico relativamente puro, especialmente compostos ou complexos baseados em metais selecionados dos grupos 3-10, ou a série de lantanídeos da Tabela Periódica de Elementos. É preferido que qualquer catalisador aqui empregado não afete de forma significativamente desfavorável o desempenho de outro catalisador sob as condições da presente polimerização. Desejavelmente, nenhum catalisador deverá ter a atividade reduzida em mais de 25 por cento, mais preferivelmente em mais de 10 por cento sob as condições da presente polimerização.

[0090] Complexos metálicos para uso nesta invenção tendo alto índice de incorporação de comonômero (Catalisador A) incluem complexos de metais de transição selecionados dos Grupos 3 a 15 da Tabela Periódica de Elementos contendo um ou

mais ligantes π -ligados deslocalizados ou ligantes em base de Lewis polivalentes.

[0091] Exemplos incluem metalloceno, semi-metallocenos, geometria forçada e piridilamina polivalente, ou outros complexos em base poliquelante. Os complexos são geralmente ilustrados pela fórmula: $MK_kX_xZ_z$ ou dímero dos mesmos, onde M é um metal selecionado dos Grupos 3-15, preferivelmente 3-10, mais preferivelmente 4-8 e o mais preferivelmente Grupo 4 da Tabela Periódica de Elementos;

K independentemente em cada ocorrência é um grupo contendo π -elétrons deslocalizados ou um ou mais pares de elétrons através dos quais K é ligado a M, dito grupo K contendo até 50 átomos não contando os átomos de hidrogênio, opcionalmente dois ou mais grupos K podem ser unidos formando uma estrutura em ponte, e ainda opcionalmente um ou mais grupos K podem ser ligados a Z, a X ou tanto a Z como a X;

X independentemente em cada ocorrência é uma porção aniônica monovalente tendo até 40 átomos de hidrogênio, opcionalmente um ou mais grupos X podem ser ligados, formando assim um grupo aniônico divalente ou polivalente, e, ainda opcionalmente, um ou mais grupos X e um ou mais grupos Z podem ser ligados formando assim uma porção que é tanto ligada covalentemente a M como coordenada ao mesmo;

Z independentemente em cada ocorrência é um ligante doador neutro em base de Lewis com até 50 átomos não de hidrogênio contendo pelo menos uma par de elétron não compartilhado através do qual Z é coordenado a M;

k é um número inteiro de 0 a 3;

x é um número inteiro de 1 a 4;

z é um número inteiro de 0 a 3; e

a soma, $k+x$, é igual ao estado de oxidação formal de M.

[0092] Complexos metálicos adequados incluem os que contém de 1 a 3 grupos ligantes neutros ou aniônicos π -ligados, que podem ser grupos ligantes aniônicos π -ligados deslocalizados cíclicos ou não-cíclicos. Exemplos de tais grupos π -ligados são grupos dieno e dienila, grupos alila, grupos boratabenzeno, fosfol e grupos areno conjugados ou não-conjugados, cíclicos ou não-cíclicos. O termo " π -ligado" significa que o grupo ligante é ligado ao metal de transição por um compartilhamento de elétrons de uma π -ligação parcialmente deslocalizada.

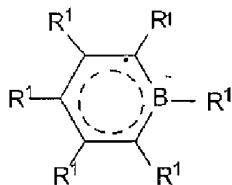
[0093] Cada átomo no grupo π -ligado deslocalizado pode ser independentemente substituído com um radical selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, halohidrocarbila, heteroátomos substituídos com hidrocarbila, onde o heteroátomo é selecionado do Grupo 14-16 da Tabela Periódica de Elementos, e tais radicais de heteroátomo substituídos com hidrocarbila também substituídos com uma porção contendo heteroátomo do Grupo 15 ou 16. Além disso, dois ou mais desses radicais podem em conjunto formar um sistema de anel fundido, incluindo sistemas de anel fundido parcial ou totalmente hidrogenados, ou podem formar um metalociclo com o metal. Incluído no termo "hidrocarbila" estão os radicais alquila C_{1-20} lineares, ramificados e cíclicos, radicais aromáticos C_{6-20} , radicais aromáticos substituídos com alquila C_{7-20} , e radicais alquila substituídos com arila C_{7-20} . Radicais heteroátomo substituídos com hidrocarbila adequados incluem radicais mono, di e tri-substituídos de boro, silício, germânio, fósforo ou oxigênio, onde cada um dos grupos hidrocarbila

contém de 1 a 20 átomos de carbono. Exemplos incluem N,N-dimetilamino, pirrolidinila, trimetilsilila, t-butildimetilsilila, metildi(t-butil)silila, trifenilgermila, e grupos trimetilgermila. Exemplos de porções contendo heteroátomo do Grupo 15 ou 16 incluem porções amino, fosfino, alcoxi, ou alquiltio ou derivados divalentes das mesmas, por exemplo, grupos amida, fosfeto, alquilenooxi, ou alquilenotio ligados a metal de transição ou metal de lantanídeos e ligados ao grupo hidrocarbila, grupo π -ligado ou heteroátomo substituído com hidrocarbila.

[0094] Exemplos de grupos aniônicos π -ligados deslocalizados incluem grupos ciclopentadienila, indenila, fluorenila, tetrahidroindenila, tetrahidrofluorenila, octahidrofluorenila, pentadienila, ciclohexadienila, dihidroantracenila, hexahidroantracenila, decahidroantracenila, fosfol, e grupos boratabenzila, bem como derivados dos mesmos inerteemente substituídos, especialmente derivados dos mesmos substituídos com hidrocarbila C₁₋₁₀ ou substituídos com tris(hidrocarbila C₁₋₁₀)silila. Grupos π -ligados aniônicos deslocalizados são ciclopentadienila, pentametilciclopentadienila, tetrametilciclopentadienila, tetrametilsililciclopentadienila, indenila, 2,3-dimetilindenila, fluorenila, 2-metilindenila, 2-metil-4-fenilindenila, tetrahidrofluorenila, octahidrofluorenila, 1-indacenila, 3-pirrolidinoinden-1-ila, 3,4-(ciclopenta(1)fenantren-1-ila, e tetrahidroindenila.

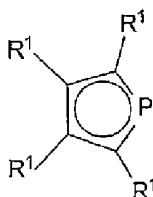
[0095] Os ligantes de boratabenzenila são ligantes aniônicos que são análogos a benzeno contendo boro. São conhecidos no estado da técnica tendo sido descritos por

G.Herberich, et al., em *Organometallics*, 14,1,471-480 (1995).
Ligantes de boratabenzenila correspondem à fórmula:



onde R^1 é um substituinte inerte, preferivelmente selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, halo ou germila, dito R^1 tendo até 20 átomos não contendo hidrogênio, e opcionalmente dois grupos R^1 adjacentes podem ser unidos. Em complexos envolvendo derivados divalentes de tais grupos π -ligados deslocalizados, um átomo dos mesmos é ligado por meio de uma ligação covalente ou um grupo divalente covalentemente ligado a outro átomo do complexo, formando assim um sistema em ponte.

[0096] Fosfóis são ligantes aniônicos que são análogos a um grupo ciclopentadienila contendo fósforo. São conhecidos no estado da técnica tendo sido descritos por WO 98/50392 e em outros documentos. Ligantes de fosfol preferidos correspondem à fórmula:



onde R^1 é conforme previamente definido.

[0097] Complexos de metal de transição preferidos para uso na presente invenção correspondem à fórmula: $MK_kX_xZ_z$ ou um dímero dos mesmos, onde:

M é um metal do Grupo 4;

K é um grupo contendo π -elétrons deslocalizados através dos

quais K é ligado a M, dito grupo K contendo até 50 átomos não contando os átomos de hidrogênio, opcionalmente dois grupos K podem ser unidos formando uma estrutura em ponte, e ainda opcionalmente um K pode ser ligado a X ou Z;

X em cada ocorrência é uma porção aniônica monovalente, tendo até 40 átomos não de hidrogênio, opcionalmente um ou mais grupos X e um ou mais grupos K são ligados para formar um metalociclo e ainda opcionalmente um ou mais grupos X e um ou mais grupos Z são ligados, formando assim uma porção que é tanto covalentemente ligada a M como coordenada ao mesmo;

Z independentemente em cada ocorrência é um ligante doador neutro em base de Lewis com até 50 átomos não de hidrogênio contendo pelo menos uma par de elétron não compartilhado através do qual Z é coordenado a M;

k é um número inteiro de 0 a 3;

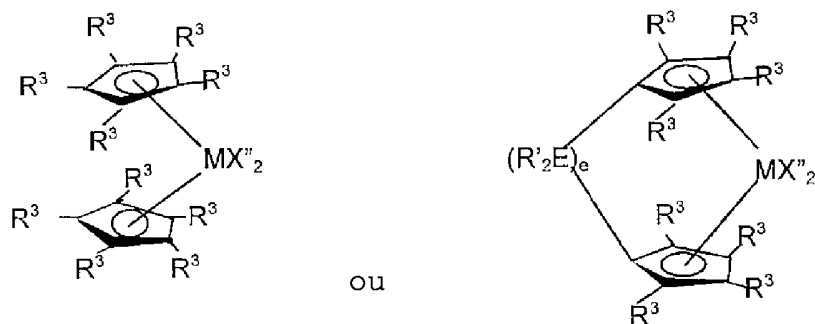
x é um número inteiro de 1 a 4;

z é um número inteiro de 0 a 3; e

a soma, $k+x$, é igual ao estado de oxidação formal de M.

[0098] Complexos preferidos incluem os que contém um ou dois grupos K. Os últimos complexos incluem os que contém um grupo de ligação em ponte unindo os dois grupos K. Grupos de ligação em ponte preferidos são os que correspondem à fórmula $(ER'_2)_e$ onde E é silício, germânio, estanho, ou carbono, R' independentemente em cada ocorrência, é hidrogênio ou um grupo selecionado de silila, hidrocarbila, hidrocarbiloxi e suas combinações, dito R' tendo até 30 átomos de carbono ou silício, e sendo de 1 a 8. Preferivelmente, R' independentemente em cada ocorrência, é metila, etila, propila, benzila, ter-butila, fenila, metoxi, etoxi ou fenoxi.

[0099] Exemplos dos complexos contendo dois grupos K são os compostos que correspondem à fórmula:



onde:

[0100] M é titânio, zircônio ou háfnio, preferivelmente zircônio ou háfnio, no estado de oxidação formal +2 ou +4;

[0101] R^3 em cada ocorrência independentemente é selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halo e suas combinações, ddo R^3 tendo até 20 átomos de não de hidrogênio, ou grupos R^3 adjacentes em conjunto formam um derivado divalente (ou seja, um grupo hidrocarbadiila, siladiila ou germadiila) formando assim um sistema de anel fundido, e

[0102] X'' independentemente em cada ocorrência é um grupo ligante aniônico de até 40 átomos não de hidrogênio, ou dois grupos X'' em conjunto formam um grupo ligante aniônico divalente de até 40 átomos não de hidrogênio ou em conjunto são um dieno conjugado tendo de 4 a 30 átomos não de hidrogênio ligados por meio de π -elétrons deslocalizados a M, por meio do que M fica no estado de oxidação formal +2, e

[0103] R' , E e e são conforme anteriormente definido.

[0104] Ligantes ligados em ponte representativos contendo dois grupos π -ligados são: dimetilbis(ciclopentadienil)silano,

dimetilbis(tetrametilciclopentadienil)silano, dimetilbis(2-etilciclopentadien-1-il)silano, dimetilbis(2-*t*-butilciclopentadien-1-il)silano, 2,2-bis(tetrametilciclopentadienil)propano, dimetilbis(inden-1-il)silano, dimetilbis(tetrahidroinden-1-il)silano, dimetilbis(fluoren-1-il)silano, dimetilbis(tetrahidrofluoren-1-il)silano, dimetilbis(2-metil-4-fenilinden-1-il)silano, dimetilbis(2-metilinden-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil(fluoren-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(octahidrofluoren-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(tetrahidrofluoren-1-il)silano, (1,1,2,2-tetrametil)-1,2-bis(ciclopentadienil)disilano, (1,2-bis(ciclopentadienil)etano, e dimetil(ciclopentadienil)-1-(fluoren-1-il)metano.

[0105] Grupos X" preferidos são selecionados de grupos hidreto, hidrocarbila, silila, germila, halohidrocarbila, halosilila, sililhidrocarbila e aminohidrocarbila ou dois grupos X" em conjunto formam um derivado divalente de um dieno conjugado e além disso em conjunto formam um dieno conjugado neutro π -ligado. Os grupos X" mais preferidos são os grupos hidrocarbila C₁₋₂₀.

[0106] Exemplos de complexos metálicos da fórmula anteriormente citada adequados para uso na presente invenção incluem:

dimetil bis(ciclopentadienil)zircônio,
 dibenzil bis(ciclopentadienil)zircônio,
 metil benzil bis(ciclopentadienil)zircônio,
 metil fenil bis(ciclopentadienil)zircônio,
 difenil bis(ciclopentadienil)zircônio,
 alil bis(ciclopentadienil)titânio,

dimetildimetilsililbis(indenil)zircônio,
 dimetildimetilbis(2-metilindenil)zircônio,
 dimetildimetilbis(2-metil-4-fenilindenil)zircônio,
 1,4-difenil-1,3-butadieno dimetilsililbis(2-
 metilindenil)zircônio,
 1,4-difenil-1,3-butadieno dimetilsililbis(2-metil-4-
 fenilindenil)zircônio (II),
 dicloreto de dimetilsililbis(4,5,6,7-tetrahidroinden-1-
 il)zircônio,
 dimetildimetilsililbis(4,5,6,7-tetrahidroinden-1-il)zircônio,
 1,4-difenil-1,3-butadieno
 dimetilsililbis(tetrahidroindenil)zircônio (II),
 dimetildimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)
 zircônio,
 dimetildimetilsililbis(fluorenil)zircônio,
 bis(trimetilsilil)dimetilsililbis(tetrahidrofluorenil)
 zircônio,
 dicloreto de etilenobis(indenil)zircônio,
 dimetiletilenobis(indenil)zircônio,
 dicloreto de etilenobis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)zircônio,
 dimetiletilenobis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)zircônio,
 dibenzil(isopropilideno)(ciclopentadienil(fluorenil)
 zircônio, e
 dimetildimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(fluoreni)zirc
 ônio.

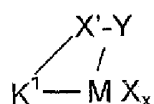
[0107] Um outra classe de complexos metálicos utilizada na presente invenção corresponde à fórmula precedente:

[0108] $MK_kX_xZ_z$ ou dímero dos mesmos, onde M, K, X, x e z são conforme previamente definido, e Z é um substituinte de até 50 átomos não de hidrogênio que em conjunto com K forma

um metalociclo com M.

[0109] Substituintes Z preferidos incluem grupos contendo até 30 átomos não de hidrogênio compreendendo pelo menos um átomo que é oxigênio, enxofre, boro ou um membro do Grupo 14 da Tabela Periódica de Elementos diretamente ligado a K, e um átomo diferente, selecionado do grupo consistindo de nitrogênio, fósforo, oxigênio ou enxofre que é covalentemente ligado a M.

[0110] Mais especificamente, essa classe de complexos com metal do Grupo 4 utilizada de acordo com a presente invenção inclui "catalisadores de geometria forçada" correspondendo à fórmula:



onde:

M é titânio ou zircônio, preferivelmente titânio no estado de oxidação formal +2, +3 ou +4;

K¹ é um grupo ligante π -ligado deslocalizado opcionalmente substituído com de 1 a 5 grupos R²,

R² em cada ocorrência independentemente é selecionado do grupo consistindo de hidrogênio, hidrocarbila, silila, germila, ciano, halo e suas combinações, dito R² tendo até 20 átomos não de hidrogênio, ou grupos R² adjacentes em conjunto formam um derivado divalente (ou seja, um grupo hidrocarbadiila, siladiila ou germadiila) formando assim um sistema de anel fundido;

cada X é um grupo halo, hidrocarbila, hidrocarbiloxi ou silila, dito grupo tendo até 20 átomos não de hidrogênio, ou dois grupos X em conjunto formam um dieno conjugado C₅₋₃₀ neutro ou um derivado divalente do mesmo;

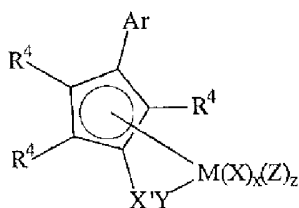
x é 1 ou 2;

Y é $-O$, $-S-$, $-NR'$, $-PR'-$; e

X' é SiR'_2 , CR'_2 , $SiR'_2SiR'_2$, $CR'_2CR'_2$, $CR'=CR'$, $CR'_2SiR'_2$, ou GeR'_2 , onde

R' independentemente em cada ocorrência é hidrogênio ou um grupo selecionado de silila, hidrocarbila, hidrocarbiloxi, e suas combinações, dito R' tendo até 30 átomos de carbono ou silício.

[0111] Exemplos específicos dos complexos metálicos de geometria forçada anteriormente citados incluem compostos correspondendo à fórmula:



onde

Ar é um grupo arila de 6 a 30 átomos não contando hidrogênio;
 R^4 independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, Ar ou um grupo que não Ar selecionado de hidrocarbila, trihidrocarbilsilila, trihidrocarbilvermila, haleto, hidrocarbiloxi, trihidrocarbilsiloxi, bis(trihidrocarbilsilil)amino, di(hidrocarbilar)amino, hidrocarbadiilamino, hidrocarbilarimino, di(hidrocarbilar)fosfino, hidrocarbadiilfosfino, hidrocarbilsulfido, hidrocarbilar substituído com halo, hidrocarbilar substituído com hidrocarbiloxi, hidrocarbilar substituído com trihidrocarbilsilila, hidrocarbilar substituído com trihidrocarbilsiloxi, hidrocarbilar substituído com bis(trihidrocarbilsilil)amino, hidrocarbilar substituído com di(hidrocarbilar)amino, hidrocarbilar

substituído com hidrocarbilenamino, hidrocarbila substituído com di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbila substituído com hidrocarbilenofosfino, ou hidrocarbila substituído com hidrocarbilsulfido, ditos grupos R tendo até 40 átomos não contando os átomos de hidrogênio, e opcionalmente dois grupos R^4 adjacentes podem ser unidos formando um grupo de anel fundido policíclico;

M é titânio;

X' é SiR^6_2 , CR^6_2 , $SiR^6_2SiR^6_2$, $CR^6_2CR^6_2$, $CR^6=CR^6$, $CR^6_2SiR^6_2$, BR^6 , BR^6L , ou GeR^6_2 ;

Y é $-O-$, $-S-$, $-NR^5-$, PR^5- , $-NR^5_2$, ou $-PR^5_2$;

R^5 independentemente em cada ocorrência, é hidrocarbila, trihidrocarbila, ou trihidrocarbilsililhidrocarbila, dito R^5 tendo até 20 átomos que não hidrogênio, e opcionalmente dois grupos R^5 ou R^5 em conjunto com Y ou Z formam um sistema de anel;

R^6 , independentemente em cada ocorrência, é hidrogênio ou um membro selecionado de hidrocarbila, hidroxycarbilo, silila, alquila halogenado, arila halogenado, $-NR^5_2$, e suas combinações, dito R^6 tendo até 20 átomos não de hidrogênio, e opcionalmente, dois grupos R^6 ou R^6 em conjunto com Z forma um sistema de anel;

Z é um dieno neutro ou um monodentato ou polidentato em base de Lewis opcionalmente ligado a R^5 , R^6 ou X;

X é hidrogênio, um grupo ligante aniônico monovalente tendo até 60 átomos não contando hidrogênio ou dois grupos X são unidos formando assim um grupo ligante divalente;

x é 1 ou 2; e

z é 0, 1 ou 2.

[0112] Exemplos preferidos dos complexos metálicos

anteriormente citados são substituídos em ambas posições 3 e 4 de um grupo ciclopentadienila ou indenila com grupo Ar.

[0113] Exemplos dos complexos metálicos anteriormente citados incluem:

dicloreto de (3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;

dimetil((3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;;

1,3-difenil-1,3-butadieno-(3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II);

dicloreto de (3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;

dimetil(3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;

1,4-difenil-1,3-butadieno (3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II);

dicloreto de (3-(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;

dimetil(3-(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;

1,4-difenil-1,3-butadieno (3-(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II);

dicloreto de (3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;

dimetil(3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;

1,3-pentadieno(3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II);

dicloreto de (3-(3-N,N-dimetilamino)fenil)ciclopentadien-1-

il) dimetil (t-butilamido) silanotitânio;
 dimetil (3-(3-N,N-dimetilamino) fenilciclopentadien-1-
 il) dimetil (t-butilamido) silanotitânio;
 1,4-difenil-1,3-butadieno (3-(3-N,N-
 dimetilamino) fenilciclopentadien-1-il) dimetil (t-
 butilamido) silanotitânio (II);
 dicloreto de (3-(4-metoxifenil)-4-metilciclopentadien-1-
 il) dimetil (t-butilamido) silanotitânio;
 dimetil (3-(4-metoxifenil)-4-fenilciclopentadien-1-
 il) dimetil (t-butilamido) silanotitânio;
 1,4-difenil-1,3-butadieno (3-(4-metoxifenil)-4-
 fenilciclopentadien-1-il) dimetil (t-butilamido) silanotitânio
 (II);
 dicloreto de (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il) dimetil (t-
 butilamido) silanotitânio,
 dimetil (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il) dimetil (t-
 butilamido) silanotitânio;
 1,4-difenil-1,3-butadieno (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-
 il) dimetil (t-butilamido) silanotitânio (II);
 dicloreto de (3-fenil-4-(N,N-dimetilamino) ciclopentadien-1-
 il) dimetil (t-butilamido) silanotitânio;
 dimetil (3-fenil-4-(N,N-dimetilamino) ciclopentadien-1-
 il) dimetil (t-butilamido) silanotitânio;
 1,4-difenil-1,3-butadieno (3-fenil-4-(N,N-
 dimetilamino) ciclopentadien-1-il) dimetil (t-
 butilamido) silanotitânio (II);
 dicloreto de 2-metil-(3,4-di(4-metilfenil) ciclopentadien-1-
 il) dimetil (t-butilamido) silanotitânio;
 dimetil 2-metil-(3,4-di(4-metilfenil) ciclopentadien-1-
 il) dimetil (t-butilamido) silanotitânio;

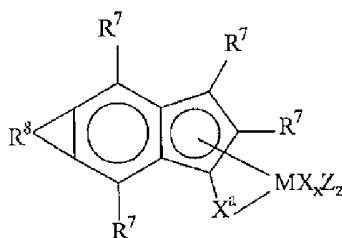
1,4-difenil-1,3-butadieno 2-metil-(3,4-di(4-metilfenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;
dicloreto de ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentandien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;
dimetil ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentandien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;
1,4-difenil-1,3-butadieno ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentandien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;
dicloreto de (2,3,4-trifenil-5-metilciclopentandien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;
dimetil (2,3,4-trifenil-5-metilciclopentandien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;
1,4-difenil-1,3-butadieno (2,3,4-trifenil-5-metilciclopentandien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;
dicloreto de (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;
dimetil (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;
1,4-difenil-1,3-butadieno (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;
dicloreto de (2,3-difenil-4-(n-butil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;
dimetil (2,3-difenil-4-(n-butil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;
1,4-difenil-1,3-butadieno (2,3-difenil-4-(n-butil)ciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio
(II);

dicloreto de (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;

dimetil (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio;

1,4-difenil-1,3-butadieno (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(t-butilamido)silanotitânio (II).

[0114] Exemplos adicionais de complexos metálicos para uso como catalisador (A) na presente invenção são complexos policíclicos correspondendo à fórmula:



onde M é titânio no estado de oxidação formal +2, +3, ou +4;

[0115] R^7 independentemente em cada ocorrência é hidreto, hidrocarbila, silila, germila, haleto, hidrocarbiloxi, hidrocarbilsiloxi, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilenamino, di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbilenofosfino, hidrocarbilsulfido, hidrocarbila substituído com halo, hidrocarbila substituído com hidrocarbiloxi, hidrocarbila substituído com silila, hidrocarbila substituído com hidrocarbilsiloxi, hidrocarbila substituído com hidrocarbilsililamino, hidrocarbila substituído com di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbila substituído com hidrocarbilenamino, hidrocarbila substituído com di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbila substituído com hidrocarbilenofosfino, ou hidrocarbila substituído com hidrocarbilsulfido, dito grupo R^7 tendo até 40 átomos não contando hidrogênio, e opcionalmente dois ou mais dos grupos

anteriores podem juntos formar um derivado divalente;

[0116] R^8 é um grupo hidrocarbilenos divalente ou substituído formando um sistema fundido com o restante do complexo metálico, dito R^8 contendo de 1 a 30 átomos não contando hidrogênio;

[0117] X^a é uma porção divalente, ou uma porção compreendendo uma σ -ligação e um par de dois elétrons neutros capaz de formar uma ligação coordenada-covalente a M, dito X^a compreendendo boro, ou um membro de Grupo 14 da Tabela Periódica de Elementos, e também compreendendo nitrogênio, fósforo, enxofre ou oxigênio;

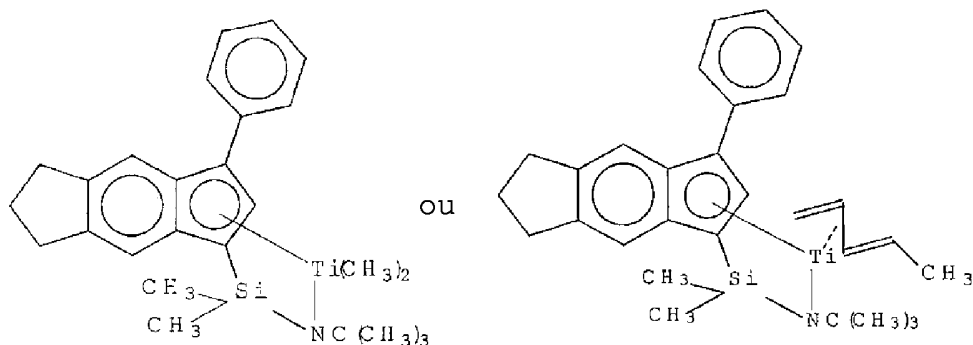
[0118] X é um grupo ligante aniônico monovalente com até 60 átomos exclusive da classe de ligantes que são grupos ligantes cíclicos, deslocalizados, π -ligados e opcionalmente dois grupos X juntos formam um grupo ligante divalente;

[0119] Z independentemente em cada ocorrência é um composto ligante neutro tendo até 20 átomos;

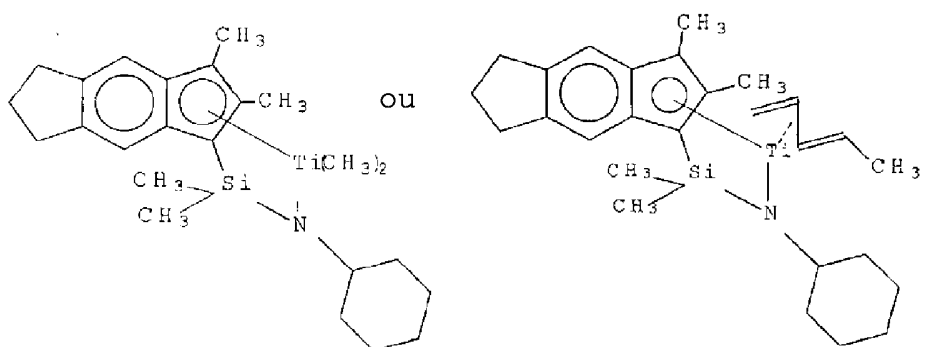
x é 0, 1 ou 2; e

z é zero ou 1.

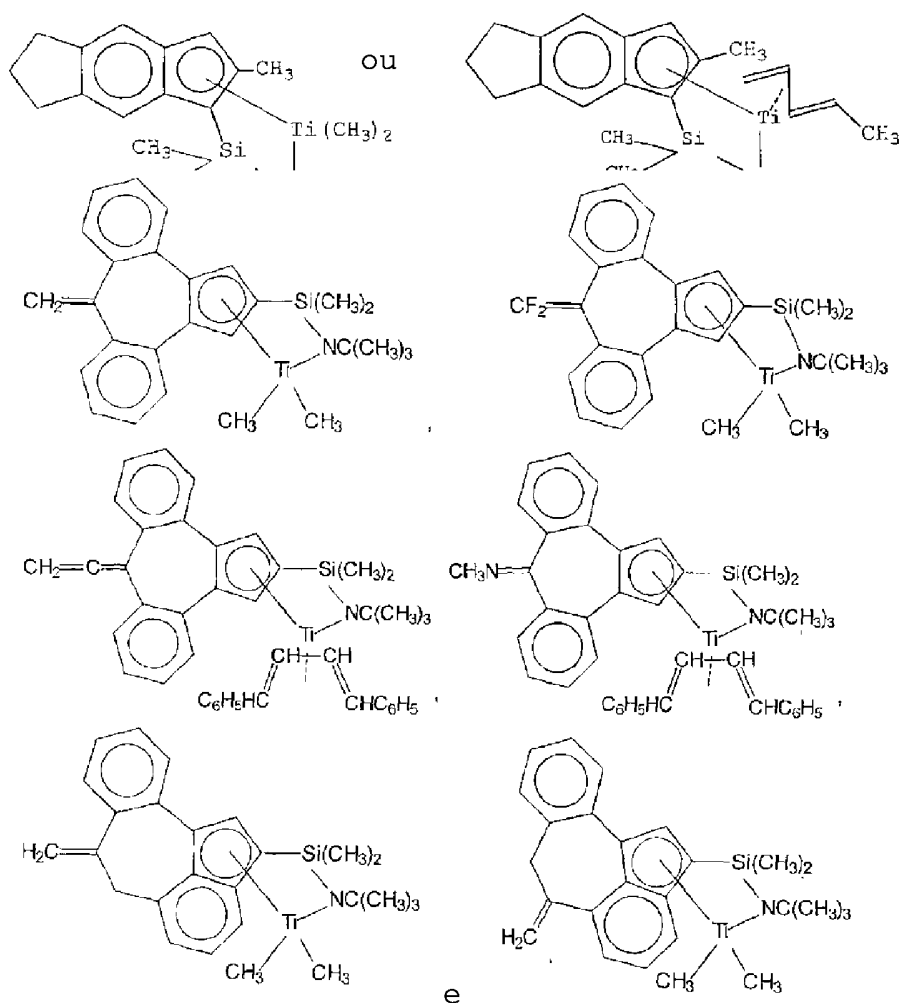
[0120] Exemplos preferidos de tais complexos são complexos de s-indecenila substituídos com 3-fenila correspondendo à fórmula:



complexos de s-indecenila substituídos com 2,3-dimetila correspondendo à fórmula:



ou complexos de s-indecenila substituídos com 2-metila correspondendo à fórmula:



[0121] Exemplos adicionais de complexos metálicos que são

proveitosamente empregados como catalisador (A) de acordo com a presente invenção incluem os da fórmula:

[0122] Complexos metálicos específicos incluem:

1,4-difenil-1,3-butadieno (8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(II)

1,3-pentadieno (8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(II);

2-(N,N-dimetilamino)benzil (8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(III);

dicloreto de (8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(IV)

dimetil (8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(IV);

dibenzil (8-metileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio(IV);

1,4-difenil-1,3-butadieno (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (II);

1,3-pentadieno (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (II);

2-(N,N-dimetilamino)benzil (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (III);

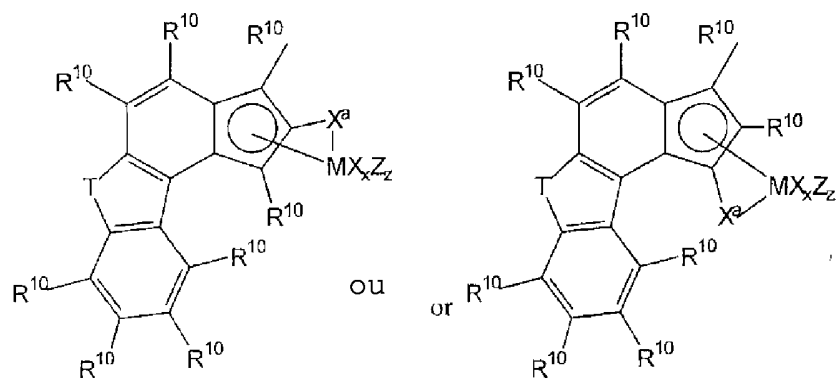
dicloreto de (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (IV);

dimetil (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-

il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (IV);
 dibenzil (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (IV);
 1,4-difenil-1,3-butadieno (8-metileno-1,8-dihidrobzeno[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (II);
 1,3-pentadieno (8-metileno-1,8-dihidrobzeno[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (II);
 2-(N,N-dimetilamino)benzil (8-metileno-1,8-dihidrobzeno[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (III);
 dicloreto de (8-metileno-1,8-dihidrobzeno[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (IV);
 dimetil (8-metileno-1,8-dihidrobzeno[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (IV);
 dibenzil (8-metileno-1,8-dihidrobzeno[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (IV);
 1,4-difenil-1,3-butadieno (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (II);
 1,3-pentadieno(8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (II);
 2-(N,N-dimetilamino)benzil (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (III);
 dicloreto de (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (IV);
 dimetil (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-

il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (IV);
dibenzil (8-difluorometileno-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1- dimetiletil)dimetilsilanamida titânio (IV); e suas misturas, especialmente misturas de isômeros posicionais.

[0123] Outros exemplos ilustrativos de complexos metálicos para uso de acordo com a presente invenção correspondem à fórmula:



onde M é titânio no estado de oxidação formal +2, +3, ou +4;

T é $-NR^9-$ ou $-O-$;

R^9 é hidrocarbila, silila, germila, dihidrocarbilsilila, ou halohidrocarbila ou até 10 átomos não contando hidrogênio;

R^{10} independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, hidrocarbila, trihidrocarbilsilila,

trihidrocarbilsilhidrocarbila, germila, haleto,

hidrocarbiloxi, hidrocarbilsiloxi, hidrocarbilsililamino,

di(hidrocarbilsilil)amino, hidrocarbilenamino,

di(hidrocarbilsilil)fosfino, hidrocarbilenofosfino,

hidrocarbilsulfido, hidrocarbila substituído com halo,

hidrocarbila substituído com hidrocarbiloxi, hidrocarbila

substituído com silila, hidrocarbila substituído com

hidrocarbilsiloxi, hidrocarbila substituído com

hidrocarbilsililamino, hidrocarbila substituído com

di(hidrocarbíl)amino, hidrocarbila substituído com hidrocarbílénioamino, hidrocarbila substituído com di(hidrocarbíl)fosfino, hidrocarbila substituído com hidrocarbílenofosfino, ou hidrocarbila substituído com hidrocarbílsulfido, dito grupo R^{10} tendo até 40 átomos não contando átomos de hidrogênio, e opcionalmente dois ou mais dos grupos R^{10} adjacentes anteriormente citados podem juntos formar um derivado divalente formando assim um anel fundido saturado ou insaturado;

X^a é uma porção divalente sem π -elétrons deslocalizados, ou tal porção compreendendo uma σ -ligação e um par de dois elétrons neutros capaz de formar uma ligação coordenada-covalente a M, dito X' compreendendo boro, ou um membro do Grupo 14 da Tabela Periódica de Elementos, e também compreendendo nitrogênio, fósforo, enxofre ou oxigênio;

X é um grupo ligante aniônico monovalente tendo até 60 átomos exclusive da classe de ligantes que são grupos ligantes cíclicos ligados a M através de π -elétrons deslocalizados ou dois grupos X juntos são um grupo ligante aniônico divalente; Z independentemente em cada ocorrência é um composto ligante neutro tendo até 20 átomos;

x é 0, 1, 2, ou 3; e

z é 0 ou 1.

[0124] Preferivelmente, T é $N(CH_3)$, X é halo ou hidrocarbila, x é 2, X' é dimetilsilano, z é 0, e R^{10} em cada ocorrência é hidrogênio, um hidrocarbila, hidrocarbiloxi, dihidrocarbíl-amino, hidrocarbílénioamino, grupo hidrocarbila substituído com dihidrocarbíl-amino, ou grupo hidrocarbila substituído com hidrocarbílénioamino de até 20 átomos não contando hidrogênio e opcionalmente dois grupos R^{10} podem ser

unidos.

[0125] Complexos metálicos ilustrativos da fórmula anterior que podem ser empregados na prática da presente invenção incluem ainda os seguintes compostos:

1,4-difenil-1,3-butadieno (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)indeno-2-il)silanotitânio (II);

1,3-pentadieno (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)indeno-2-il)silanotitânio (II);

2-(N,N-dimetilamino)benzil (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)indeno-2-il)silanotitânio (III);

dicloreto de (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)indeno-2-il)silanotitânio (IV);

dimetil (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)indeno-2-il)silanotitânio (IV);

dibenzil (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)indeno-2-il)silanotitânio (IV);

bis(trimetilsilil) (t-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV);

1,4-difenil-1,3-butadieno (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (II);

1,3-pentadieno (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (II);

2-(N,N-dimetilamino)benzil (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-

il)silanotitânio (II);

dicloreto de (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (II);

dimetil (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV);

dibenzil (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV);

bis(trimetilsilil) (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV);

1,4-difenil-1,3-butadieno (t-butilamido) (di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (II);

1,3-pentadieno (t-butilamido) (di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (II);

2-(N,N-dimetilamino)benzil (t-butilamido) (di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (III);

dicloreto de (t-butilamido) (di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV);

dimetil (t-butilamido) (di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV);

dibenzil (t-butilamido) (di (p-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol)-(3H)-indeno-2-il)silanotitânio (IV);

bis(trimetilsilil) (t-butilamido) (di (p-metilfenil)-

[6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol) - (3H) - indeno-2-il) silanotitânio (IV);

1,4-difenil-1,3-butadieno (ciclohexilamido) di (p-metilfenil) - [6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol) - (3H) - indeno-2-il) silanotitânio (II);

1,3-pentadieno (ciclohexilamido) di (p-metilfenil) - [6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol) - (3H) - indeno-2-il) silanotitânio (II);

2-(N,N-dimetilamino)benzil (ciclohexilamido) di (p-metilfenil) - [6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol) - (3H) - indeno-2-il) silanotitânio (III);

dicloreto de (ciclohexilamido) di (p-metilfenil) - [6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol) - (3H) - indeno-2-il) silanotitânio (IV);

dimetil (ciclohexilamido) di (p-metilfenil) - [6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol) - (3H) - indeno-2-il) silanotitânio (IV);

dibenzil (ciclohexilamido) di (p-metilfenil) - [6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol) - (3H) - indeno-2-il) silanotitânio (IV);

bis(trimetilsilil) (ciclohexilamido) di (p-metilfenil) - [6,7]benzo-[4,5:2',3'] (1-metilisoindol) - (3H) - indeno-2-il) silanotitânio (IV);

Complexos com metal do Grupo 4 ilustrativos que podem ser empregados na prática da presente invenção incluem ainda:

dimetil (ter-butilamido) (1,1-dimetil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalenil) dimetilsilanotitânio;

dimetil (ter-butilamido) (1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalenil) dimetilsilanotitânio;

dibenzil (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -

ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio;
 dimetil (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio;
 dimetil (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)1,2-
 etanodiiltitânio;
 dimetil (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -
 indenil)dimetilsilanotitânio;
 2-(dimetilamino)benzil (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio (III);
 alil(ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio(III),
 2,4-dimetilpentadienil (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio(III),
 1,4-difenil-1,3-butadieno (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio(II),
 1,3-pentadieno (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio(II),
 1,4-difenil-1,3-butadieno (ter-butilamido) (2-
 metilindenil)dimetilsilanotitânio (II),
 2,4-hexadieno (ter-butilamido) (2-
 metilindenil)dimetilsilanotitânio (II),
 2,3-dimetil-1,3-butadieno (ter-butilamido) (2-
 metilindenil)dimetilsilanotitânio (IV),
 (ter-butilamido) (2-metilindenil)dimetilsilanotitânio (IV)
 isopreno,
 1,3-butadieno (ter-butilamido) (2-
 metilindenil)dimetilsilanotitânio (IV),
 2,3-dimetil-1,3-butadieno (ter-butilamido) (2,3-
 dimetilindenil)dimetilsilanotitânio (IV),
 (ter-butilamido) (2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitânio (IV)

isopreno,
 dimetil (ter-butilamido) (2,3-
 dimetilindenil)dimetilsilanotitânio (IV),
 dibenzil (ter-butilamido) (2,3-
 dimetilindenil)dimetilsilanotitânio (IV),
 1,3-butadieno (ter-butilamido) (2,3-
 dimetilindenil)dimetilsilanotitânio (IV),
 1,3-pentadieno (ter-butilamido) (2,3-
 dimetilindenil)dimetilsilanotitânio (II),
 1,4-difenil-1,3-butadieno (ter-butilamido) (2,3-
 dimetilindenil)dimetilsilanotitânio (IV),
 1,3-pentadieno (ter-butilamido) (2-
 metilindenil)dimetilsilanotitânio (II),
 dimetil (ter-butilamido) (2-metilindenil)dimetilsilanotitânio
 (IV),
 dibenzil (ter-butilamido) (2-metilindenil)dimetilsilanotitânio
 (IV),
 1,4-difenil-1,3-butadieno (ter-butilamido) (2-metil-4-
 fenilindenil)dimetilsilanotitânio (II),
 1,3-pentadieno (ter-butilamido) (2-metil-4-
 fenilindenil)dimetilsilanotitânio (II),
 2,4-hexadieno (ter-butilamido) (2-metil-4-
 fenilindenil)dimetilsilanotitânio (II),
 1,3-butadieno (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio (IV),
 2,3-dimetil-1,3-butadieno (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio (IV),
 (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio (IV) isopreno,
 1,4-dibenzil-1,3-butadieno (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -

ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio (II)
 2,4-hexadieno (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio (II),
 3-metil-1,3-pentadieno (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)dimetilsilanotitânio (II),
 dimetil (ter-butilamido) (2,4-dimetilpentadien-3-
 il)dimetilsilanotitânio,
 dimetil (ter-butilamido) (6,6-
 dimetilciclohexadienil)dimetilsilanotitânio,
 dimetil (ter-butilamido) (1,1-dimetil-2,3,4,9,10, η -
 1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitânio,
 dimetil (ter-butilamido) (1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10, η -
 1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitânio,
 dimetil (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil
 metilfenilsilanotitânio (IV),
 1,4-difenil-1,3-butadieno (ter-butilamido) (tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil metilfenilsilanotitânio (II),
 dimetil 1-(ter-butilamido)-2-(tetrametil- η^5 -
 ciclopentadienil)etanodiiltitânio (IV), e
 1,4-difenil-1,3-butadieno 1-(ter-butilamido)-2-(tetrametil-
 η^5 -ciclopentadienil)etanodiiltitânio (II).

[0126] Outros complexos deslocalizados π -ligados, especialmente os que contém outros metais do Grupo 4, serão obviamente evidentes aos habilitados na técnica e são descritos entre outros locais, em WO 03/78480, WO 03/78483, WO 02/92610, WO 02/02577, US 2003/0004286 e patentes americanas 6.515.155, 6.555.634, 6.150.297, 6.034.022, 6.268.444, 6.01.868, 5.866.704 e 5.470.993.

[0127] Exemplos adicionais de complexos metálicos que são proveitosamente empregados como catalisador (A) são complexos

di(isopropil)fenila, 2,4,6-trimetilfenila, pentafluorofenila, 3,5-trifluorometilfenila e benzila;

g é 0 ou 1;

M^b é um elemento metálico selecionado dos Grupos 3 a 15, ou série de lantanídeos da Tabela Periódica de Elementos. Preferivelmente, M^b é um metal do Grupo 3-13, mais preferivelmente M^b é um metal do Grupo 4-10;

L^b é um ligante monovalente, divalente ou trivalente aniônico contendo de 1 a 50 átomos, não contando hidrogênio. Exemplos de grupos L^b adequados incluem haleto; hidreto; hidrocarbila; hidrocarbiloxi; di(hidrocarbilo)amido, hidrocarbilenamido, di(hidrocarbilo)fosfido; hidrocarbilsulfido; hidrocarbiloxi; tri(hidrocarbilsilil)alquila; e carboxilatos. Grupos L^b mais preferidos são alquila C_{1-20} , aralquila C_{7-20} e cloreto;

h é um número inteiro de 1 a 6, preferivelmente de 1 a 4, mais preferivelmente de 1 a 3, e j é 1 ou 2, com o valor $h \times j$ sendo selecionado para prover equilíbrio de carga;

Z^b é um grupo ligante neutro coordenado em M^b , e contendo até 50 átomos não contando hidrogênio. Grupos Z^b preferidos incluem aminas alifáticas e aromáticas, fosfinos, e éteres, alquenos, alcadienos, e derivados inertemente substituídos dos mesmos. Substituintes inertes adequados incluem grupos halogênio, alcoxi, ariloxi, alcoxicarbonila, ariloxicarbonila, di(hidrocarbilo)amina, tri(hidrocarbilo)silila, e nitrila. Grupos Z^b preferidos incluem trifenilfosfino, tetrahidrofurano, piridina e 1,4-difenilbutadieno;

f é um número inteiro de 1 a 3;

dois ou três de T^b , R^b e $R^{b'}$ podem ser unidos para formar uma estrutura de anel simples ou múltipla;

h é um número inteiro de 1 a 6, preferivelmente de 1 a 4, mais preferivelmente de 1 a 3;

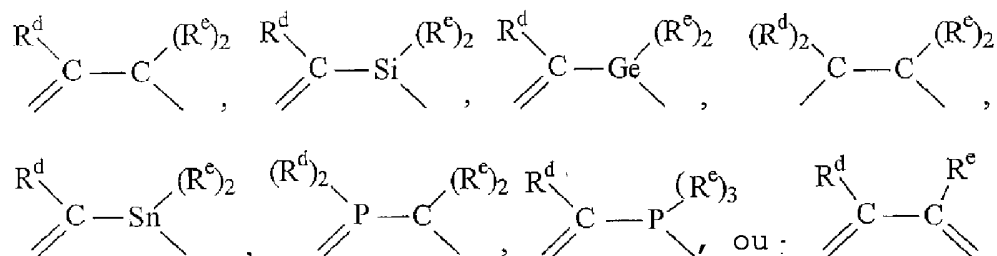
~~~~~

indica qualquer forma de interação eletrônica, especialmente ligações coordenadas ou covalentes, incluindo ligações múltiplas, as setas significam ligações coordenadas e as linhas pontilhadas indicam ligações duplas opcionais.

[0128] Numa concretização, é preferido que  $R^b$  tenha impedimento estérico relativamente baixo com respeito a  $X^b$ . Nesta concretização, os grupos  $R^b$  mais preferidos são grupos alquila de cadeia linear, grupos alquenila de cadeia linear, grupos alquila de cadeia ramificada, onde o ponto de ramificação mais próximo é pelo menos 3 átomos removidos de  $X^b$ , e derivados dos mesmos substituídos com halo, dihidrocarbilamino, alcoxi e trihidrocarbilsilila. Grupos  $R^b$  altamente preferidos nesta concretização são grupos alquila  $C_{1-8}$  de cadeia linear.

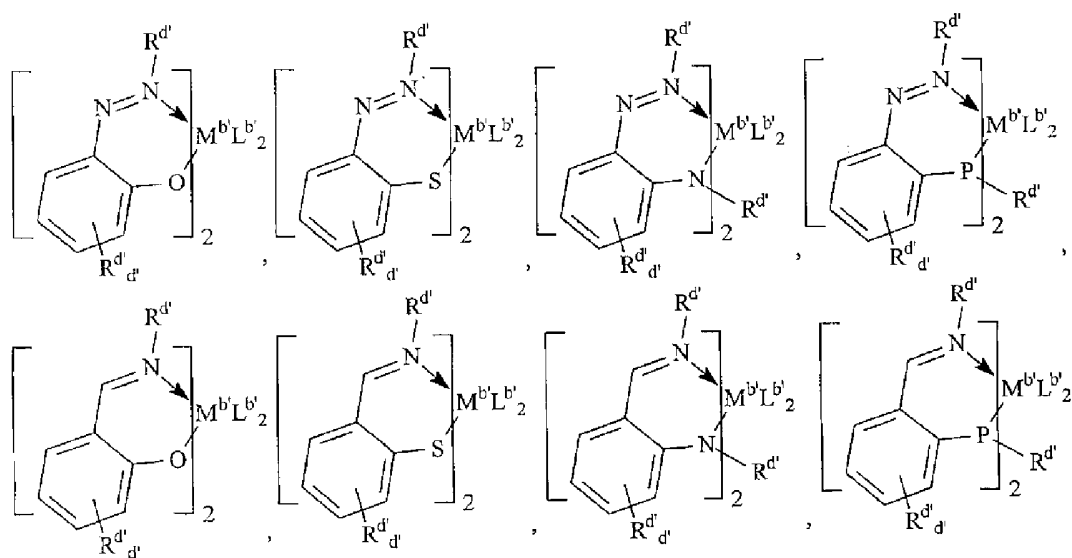
[0129] Ao mesmo tempo, nesta concretização,  $R^{b'}$  preferivelmente tem impedimento estérico relativamente alto com respeito a  $Y^b$ . Exemplos não restritivos de grupos  $R^{b'}$  apropriados para esta concretização incluem grupos alquila ou alquenila contendo um ou mais centros carbônicos secundários ou terciários, cicloalquila, arila, alcarila, grupos heterocíclicos alifáticos ou aromáticos, grupos oligoméricos, poliméricos ou cíclicos orgânicos ou inorgânicos, e derivados dos mesmos substituídos com halo, dihidrocarbilamino, alcoxi ou trihidrocarbilsilila. Grupos  $R^b$  preferidos nesta concretização contém de 3 a 40, preferivelmente de 3 a 30, e o mais preferivelmente de 4 a 20 átomos não contando hidrogênio e são ramificados ou cíclicos.

[0130] Exemplos de grupos  $T^b$  preferidos são estruturas que correspondem às seguintes fórmulas:

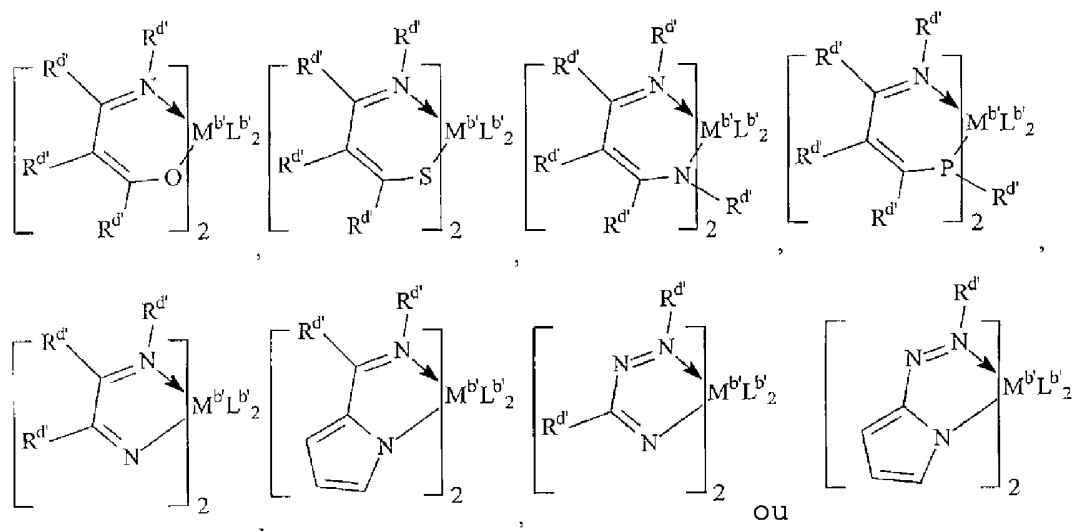


onde, cada  $R^d$  é grupo hidrocarbila  $C_{1-10}$ , preferivelmente metila, etila, n-propila, i-propila, t-butila, fenila, 2,6-dimetilfenila, benzila ou tolila. Cada  $R^e$  é hidrocarbila  $C_{1-10}$ , preferivelmente metila, etila, n-propila, i-propila, t-butila, fenila, 2,6-dimetilfenila, benzila ou tolila. Além disso, dois ou mais grupos  $R^d$  e  $R^e$  ou misturas de grupos  $R^d$  e  $R^e$  podem juntos formar um derivado polivalente de um grupo hidrocarbila, tal como 1,4-butileno, 1,5-pentileno ou um grupo hidrocarbila ou heterohidrocarbila polivalente de anel fundido multicíclico, tal como naftaleno-1,8-diila.

[0131] Exemplos preferidos dos complexos em base de Lewis polivalentes anteriormente citados incluem:







onde

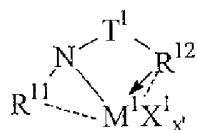
$R^{d'}$  em cada ocorrência é independentemente selecionado do grupo consistindo de hidrogênio e grupos hidrocarbila  $C_{1-50}$  opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos, ou derivado do mesmo inerte mente substituído, ou ainda opcionalmente, dois grupos  $R^{d'}$  podem juntos formar um grupo divalente de ponte;

$d'$  é 4;

$M^b$  é um metal do Grupo 4, preferivelmente titânio ou háfnio, ou um metal do Grupo 10, preferivelmente Ni ou Pd;

$L^b$  é um ligante monovalente de até 50 átomos não contando hidrogênio, preferivelmente haleto ou hidrocarbila, ou dois grupos  $L^b$  juntos são um grupo ligante divalente ou neutro, preferivelmente um grupo hidrocarbilenos, hidrocarbadiila ou dieno  $C_{2-50}$ .

[0132] Os complexos em base de Lewis polivalentes para uso na presente invenção, especialmente incluem derivados com metal do Grupo 4, especialmente derivados de háfnio de derivados de heteroarila substituídos com hidrocarbamilamina correspondendo à fórmula:



onde:

$R^{11}$  é selecionado de alquila, cicloalquila, heteroalquila, cicloheteroalquila, arila e derivados dos mesmos inertemente substituídos contendo de 1 a 30 átomos não contando hidrogênio ou um derivado divalente dos mesmos;

$T^1$  é um grupo de ponte divalente de 1 a 41 átomos que não hidrogênio, preferivelmente de 1 a 20 átomos que não hidrogênio e o mais preferivelmente um grupo metileno ou silano mono ou di-substituído com hidrocarbila  $C_{1-20}$ ; e

$R^{12}$  é um grupo heteroarila  $C_{5-20}$  contendo funcionalidade de base de Lewis, especialmente um grupo piridin-2-ila ou um grupo piridin-2-ila substituído ou um derivado divalente do mesmo;

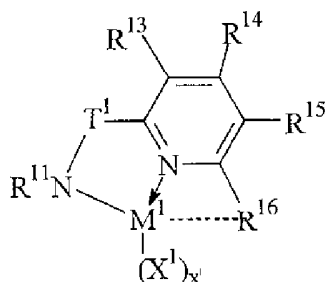
$M^1$  é um metal do Grupo 4, preferivelmente háfnio;

$X^1$  é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;

$x'$  é um número de 0 a 5, indicando o número de tais grupos  $X^1$ ; e

ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente.

[0133] Complexos preferidos são aqueles em que a formação de ligante resulta de eliminação de hidrogênio do grupo amina e opcionalmente da perda de um ou mais grupos adicionais, especialmente de  $R^{12}$ . Além disso, a doação de elétrons da funcionalidade de base de Lewis, preferivelmente um par de elétrons, provê estabilidade adicional ao centro metálico. Complexos metálicos preferidos correspondem à fórmula:



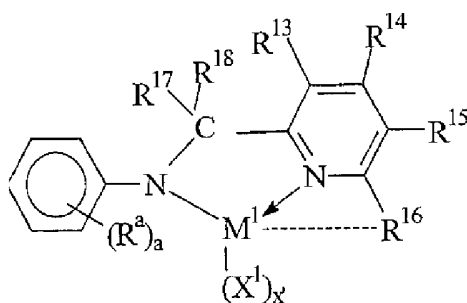
onde

$M^1$ ,  $X^1$ ,  $x'$ ,  $R^{11}$  e  $T^1$  são conforme definidos.

$R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  e  $R^{16}$  são hidrogênio, halo ou um grupo alquila, cicloalquila, heteroalquila, heterocicloalquila, arila ou silila de até 20 átomos não contando hidrogênio ou grupos  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  ou  $R^{16}$  podem ser unidos formando assim derivados de anel fundido, e

ligações, ligações opcionais e interações doadoras de par de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente.

[0134] Exemplos mais preferidos dos complexos metálicos anteriormente citados, correspondem à fórmula:



onde

$M^1$ ,  $X^1$  e  $x'$  são conforme anteriormente definido,

$R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  e  $R^{16}$  são conforme anteriormente definido, preferivelmente  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  e  $R^{15}$  são hidrogênio ou alquila  $C_{1-4}$  e  $R^{16}$  é arila  $C_{6-20}$ , o mais preferivelmente naftalenila;

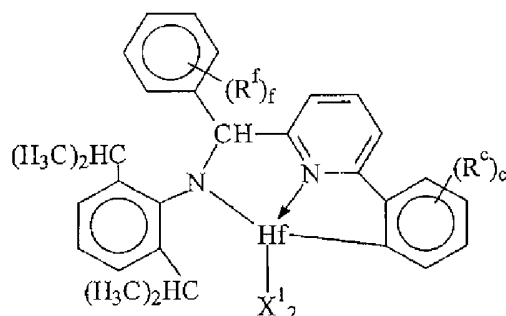
$R^a$  independentemente em cada ocorrência é alquila  $C_{1-4}$  e  $a$  é 1-5, o mais preferivelmente  $R^a$  em duas orto-posições em

relação a nitrogênio é isopropila ou t-butila;

$R^{17}$  e  $R^{18}$  independentemente em cada ocorrência são hidrogênio, halogênio, ou um grupo alquila ou arila  $C_{1-20}$ , o mais preferivelmente um de  $R^{17}$  e  $R^{18}$  é hidrogênio e o outro é um grupo arila  $C_{6-20}$ , especialmente 2-isopropila, fenila ou um grupo arila policíclico fundido, o mais preferivelmente um grupo antracenila, e

ligações, ligações opcionais e interações doadoras de par de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente.

[0135] Complexos metálicos altamente preferidos para uso nesta invenção como catalisador (A) correspondem à fórmula:



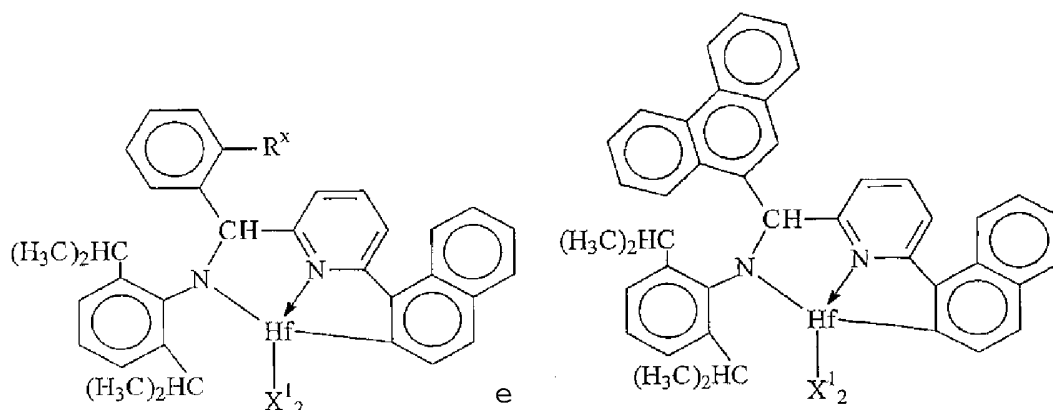
onde:

$X^1$  em cada ocorrência é haleto, N,N-dimetilamido ou alquila  $C_{1-4}$ , e preferivelmente cada ocorrência  $X^1$  é metila;

$R^f$  independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, halogênio, alquila  $C_{1-20}$  ou arila  $C_{6-20}$  ou dois grupos  $R^f$  adjacentes são unidos formando assim um anel, e f é 1-5; e

$R^c$  independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, halogênio, alquila  $C_{1-20}$ , ou arila  $C_{6-20}$  ou dois grupos  $R^c$  adjacentes são unidos formando assim um anel, e c é 1-5.

Exemplos mais altamente preferidos de complexos metálicos para uso como catalisador (A) de acordo com a presente invenção são complexos das seguintes fórmulas:



onde

$R^x$  é alquila ou cicloalquila  $C_{1-4}$ , preferivelmente metila, isopropila, t-butila ou ciclohexila; e

$X^1$  em cada ocorrência é haleto, N,N-dimetilamido ou alquila  $C_{1-4}$ , preferivelmente metila.

[0136] Exemplos de complexos metálicos proveitosamente empregados como catalisador (A) de acordo com a presente invenção incluem:

dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(o-tolil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio;

di(N,N-dimetilamido) [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(o-tolil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio;

dicloreto de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(o-tolil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio;

dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio;

di(N,N-dimetilamido) [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio;

dicloreto de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-

diil)metano)]háfnio;

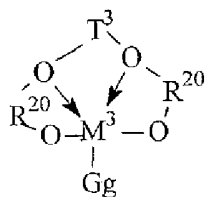
dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(fenantren-5-il) ( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio;

di(N,N-dimetilamido) [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(fenantren-5-il) ( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio;

dicloreto de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido(fenantren-5-il) ( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio.

[0137] Sob as condições de reação utilizadas para preparar os complexos metálicos usados na presente invenção, o hidrogênio da posição 2 do grupo  $\alpha$ -naftaleno substituído na posição 6 do grupo piridin-2-ila está sujeito à eliminação, formando assim, de forma inédita, complexos metálicos em que o metal é covalentemente ligado tanto ao grupo amida resultante como à posição 2 do grupo  $\alpha$ -naftalenila, como também estabilizado por coordenação ao átomo de nitrogênio de piridinila através do par de elétrons do átomo de nitrogênio.

[0138] Complexos metálicos adicionais adequados de bases de Lewis polivalentes para uso nesta invenção incluem compostos correspondendo à fórmula:



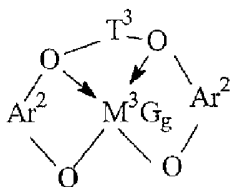
$R^{20}$  é um aromático ou grupo aromático inertemente substituído contendo de 5 a 20 átomos não contando hidrogênio, ou um derivado polivalente do mesmo;

$T^3$  é um grupo hidrocarbilenos ou silano tendo de 1 a 20 átomos não contando hidrogênio, ou um derivado inertemente substituído do mesmo;

$M^3$  é um metal do Grupo 4, preferivelmente zircônio ou háfnio;  
 $G$  é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;  
preferivelmente um grupo haleto, hidrocarbila ou dihidrocarbilaamida tendo até 20 átomos não contando o hidrogênio;

$g$  é um número de 1 a 5 indicando o número de tais grupos  $G$ ; e  
ligações e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas e setas, respectivamente.

[0139] Preferivelmente, tais complexos correspondem à fórmula:



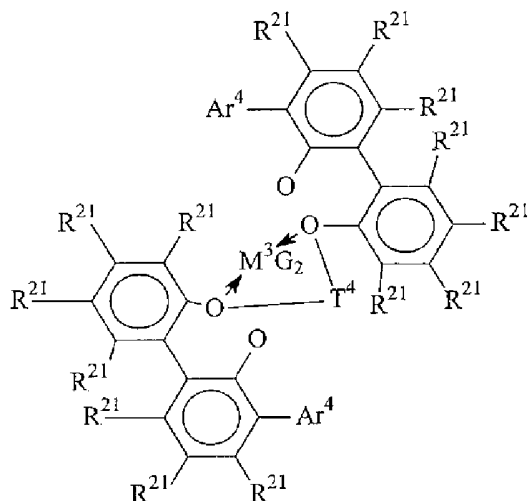
$T^3$  é um grupo de ponte divalente de 2 a 20 átomos não contando o hidrogênio, preferivelmente um grupo alquilenos  $C_{3-6}$  substituído ou não substituído; e

$Ar^2$  independentemente em cada ocorrência é um grupo arileno ou um arileno substituído com alquila ou arila de 6 a 20 átomos não contando hidrogênio;

$M^3$  é um metal do Grupo 4, preferivelmente háfnio ou zircônio;  
 $G$  independentemente em cada ocorrência é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;

$g$  é um número de 1 a 5 indicando o número de tais grupos  $X$ ; e  
interações doadoras de elétrons são representadas por setas.

[0140] Exemplos preferidos de complexos metálicos da fórmula anterior incluem os seguintes compostos:



onde  $M^3$  é Hf ou Zr;

$Ar^4$  é arila  $C_{6-20}$  ou derivados do mesmo inertemente substituídos, especialmente 3,5-di(isopropil)fenila, 3,5-di(isobuti)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila, ou antracen-5-ila, e

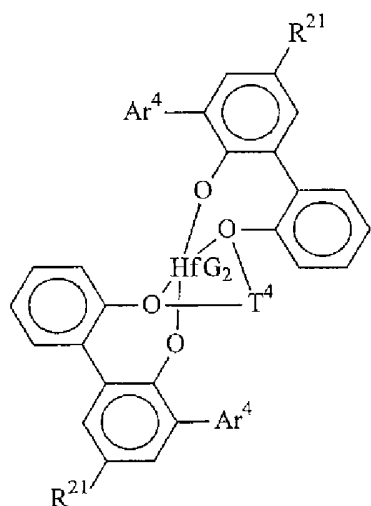
$T^4$  independentemente em cada ocorrência compreende um grupo alquileno  $C_{3-6}$ , um grupo cicloalquileno  $C_{3-6}$ , ou um derivado do mesmo inertemente substituído;

[0141]  $R^{21}$  independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, halo, hidrocarbila, trihidrocarbilsilila, ou trihidrocarbilsililhidrocarbila de até 50 átomos não contando hidrogênio; e

G, independentemente em cada ocorrência é halo ou um grupo hidrocarbila ou trihidrocarbilsilila de até 20 átomos não contando hidrogênio, ou 2 grupos G juntos são um derivado divalente dos grupos hidrocarbila ou trihidrocarbilsilila anteriormente citados.



[0142] Especialmente preferidos são os compostos da fórmula:



onde

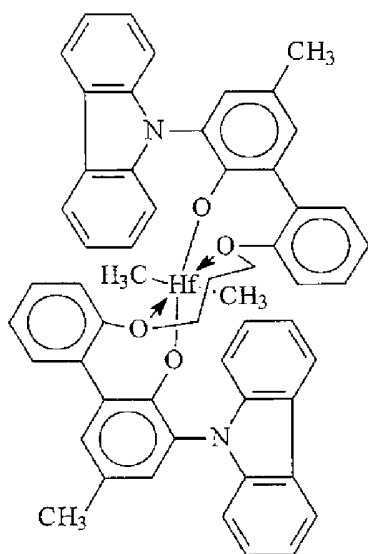
$\text{Ar}^4$  é 3,5-di(isopropil)fenila, 3,5-di(isobutil)fenila, dibenzo-1H-pirrol-1-ila, ou antracen-5-ila,

$\text{R}^{21}$  é hidrogênio, halo ou alquila  $\text{C}_{1-4}$ , especialmente metila,

$\text{T}^4$  é propan-1,3-diila ou butan-1,4-diila, e

G é cloro, metila ou benzila.

[0143] Um complexo metálico mais altamente preferido da fórmula anterior é:



[0144] Os complexos em base de Lewis polivalentes anteriormente citados são convenientemente preparados através dos procedimentos padrão de metalação e troca de ligantes envolvendo uma fonte de metal do Grupo 4 e a fonte de ligante polifuncional neutra. Além disso, os complexos podem também ser preparados por meio de um processo de eliminação e hidrocarbilação de amida que se inicia da tetraamida com metal do Grupo 4 correspondente e um agente de hidrocarbilação, tal como trimetilalumínio. Outras técnicas podem também ser usadas. Esses complexos são conhecidos das descrições das, entre outras, patentes americanas 6.320.005, 6.103.657, WO 02/38628, WO 03/40195 e US 04/220050.

[0145] Catalisadores com altas propriedades de incorporação de comonômero são também conhecidos por reincorporarem in situ olefinas de cadeia longa preparadas, resultantes incidentalmente durante a polimerização através de eliminação de  $\beta$ -hidreto e terminação de cadeia polimérica crescente, ou outros processos. A concentração de tais olefinas de cadeia longa é particularmente aumentada mediante o uso de condições de polimerização em solução contínua em altas conversões, especialmente conversões de etileno de 95 por cento ou mais, mais preferivelmente em conversões de etileno de 97 por cento ou mais. Sob tais condições, uma quantidade pequena porém detectável de polímero com terminação olefínica pode ser incorporada numa cadeia polimérica crescente, resultando na formação de ramificações de cadeia longa, ou seja, ramificações com uma extensão de carbono maior do que a que resultaria de outro comonômero adicionado deliberadamente. Além disso, tais cadeias refletem a presença de outros comonômeros presentes na mistura de

reação. Ou seja, as cadeias podem incluir também ramificação de cadeia curta ou de cadeia longa, dependendo da composição do comonômero da mistura de reação. Ramificação de cadeia longa de polímeros olefínicos é também descrita em USPs 5.272.236, 5.278.272 e 5.665.800. Num aspecto da invenção, o nível de ramificação de cadeia longa no produto é suprimido ou eliminado completamente de forma significativa mediante o uso de agentes de transporte de cadeia que fazem com que essencialmente todas as cadeias poliméricas sejam terminadas com o agente de transporte de cadeia, e não pela formação de grupos vinila que possam ser incorporados para formar uma ramificação de cadeia longa. Nesta concretização, o bloco polimérico resultante é altamente linear, levando a propriedades vantajosas.

[0146] Alternativamente, e mais preferivelmente, a ramificação, incluindo hiper-ramificação, pode ser induzida num segmento particular dos copolímeros em multibloco da presente invenção, mediante o uso de catalisadores específicos conhecidos por resultar em "movimento de cadeia" no polímero resultante. Por exemplo, certos catalisadores de bis indenila homogêneos ligados em ponte ou catalisadores de bis-indenila parcialmente hidrogenados descritos em Kaminski et al., J.Mol.Catal.A:Chemical, 102 (1995) 59-65; Zambelli, et al., Macromolecules, 1988, 21, 617-622; ou Dias et al., J.Mol.Catal.A:Chemical, 185(2002) 57-64 podem ser usados para preparar copolímeros ramificados de monômeros simples, incluindo o etileno. Catalisadores com metal de transição superior, especialmente catalisadores de níquel e paládio são também conhecidos por levar a polímeros hiper-ramificados (cujas ramificações são também ramificadas) conforme

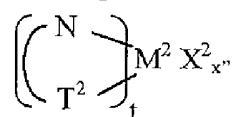
descritos em Brookhard, et al., J.Am.Chem.Soc., 1995, 117, 64145-6415.

[0147] Numa concretização da invenção, a presença de tal ramificação (ramificação de cadeia longa, adição-1,3 ou hiper-ramificação) nos polímeros da invenção pode ser confinada apenas a blocos ou segmentos resultantes da atividade do catalisador A. Conseqüentemente, numa concretização da invenção, um copolímero em multibloco contendo blocos ou segmentos que diferem na presença de tal ramificação em combinação com outros segmentos ou blocos não tendo substancialmente tal ramificação (especialmente blocos poliméricos de tal densidade e altamente cristalinos) podem ser produzidos de um monômero simples contendo mistura de reação, ou seja, sem a adição de um comonômero adicionado deliberadamente. Altamente preferido, numa concretização da invenção, um copolímero em multibloco compreendendo segmentos de homopolímero de etileno alternados e não ramificado e segmentos de polietileno ramificados, especialmente segmentos de copolímero de etileno-propileno, podem ser preparados a partir de uma mistura de reação inicial consistindo essencialmente de etileno como monômero polimerizável por adição. A presença de tal ramificação nos copolímeros em multibloco da invenção pode ser detectada através de certas propriedades físicas dos copolímeros resultantes, tais como imperfeições superficiais reduzidas, durante a extrusão de fundido (fratura de fundido reduzida), ponto de fusão reduzido, Tg, para os segmentos amorfos em comparação com um segmento polimérico não ramificado, e/ou a presença de seqüências de adição-1,3 ou hiper-ramificação conforme detectada por técnicas NMR. A quantidade dos tipos de

ramificação anteriormente citados presentes nos polímeros da invenção (como uma porção dos blocos ou segmentos contendo os mesmos) está normalmente na faixa de 0,01 a 10 ramificações por 1000 carbonos.

[0148] Compostos metálicos apropriados para uso como catalisador (B) incluem os compostos metálicos anteriormente citados mencionados com respeito ao catalisador (A) bem como outros compostos metálicos, sob a condição de que, numa concretização da invenção, eles incorporem comonômero relativamente insuficiente em comparação com o catalisador (A). Conseqüentemente, além dos complexos metálicos previamente identificados, podem ser utilizados os seguintes complexos metálicos adicionais.

[0149] Derivados do Grupo 4-10 correspondendo à fórmula:



onde:

$\text{M}^2$  é um metal dos Grupos 4-10 da Tabela Periódica de Elementos, preferivelmente metais do Grupo 4, Ni(II) ou Pd(II), o mais preferivelmente zircônio;

$\text{T}^2$  é um grupo contendo nitrogênio, oxigênio ou fósforo;

$\text{X}^2$  é halo, hidrocarbila ou hidrocarbiloxi;

$t$  é um ou dois;

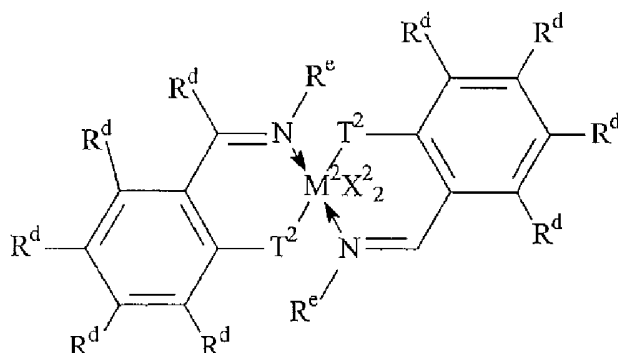
$x''$  é um número selecionado para prover equilíbrio de carga;

e  $\text{T}^2$  e  $\text{N}$  são ligados por um ligante de ponte.

[0150] Tais catalisadores foram previamente descritos em J.A.Chem.Soc., 118, 267-268 (1996), J.A.Chem.Soc., 117, 6414-6415 (1995) e Organometallics, 16, 1514-1516 (1997) entre outras descrições.

[0151] Exemplos preferidos dos complexos metálicos

anteriormente citados, para uso como catalisador (B) são complexos aromáticos de diimina ou aromáticos de dioxiimina de metais do Grupo 4, especialmente zircônio, correspondendo à fórmula:



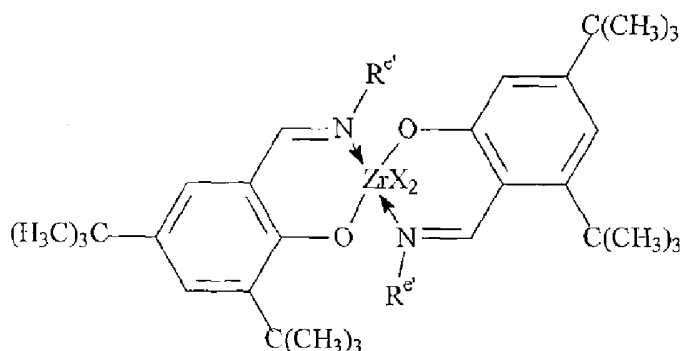
onde

$M^2$ ,  $X^2$  e  $T^2$  são conforme previamente definido;

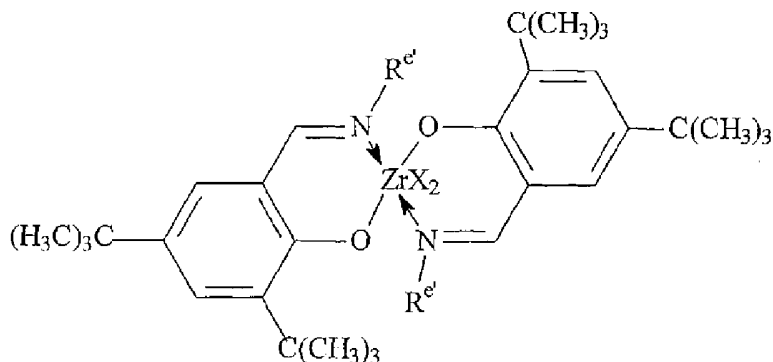
$R^d$  independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, halogênio ou  $R^e$ ; e

$R^e$  independentemente em cada ocorrência é hidrocarbila  $C_{1-20}$  ou um heteroátomo, especialmente um derivado do mesmo substituído com F, N, S ou P, mais preferivelmente hidrocarbila  $C_{1-10}$  ou um derivado do mesmo substituído com F ou N, o mais preferivelmente alquila, dialquilaminoalquila, pirrolila, piperidenila, perfluorofenila, cicloalquila, (poli)alquilarila ou aralquila.

[0152] Os exemplos mais preferidos dos complexos metálicos anteriormente citados para uso como catalisador (B) são complexos de dioxiimina aromáticos de zircônio, correspondendo à fórmula:



ou

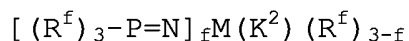


onde:

$X^2$  é conforme previamente definido, preferivelmente hidrocarbila  $C_{1-10}$ , o mais preferivelmente metila ou benzila; e

$R^e$  é metila, isopropila, t-butila, ciclopentila, ciclohexila, 2-metilciclohexila, 2,4-dimetilciclohexila, 2-pirrolila, N-metil-2-pirrolila, 2-piperidenila, N-metil-2-piperidenila, benzila, o-tolila, 2,6-dimetilfenila, perfluorofenila, 2,6-di(isopropil)fenila, ou 2,4,6-trimetilfenila.

[0153] Os complexos anteriormente citados para uso como catalisador (B) também incluem certos complexos de fosfinimina descritos em EP-A-890581. Esses complexos correspondem à fórmula:



onde:

$R^f$  é um ligante monovalente ou dois grupos  $R^f$  juntos são um ligante divalente, preferivelmente  $R^f$  é hidrogênio ou alquila  $C_{1-4}$ ;

M é um metal do Grupo 4;

$K^2$  é um grupo contendo  $\pi$ -elétrons deslocalizados através dos quais  $K^2$  é ligado a M, dito grupo  $K^2$  contendo até 50 átomos

não contando átomos de hidrogênio, e f é 1 ou 2.

[0154] O habilitado na técnica apreciará que em outras concretizações da invenção, o critério para selecionar uma combinação de catalisador (A) e (B) pode ser qualquer outra propriedade característica dos blocos poliméricos resultantes, tal como as combinações baseadas em taticidade (isotático/sindiotático, isotático/atático ou sindiotático/atático), teor de regio-erro ou suas combinações.

#### CO-CATALISADORES

[0155] Cada um dos catalisadores de complexo metálico (A) e (B) (também permutavelmente aqui designados pró-catalisadores) podem ser ativados para formar a composição de catalisador ativo através de combinação com um co-catalisador, preferivelmente um co-catalisador formador de cátion, um ácido de Lewis forte, ou uma combinação dos mesmos. Numa concretização preferida, o agente de transporte é empregado para fins de transporte de cadeia e também como componente de co-catalisador da composição catalisadora.

[0156] Os complexos metálicos desejavelmente tornam-se cataliticamente ativos mediante combinação com um co-catalisador formador de cátion, tal como os anteriormente conhecidos no estado da técnica para uso com complexos de polimerização de olefina com metal do Grupo 4. Co-catalisadores formadores de cátions adequados para uso na presente invenção incluem ácidos de Lewis neutros, tais como compostos do grupo 13 substituídos com hidrocarbila  $C_{1-30}$ , especialmente compostos de tri(hidrocarbíl)alumínio ou de tri(hidrocarbíl)boro e derivados halogenados (inclusive



perhalogenados) dos mesmos, tendo de 1 a 10 carbonos em cada grupo hidrocarbila ou hidrocarbila halogenado, mais especialmente compostos de tri(aril)boro perfluorados e o mais especialmente tris(pentafluoro-fenil)borano; compostos formadores de íons não-poliméricos, compatíveis, não-coordenantes (inclusive o uso de tais compostos sob condições de oxidação), especialmente o uso de sais de amônio, fosfônio, oxônio, carbônio, silílio ou sulfônio de ânions não-coordenantes compatíveis ou sais de ferrocênio, chumbo ou prata de ânions não-coordenantes compatíveis; e combinados dos co-catalisadores formadores de cátions anteriormente citados e técnicas. Os co-catalisadores de ativação anteriormente citados e as técnicas de ativação foram previamente descritas com respeito aos diferentes complexos metálicos para polimerizações de olefina nas seguintes referências: EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, US-A-5.321.106, US-A-5.721.185, US-A-5.350.723, US-A-5.425.872, US-A-5.625.087, US-A-5.883.204, US-A-5.919.983, US-A-5.783.512, WO 99/15534 e WO 99/42467.

[0157] Combinações de ácidos de Lewis neutros, especialmente a combinação de um composto de trialkilalumínio tendo de 1 a 4 carbonos em cada grupo alkila e um composto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado tendo de 1 a 20 carbonos em cada grupo hidrocarbila, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, outras combinações de tais misturas com ácido de Lewis neutro com um alumoxano polimérico ou oligomérico em combinações de um ácido de Lewis neutro simples, especialmente tris(pentafluorofenil)borano com um alumoxano polimérico ou oligomérico podem ser usados como co-catalisadores de

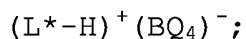
ativação. Razões molares preferidas de complexo metálico: tris(pentafluorofenil-borano:alumoxano são de 1:1:1 a 1:5:20, mais preferivelmente 1:1:1,5 a 1:5:10.

[0158] Compostos formadores de íons adequados úteis como co-cotalisadores numa concretização da presente invenção compreendem um cátion que é um ácido Bronsted capaz de doar um próton e um ânion  $A^-$  não-coordenante compatível. Conforme aqui utilizado, o termo "não-coordenante" significa um ânion ou substância que ou não se coordena com metal do Grupo 4 contendo complexo precursor e o derivado catalítico derivado do mesmo, ou que é apenas fracamente coordenado(a) com tais complexos, permanecendo assim suficientemente lábil para ser deslocado(a) por uma base de Lewis neutra. Um ânion não-coordenante refere-se especificamente a um ânion que, quando funcionando como um ânion equilibrador de carga num complexo metálico catiônico não transfere um substituinte ou fragmento aniônico do mesmo para dito cátion formando assim complexos neutros. "Ânions compatíveis" são ânions que não são degradados até a neutralidade quando o complexo inicialmente formado se decompõe e que não interferem com a polimerização posterior desejada ou outros usos do complexo.

[0159] Ânions preferidos são os que contém um complexo de coordenação simples compreendendo um núcleo metálico ou metalóide contendo carga, cujo ânion é capaz de equilibrar a carga da espécie de catalisador ativo (o cátion metálico) que pode ser formada quando os dois componentes forem combinados. Da mesma forma, dito ânion deve ser suficientemente lábil para ser deslocado por compostos olefínicos, diolefínicos e acetilenicamente insaturados ou outras bases de Lewis neutras, tais como éteres ou nitrilas. Metais apropriados



[0162] Numa concretização mais preferida, d é um, ou seja, o contra-íon possui uma carga negativa simples e é A<sup>-</sup>. Co-catalisadores de ativação compreendendo boro que são particularmente úteis na preparação de catalisadores da invenção podem ser representados pela seguinte fórmula geral:



onde:

L\* é conforme previamente definido;

B é boro num estado de oxidação formal de 3; e

Q é grupo hidrocarbila, hidrocarbiloxi, hidrocarbila fluorado, hidrocarbiloxi fluorado, ou sililhidrocarbila fluorado de até 20 átomos não de hidrogênio, sob a condição de que em não mais do que uma ocorrência Q seja hidrocarbila.

[0163] Sais de base de Lewis preferidos são sais de amônio, mais preferivelmente sais de trialquilamônio contendo um ou mais grupos alquila C<sub>12-40</sub>. O mais preferivelmente, Q em cada ocorrência é grupo alquila fluorado, especialmente um grupo pentafluorofenila.

[0164] Exemplos ilustrativos porém não restritivos de compostos de boro que podem ser usados como um co-catalisador de ativação na preparação dos catalisadores melhorados da presente invenção são sais de amônio tri-substituídos tais como:

borato de trimetilamônio tetrakis(pentafluorofenila)

borato de trietilamônio tetrakis(pentafluorofenila),

borato de tripropilamônio tetrakis(pentafluorofenila),

borato de tri(n-butil)amônio tetrakis(pentafluorofenila),

borato de tri(sec-butil)amônio tetrakis(pentafluorofenila),

borato de N,N-dimetilanilínio tetrakis(pentafluorofenila),

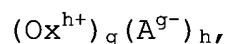
borato de N,N-dimetilanilínio n-butiltris(pentafluorofenila),

borato de N,N-dimetilanilínio benziltris(pentafluorofenila),  
 borato de N,N-dimetilanilínio tetracis(4-(t-butildimetilsilil)2,3,5,6-tetrafluorofenila),  
 borato de N,N-dimetilanilínio tetracis(4-triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenila),  
 borato de N,N-dimetilanilínio pentafluorofenoxitris(pentafluorofenila),  
 borato de N,N-dietilanilínio tetracis(pentafluorofenila),  
 borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilínio tetracis(pentafluorofenila),  
 borato de dimetiloctadecilamônio tetracis(pentafluorofenila),  
 borato de metildiocadecilamônio tetracis(pentafluorofenila),  
 sais de dialquilamônio tais como:  
 borato de di(i-propil)amônio tetracis(pentafluorofenila),  
 borato de metiloctadecilamônio tetracis(pentafluorofenila),  
 borato de metiloctadodecilamônio tetracis(pentafluorofenila),  
 e  
 borato de dioctadecilamônio tetracis(pentafluorofenila);  
 sais de fosfônio tri-substituídos tais como:  
 borato de trifenilfosfônio tetracis(pentafluorofenila),  
 borato de metildiocadecilfosfônio tetracis(pentafluorofenila), e  
 borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfônio tetracis(pentafluorofenila);  
 sais de oxônio di-substituídos tais como:  
 borato de difeniloxônio tetracis(pentafluorofenila),  
 borato de di(o-tolil)oxônio tetracis(pentafluorofenila), e  
 borato de di(octadecil)oxônio tetracis(pentafluorofenila);  
 sais de sulfônio di-substituídos, tais como:  
 borato de di(o-tolil)sulfônio tetracis(pentafluorofenila), e

borato de metilcotadecilsulfônio tetrakis(pentafluorofenila).

[0165] Cátions  $(L^*-H)^+$  preferidos são os cátions de metildiocetadecilamônio, cátions de dimetildiocetadecilamônio e cátions de amônio derivados de misturas de trialkilaminas contendo um ou 2 grupos  $C_{14-18}$ .

[0166] Outro co-catalisador de ativação formador de íons compreende um sal de um agente de oxidação catiônico e um ânion não-coordenante compatível representado pela fórmula:



onde:

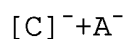
$Ox^{h+}$  é um agente de oxidação catiônico tendo uma carga de  $h^+$ ;

$h$  é um número inteiro de 1 a 3; e

$A^{g-}$  e  $g$  são conforme anteriormente definido.

[0167] Exemplos de agentes de oxidação catiônicos incluem: ferrocênio, ferrocênio substituído com hidrocarbila,  $Ag^+$ ,  $Pb^{+2}$ . Concretizações preferidas de  $A^{g-}$  são os ânions previamente definidos com respeito aos co-catalisadores de ativação contendo ácido de Bronsted, especialmente borato de tetrakis(pentafluorofenila).

[0168] Outro co-catalisador de ativação formador de íons apropriado compreende um composto que é um sal de íon de carbênio ou um ânion compatível não-coordenante representado pela fórmula:



onde:

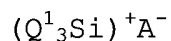
$[C]^+$  é um íon de carbênio  $C_{1-20}$ ; e

$A^-$  é um ânion não-coordenante compatível tendo uma carga de  $-1$ .

Um íon de carbênio é o cátion de tritila, que é trifenilmetílio.

[0169] Um outro co-catalisador de ativação formado de íon

apropriado compreende um composto que é um sal de um íon de silílio e um ânion não-coordenante compatível representado pela fórmula:



onde:

$Q^1$  é um hidrocarbila  $C_{1-10}$  e  $A^-$  é conforme previamente definido.

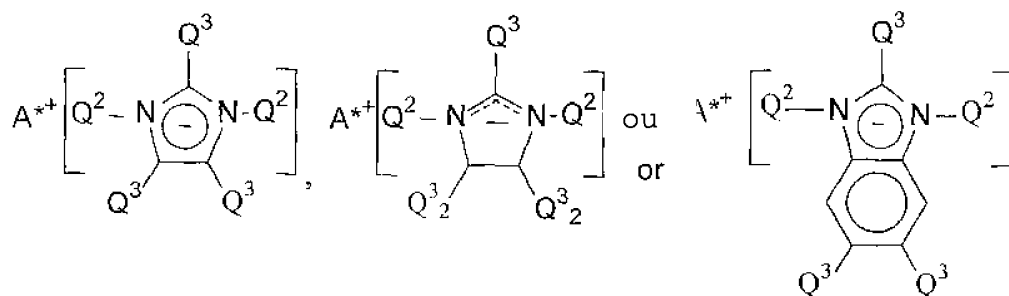
[0170] Co-catalisadores de ativação de sal de silílio são borato de trimetilsilílio tetrakis pentafluorofenila, borato de trietilsilílio tetrakis pentafluorofenila, e adutos dos mesmos substituídos com éter. Sais de silílio foram anteriormente descritos de forma genérica em J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1993, 383-384, bem como Lambert, J.B. et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. O uso dos sais de silílio como co-catalisadores de ativação para catalisadores de polimerização por adição é descrito em US-A-5.625.087.

[0171] Certos complexos de alcoóis, mercaptanos, silanóis, e oximas com tris(pentafluorofenil)borano são também ativadores eficazes de catalisador e podem ser usados de acordo com a presente invenção. Tais co-catalisadores são descritos em US-A-5.296.433.

[0172] Co-catalisadores de ativação apropriados para uso na presente invenção também incluem alumoxanos poliméricos ou oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado com triisobutilalumínio (MMAO), ou isobutilalumoxano; alumoxanos modificados com ácido de Lewis, especialmente alumoxanos modificados com tri(hidrocarbíl)alumínio perhalogenado ou tri(hidrocarbíl)boro perhalogenado, tendo de 1 a 10 carbonos

em cada grupo hidrocarbila ou hidrocarbila halogenado, e o mais especialmente alumoxanos modificados com tris(pentafluorofenil)borano. Tais co-catalisadores são previamente descritos nas patentes americanas 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521 e 6.696.379.

[0173] Uma classe de co-catalisadores compreendendo ânions não-coordenantes genericamente designados ânions expandidos, descritos na patente americana 6.395.671, podem ser apropriadamente empregados para ativar os complexos metálicos da presente invenção para polimerização de olefina. Geralmente, esses co-catalisadores (ilustrados pelos que têm ânions de imidazolida, imidazolida substituído, imidazolinida, imidazolinida substituído, benzimidazolida ou benzimidazolida substituído) podem ser ilustrados como segue:



onde:

$A^{*+}$  é um cátion, especialmente um cátion contendo próton, e preferivelmente é um cátion de trihidrocarbilmônio contendo um ou dois grupos alquila  $C_{10-40}$ , especialmente um cátion de metildi(alquil  $C_{14-20}$ )amônio,

$Q^3$ , independentemente em cada ocorrência, é hidrogênio ou um grupo halo, hidrocarbila, halocarbila, halohidrocarbila, sililhidrocarbila ou silila (inclusive mono, di e tri(hidrocarbíl)silil) de até 30 átomos não contando o hidrogênio, preferivelmente alquila  $C_{1-20}$ , e



$Q^2$  é tris(pentafluorofenil)borano ou tris(pentafluorofenil)alumano).

[0174] Exemplos desses ativadores catalíticos incluem sais de trihidrocarbamilamônio, especialmente sais de metildi(alquil  $C_{14-20}$ ) amônio de:

bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)-imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)-imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbenzimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)benzimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(undecil)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolinida,

bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolinida,  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-heptadecilimidazolinida,  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-  
bis(undecil)imidazolinida,  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-4,5-  
bis(heptadecil)imidazolinida,  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-  
dimetilbenzimidazolidida, e  
bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-5,6-  
bis(undecil)benzimidazolidida.

[0175] Outros ativadores incluem os descritos na publicação PCT WO 98/07515 tais como tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. Combinações de ativadores são previstas na invenção, por exemplo, alumoxanos e ativadores ionizantes em combinações, vide por exemplo, EP-A-0 573120, publicações PCT WO 94/07928 e WO 95/14044 e patentes americanas 5.153.157 e 5.453.410. WO 98/09996 descreve compostos catalisadores de ativação com percloratos, periodatos e iodatos, inclusive seus hidratos. WO 99/18135 descreve o uso de ativadores de organoboroalumínio. WO 03/10171 descreve ativadores de catalisador que são adutos de ácidos de Bronsted com ácidos de Lewis. Outros ativadores ou métodos para ativar um composto catalisador são descritos por exemplo nas patentes americanas 5.849.852, 5.859.653, 5.869.723, EP-A-615981 e publicação PCT WO 98/32775. Todos os ativadores de catalisador anteriormente citados, bem como qualquer outro ativador conhecido para catalisadores de complexo de metal de transição podem ser empregados isoladamente ou em combinação de acordo com a presente invenção, porém, para melhores resultados são evitados os co-

catalisadores contendo alumoxano.

[0176] A razão molar de catalisador/co-catalisador empregada preferivelmente varia de 1:10.000 a 100:1, mais preferivelmente de 1:5000 para 10:1, o mais preferivelmente de 1:1000 para 1:1. Alumoxano, quando utilizado por si mesmo como co-catalisador de ativação, é empregado em grande quantidade, geralmente pelo menos 100 vezes a quantidade de complexo metálico numa base molar. Tris(pentafluorofenil)borano, quando usado como co-catalisador de ativação é empregado numa razão molar para o complexo metálico de 0,5:1 a 10:1, mais preferivelmente de 1:1 para 6:1, o mais preferivelmente de 1:1 para 5:1. Os co-catalisadores de ativação restantes são geralmente empregados numa quantidade aproximadamente equimolar com o complexo metálico.

[0177] O processo da invenção empregando catalisador A, catalisador B, um ou mais co-catalisadores, e agente de transporte de cadeia C pode ser ainda elucidado por referência à Figura 1, onde está ilustrado o local de catalisador ativado A, 10, que sob condições de polimerização forma uma cadeia polimérica, 13, ligada ao local de catalisador ativo 12. De forma similar, o local de catalisador ativo B, 20, produz uma cadeia polimérica diferenciada, 23, ligada ao local de catalisador ativo, 22. Um agente de transporte de cadeia C1, ligado à cadeia polimérica produzida pelo catalisador ativo B, 14, troca sua cadeia polimérica 23, pela cadeia polimérica, 13, ligada ao local catalítico A. O crescimento adicional de cadeia sob condições de polimerização causa a formação de um copolímero em multibloco, 18, ligado ao local de catalisador ativo A. De

forma similar, o agente de transporte de cadeia C2, ligado a uma cadeia polimérica produzida pelo local de catalisador ativo A, 24, troca sua cadeia polimérica, 13, pela cadeia polimérica 23, ligada ao local de catalisador B.

[0178] O crescimento de cadeia adicional sob condições de polimerização causa formação de um copolímero em multibloco, 28, ligado ao local de catalisador ativo B. Os copolímeros em multibloco crescentes são repetidamente trocados entre o catalisador ativo A e o catalisador ativo B por meio de agente de transporte C, resultando na formação de um bloco ou segmento com diferentes propriedades, sempre que ocorrer troca para o local de catalisador ativo oposto. As cadeias poliméricas crescentes podem ser recuperadas enquanto ligadas a um agente de transporte de cadeia e funcionalizadas se desejado. Alternativamente, o polímero resultante pode ser recuperado através de cisão do local de catalisador ativo ou agente de transporte, mediante o uso de uma fonte de próton ou de outro agente de veneno.

[0179] Acredita-se (sem desejo de se vincular a tal crença) que a composição dos respectivos segmentos ou blocos, e especialmente dos segmentos terminais das cadeias poliméricas pode ser influenciada pela seleção de condições de processo ou de outras variáveis de processo. Nos polímeros da invenção, a natureza dos segmentos terminais é determinada pelas taxas relativas de transferência ou terminação de cadeia para os respectivos catalisadores, bem como pelas taxas relativas de transporte de cadeia. Possíveis mecanismos de terminação de cadeia incluem, porém não se limitam a, eliminação de  $\beta$ -hidrogênio, transferência de  $\beta$ -hidrogênio para monômero, eliminação de  $\beta$ -metila, e transferência de

cadeia para hidrogênio ou outro reagente de extremidade de cadeia, tal como um organosilano ou agente funcionalizante de cadeia. Conseqüentemente, quando uma baixa concentração de agente de transporte de cadeia é utilizada, a maioria de extremidades de cadeia polimérica será gerada no reator de polimerização por um dos seguintes mecanismos de terminação de cadeia anteriormente citados e as taxas relativas de terminação de cadeia para o catalisador (A) e (B) determinarão a porção de terminação de cadeia predominante. Ou seja, o catalisador com a taxa mais rápida de terminação de cadeia produzirá relativamente mais segmentos de terminação de cadeia no polímero acabado.

[0180] Ao contrário, quando uma alta concentração de agente de transporte de cadeia é empregada, a maioria das cadeias poliméricas dentro do reator e ao sair da zona de polimerização são ligados ou unidos ao agente de transporte de cadeia. Sob essas condições de reação, as taxas relativas de transferência de cadeia dos catalisadores de polimerização e a taxa relativa de transporte de cadeia dos dois catalisadores determinam principalmente a identidade da porção de terminação de cadeia. Se o catalisador (A) tiver uma taxa de transferência de cadeia e/ou de transporte de cadeia mais rápida do que o catalisador (B), então a maioria dos segmentos de extremidade de cadeia serão os produzidos pelo catalisador (A).

[0181] Em concentrações intermediárias de agente de transporte de cadeia, todos os três fatores anteriormente citados são instrumentais ao determinar a identidade do bloco polimérico final. A metodologia anteriormente citada pode ser expandida para a análise de polímeros em multibloco tendo

mais do que dois tipos de bloco e para controlar as extensões de bloco médias e as seqüências de bloco para esses polímeros. Por exemplo, a utilização de uma mistura de catalisadores 1, 2 e 3 com um agente de transporte de cadeia, para o qual cada tipo de catalisador faz um tipo diferente de bloco polimérico, produz um copolímero em bloco linear com três tipos de bloco diferentes. Além disso, se a relação da taxa de transporte para a taxa de propagação para os três catalisadores seguir a ordem  $1>2>3$ , então a extensão de bloco média para os três tipos de bloco seguirão a ordem  $3>2>1$  e haverá menos casos de blocos de 2 tipos adjacentes para blocos de 3 tipos do que blocos de 1 tipo adjacentes para blocos de 2 tipos.

[0182] Existe um método para controlar a distribuição de extensão de bloco dos diversos tipos de bloco. Por exemplo, selecionando-se catalisadores 1, 2 e 3 (onde 2 e 3 produzem substancialmente o mesmo tipo de bloco polimérico) e um agente de transporte de cadeia, e a taxa de transporte seguindo a ordem de  $1>2>3$ , o polímero resultante terá uma distribuição bimodal de extensões de bloco feitos a partir dos catalisadores 2 e 3.

[0183] Durante a polimerização, a mistura de reação compreendendo um ou mais monômeros é contatada com a composição de catalisador ativado de acordo com quaisquer condições de polimerizações adequadas. O processo é caracterizado pelo uso de temperaturas e pressões elevadas. Hidrogênio pode ser empregado como um agente de transferência de cadeia para controle de peso molecular de acordo com técnicas conhecidas, se desejado. Como em outra polimerização similar, é altamente desejável que os monômeros e solventes

empregados sejam de pureza suficientemente alta, para que não ocorra desativação do catalisador. Qualquer técnica apropriada para purificação de monômero, tal como desvolatilização sob pressão reduzida, contato com crivos moleculares ou alumina com alta área superficial, ou uma combinação dos processos anteriormente citados pode ser empregada. O habilitado na técnica apreciará que a relação de agente de transporte de cadeia para um ou mais catalisadores e/ou monômeros no processo da presente invenção pode ser alterada para produzir polímeros diferindo em uma ou mais propriedades químicas ou físicas.

[0184] Suportes podem ser empregados na presente invenção, especialmente em polimerizações em fase gasosa ou pastosa. Suportes adequados incluem óxidos metálicos, óxidos metalóides sólidos, particulados, de alta área superficial, ou suas misturas (permutavelmente designados como óxido inorgânico). Os exemplos incluem: talco, sílica, alumina, magnésia, titânia, zircônia,  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ , aluminosilicatos, borosilicatos, argilas, e suas misturas. Suportes adequados preferivelmente possuem uma área superficial conforme determinado por porosimetria de nitrogênio utilizando o método B.E.T. de 10 a 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  e preferivelmente de 100 a 600  $\text{m}^2/\text{g}$ . O tamanho de partícula médio é tipicamente de 0,1 a 500  $\mu\text{m}$ , preferivelmente de 1 a 200  $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente 10 a 100  $\mu\text{m}$ .

[0185] Numa concretização da invenção, a presente composição de catalisador e suporte opcional podem ser secados por pulverização ou de outra forma recuperados na forma sólida, particulada para prover uma composição que seja prontamente transportada e manuseada. Métodos apropriados

para secar por pulverização uma pasta contendo líquido são bastante conhecidos no estado da técnica e empregados proveitosamente na presente invenção. Técnicas preferidas para secar por pulverização composições de catalisador para uso na presente invenção são descritas em US-A's-5.648.310 e 5.672.669.

[0186] A polimerização é desejavelmente conduzida como polimerização contínua, preferivelmente uma polimerização contínua em solução, na qual componentes de catalisador, agente(s) de transporte, monômeros, e opcionalmente solvente, adjuvantes, varredores, e auxiliares de polimerização são continuamente supridos à zona de reação e o produto polimérico continuamente removido da mesma. Dentro do escopo dos termos "contínuo" e "continuamente" conforme utilizado neste contexto, estão os processos em que há adições intermitentes de reagentes e remoção de produtos em pequenos intervalos regulares e irregulares, de forma que, ao longo do tempo, o processo como um todo seja substancialmente contínuo.

[0187] As composições de catalisador podem ser vantajosamente empregadas num processo de polimerização de alta pressão, em solução, ou em fase gasosa ou pastosa. Para um processo de polimerização em solução é desejável empregar dispersões homogêneas dos componentes de catalisador num diluente líquido no qual o polímero seja solúvel sob as condições de polimerização empregadas. Um tal processo utilizando uma sílica extremamente fina ou agente dispersante similar para produzir tal dispersão de catalisador homogênea, onde o complexo metálico ou o co-catalisador é fracamente solúvel, é descrito em US-A-5.783.512. Um processo em solução



para preparar os polímeros novos da presente invenção, especialmente um processo em solução contínua é preferivelmente conduzido a uma temperatura entre 80°C e 250°C, mais preferivelmente entre 100°C e 210°C e o mais preferivelmente entre 110°C e 210°C. Um processo de alta pressão é geralmente conduzido a temperaturas de 100°C a 400°C e a pressões acima de 500 bar (50 MPa). Um processo em pasta tipicamente utiliza um diluente de hidrocarboneto inerte e temperaturas de 0°C até uma temperatura logo abaixo da temperatura na qual o polímero resultante se torna substancialmente solúvel no meio de polimerização inerte. Temperaturas preferidas numa polimerização em pasta são de 30°C, preferivelmente de 60°C até 115°C, preferivelmente até 100°C. As pressões tipicamente variam de atmosférica (100 kPa) até 500 psi (3,4 MPa).

[0188] Em todos os processos anteriormente citados, as condições de polimerização contínua ou substancialmente contínua são preferivelmente empregadas. O uso de tais condições de polimerização, especialmente processos de polimerização em solução especialmente contínua empregando duas ou mais espécies de catalisador de polimerização ativa, permite o uso de temperaturas elevadas de reator que resulta na produção econômica de copolímeros em multibloco ou segmentados com altos rendimentos e eficiências. Tanto as condições de reação homogêneas como as do tipo de fluxo pistonado podem ser empregadas. As últimas condições são preferidas quando se deseja a redução gradual da composição em bloco.

[0189] Tanto as composições de catalisador (A) como (B) podem ser preparadas como uma composição homogênea mediante

adição dos complexos metálicos necessários a um solvente no qual a polimerização será conduzida ou num diluente compatível com a mistura de reação final. O co-catalisador ou ativador desejado e o agente de transporte podem ser combinados com a composição de catalisador seja antes, simultaneamente com ou após a combinação com os monômeros a serem polimerizados e qualquer diluente de reação adicional.

[0190] Os ingredientes individuais, bem como qualquer composição de catalisador ativo devem ser sempre protegidos de oxigênio e umidade. Portanto, os componentes de catalisador, agente de transporte e catalisadores ativados devem ser preparados e armazenados numa atmosfera livre de oxigênio e umidade, preferivelmente um gás inerte e seco tal como nitrogênio.

[0191] Sem limitar em nenhum aspecto o escopo da invenção, um meio de conduzir tal processo de polimerização consta a seguir. Num reator de tanque agitado, os monômeros a serem polimerizados são introduzidos continuamente juntos com qualquer solvente ou diluente. O reator contém uma fase líquida composta substancialmente de monômeros juntamente com qualquer solvente ou diluente e polímero dissolvido. Solventes preferidos incluem hidrocarbonetos  $C_{4-10}$  ou suas misturas, especialmente alcanos tais como hexano ou misturas de alcanos, bem como um ou mais monômeros empregados na polimerização.

[0192] Os catalisadores (A) e (B) juntamente com o co-catalisador e agente de transporte de cadeia são contínua ou intermitentemente introduzidos na fase líquida do reator ou qualquer porção reciclada do mesmo. A temperatura e pressão do reator podem ser controladas ajustando-se a relação de

solvente/monômero, a taxa de adição de catalisador, bem como resfriando-se ou aquecendo-se serpentinas, camisas ou ambas. A taxa de polimerização é controlada pela taxa de adição de catalisador. O teor de etileno do produto polimérico é determinado pela relação de etileno para comonômero no reator, que é controlada manipulando-se as respectivas taxas de alimentação desses componentes ao reator. O peso molecular do produto polimérico é controlado, opcionalmente, controlando-se outras variáveis de polimerização, tais como a temperatura, concentração de monômero, ou através do agente de transferência de cadeia previamente mencionado, conforme é conhecido no estado da técnica. Ao deixar o reator, o efluente é contatado com um veneno de catalisador tal como água, vapor ou álcool. A solução de polímero é opcionalmente aquecida, e o produto polimérico é recuperado chamejando-se monômeros gasosos, bem como solvente ou diluente residual sob pressão reduzida, e, se necessário, conduzir desvolatização adicional em equipamento tal como uma extrusora de desvolatização. Num processo contínuo, o tempo de permanência médio do catalisador e do polímero no reator é geralmente de 5 minutos a 8 horas, e preferivelmente de 10 minutos a 6 horas.

[0193] Alternativamente, a polimerização anteriormente citada pode ser conduzida num reator em laço contínuo com ou sem um gradiente de monômero, catalisador ou agente de transporte estabelecido entre diferentes regiões do mesmo, opcionalmente acompanhado de adição separada de catalisadores e/ou agente de transferência de cadeia, e operando sob condições de polimerização em solução adiabáticas ou não-adiabáticas ou combinações das condições de reator

anteriormente citadas. Exemplos de reator em laço adequados e de uma variedade de condições operacionais adequadas para uso com os mesmos são encontrados em USPs 5.977.251, 6.319.989 e 6.683.149.

[0194] Embora não desejado, a composição de catalisador pode também ser preparada e empregada como um catalisador heterogêneo adsorvendo-se os componentes necessários sobre um sólido particulado inorgânico ou orgânico inerte, conforme previamente descrito. Numa concretização preferida, um catalisador heterogêneo é preparado coprecipitando-se o complexo metálico e o produto de reação de um composto inorgânico inerte e um ativador contendo hidrogênio ativo, especialmente o produto de reação de um composto de tri(alquil C<sub>1-4</sub>)alumínio e de um sal de amônio de um borato de hidroxiariltris(pentafluorofenila), tal como um sal de amônio de borato de (4-hidroxi-3,5-diterciaributilfenil)tris(pentafluorofenila). Quando preparada na forma heterogênea ou suportada, a composição de catalisador pode ser empregada numa polimerização em fase pastosa ou gasosa. Como limitação prática, a polimerização em pasta ocorre em diluentes líquidos nos quais o produto polimérico é substancialmente insolúvel. Preferivelmente, o diluente para polimerização em pasta é um ou mais hidrocarbonetos com menos de 5 átomos de carbono. Se desejado, hidrocarbonetos saturados tais como etano, propano ou butano podem ser usados, no todo ou em parte, como diluente. Como numa polimerização em solução, o comonômero de  $\alpha$ -olefina ou uma mistura de diferentes monômeros de  $\alpha$ -olefina podem ser usados no todo ou em parte como diluente. O mais preferivelmente, pelo menos uma parte importante do

diluyente compreende o monômero ou monômeros de  $\alpha$ -olefina a serem polimerizados.

[0195] Preferivelmente, para uso em processos de polimerização em solução, o material de suporte e o catalisador resultante tem um diâmetro médio de partícula de 20 a 200  $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente de 30 $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$ , e o mais preferivelmente de 50  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ . Preferivelmente para uso em processo de polimerização em pasta, o suporte possui um diâmetro médio de partícula de 1  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente de 5 $\mu\text{m}$  a 100 $\mu\text{m}$  e o mais preferivelmente de 10 $\mu\text{m}$  a 80 $\mu\text{m}$ .

[0196] Os processos de polimerização em fase gasosa adequado para uso nesta invenção são substancialmente similares aos processos conhecidos, utilizados comercialmente em larga escala para a fabricação de copolímeros de polipropileno, etileno/ $\alpha$ -olefina e outros polímeros olefínicos. O processo em fase gasosa empregado pode ser, por exemplo, do tipo que emprega um leito mecanicamente agitado ou um leito fluidificado a gás como zona de reação de polimerização. Preferido é o processo em que a reação de polimerização é conduzida num reator de polimerização cilíndrico vertical contendo um leito fluidificado de partículas de polímero suportado ou suspenso acima de uma placa perfurada ou grade de fluidificação, através de um fluxo de gás de fluidificação.

[0197] O gás empregado para fluidificar o leito compreende o monômero ou monômeros a serem polimerizados, e também serve como meio de troca térmica para remover calor de reação do leito. Os gases quentes emergem do topo do reator, normalmente através de uma zona de tranquilização, também

conhecida como zona de redução de velocidade, tendo um diâmetro maior do que o do leito fluidificado onde as partículas finas arrastadas na corrente de gás têm a oportunidade de gravitar de volta ao leito. Pode também ser vantajoso utilizar um ciclone para remover partículas ultrafinas da corrente de gás quente. O gás é então normalmente reciclado para o leito por meio de um soprador ou compressor e um ou mais trocadores de calor para remover o gás do calor de polimerização.

[0198] Um método preferido para resfriar o leito, além do resfriamento provido pelo gás de reciclagem resfriado, é alimentar um líquido volátil ao leito para prover um efeito de resfriamento evaporativo, freqüentemente designado como operação no modo de condensação. O líquido volátil empregado neste caso pode ser, por exemplo, um líquido volátil inerte, por exemplo, um hidrocarboneto insaturado tendo de 3 a 8, preferivelmente de 4 a 6 átomos de carbono. Caso o monômero ou comonômero, por si próprio, for um líquido volátil, ou puder ser condensado para prover tal líquido, este poderá ser adequadamente alimentado ao leito para prover um efeito de resfriamento evaporativo. O líquido volátil evapora no leito fluidificado a quente, para formar gás que se mistura com o gás fluidificante. Se o líquido volátil for um monômero ou comonômero, sofrerá alguma polimerização no leito. O líquido evaporado então emerge do reator como parte do gás de reciclagem quente e entra na parte de compressão/troca de calor do laço de reciclagem. O gás de reciclagem é resfriado no trocador de calor e, se a temperatura na qual o gás for resfriado estiver abaixo do ponto de orvalho, o líquido se precipitará do gás. Esse líquido é desejavelmente reciclado

continuamente para o leito fluidificado. É possível reciclar o líquido precipitado para o leito como gotículas de líquido carregadas na corrente de gás de reciclagem. Esse tipo de processo é descrito, por exemplo em EP-89691; US 4.543.399; WO-94/25495 e US 5.352.749. Um método particularmente preferido para reciclar o líquido para o leito consiste em separar o líquido da corrente de gás de reciclagem e reinjetar esse líquido diretamente no leito, preferivelmente usando um método que gere gotículas finas do líquido dentro do leito. Esse tipo de processo é descrito em WO-94/28032.

[0199] A reação de polimerização que ocorre no leito fluidificado a gás é catalisada pela adição contínua ou semi-contínua da composição de catalisador de acordo com a invenção. A composição de catalisador pode ser submetida a uma etapa de pré-polimerização, por exemplo, polimerizando-se uma pequena quantidade de monômero olefínico num diluente líquido inerte, para também prover um composto de catalisador compreendendo partículas de catalisador suportado embutidas em partículas de polímero olefínico.

[0200] O polímero é produzido diretamente no leito fluidificado através de polimerização do monômero ou mistura de monômeros sobre partículas fluidificadas de composição de catalisador, composição de catalisador suportado ou composição de catalisador pré-polimerizado dentro do leito. O início da reação de polimerização é obtido utilizando-se um leito de partículas poliméricas pré-formadas, que são preferivelmente similares ao polímero desejado, e condicionando-se o leito através de secagem com gás inerte ou nitrogênio antes de introduzir a composição de catalisador, os monômeros e quaisquer outros gases que se deseja ter na

corrente de gás de reciclagem, tal como gás diluente, agente de transferência de cadeia de hidrogênio, ou um gás condensável inerte ao se operar no modo de condensação em fase gasosa. O polímero produzido é descarregado continuamente ou de forma semi-contínua do leito fluidificado conforme desejado.

[0201] Os processos em fase gasosa mais adequados para a prática da presente invenção são processos contínuos que proporcionam o suprimento contínuo de reagentes à zona de reação do reator e a remoção de produtos da zona de reação do reator, provendo assim um ambiente em estado constante em macro escala na zona de reação do reator. Os produtos são prontamente recuperados mediante exposição à pressão reduzida e opcionalmente temperaturas elevadas (desvolatilização) de acordo com técnicas conhecidas. Tipicamente, o leito fluidificado do processo em fase gasosa é operado a temperaturas superiores a 50°C, preferivelmente de 60°C a 110°C, mais preferivelmente de 70°C a 110°C.

[0202] Exemplos de processo em fase gasosa que são adaptáveis para uso no processo desta invenção são descritos nas patentes americanas 4.588.790; 4.543.399; 5.352.749; 5.436.304; 5.405.922; 5.462.999; 5.461.123; 5.453.471; 5.032.562; 5.028.670; 5.473.028; 5.106.804; 5.556.238; 5.541.270; 5.608.019 e 5.616.661.

[0203] Conforme anteriormente mencionado, derivados funcionalizados de copolímeros em multibloco são também incluídos na presente invenção. Exemplos incluem polímeros metalados onde o metal é o resíduo do catalisador ou agente de transporte de cadeia empregado, bem como outros derivados dos mesmos, por exemplo, o produto de reação de um polímero



metalado com uma fonte de oxigênio e então com água para formar um polímero com terminação hidroxila. Em outra concretização, ar suficiente ou outros agentes de resfriamento são adicionados para clivar algumas ou todas as ligações de agente de transporte-polímero, convertendo assim pelo menos uma porção do polímero num polímero com terminação hidroxila. Exemplos adicionais incluem polímeros com terminação olefina formados pela eliminação de  $\beta$ -hidreto e insaturação etilênica no polímero resultante.

[0204] Numa concretização da invenção, o copolímero em multibloco pode ser funcionalizado através de maleação (reação com anidrido maleico ou seu equivalente), metalação (tal como com reagente de alquil lítio, opcionalmente na presença de uma base de Lewis, especialmente uma amina, tal como tetrametiletilenodiamina) ou através da incorporação de um dieno ou olefina mascarada num processo de copolimerização. Após polimerização envolvendo uma olefina mascarada, o grupo mascarante, por exemplo um trihidrocarbilsilano, pode ser removido, expondo assim um resíduo mais prontamente funcionalizado. Técnicas para funcionalização de polímeros são bastante conhecidas e descritas por exemplo em USP 5.543.458 e em outros documentos.

[0205] Devido ao fato de uma fração substancial do produto polimérico que sai do reator ser terminada com o agente de transporte de cadeia, a funcionalização adicional é relativamente fácil. A espécie de polímero metalado pode ser utilizada em reações químicas bastante conhecidas, tais como as adequadas para compostos de alquil-alumínio, alquil-gálio, alquil-zinco, ou alquila-Grupo 1 para formar produtos

poliméricos de amina, hidroxí, epoxi, cetona, éster, nitrila e outros produtos poliméricos com terminação funcionalizada. Exemplos de técnicas de reação adequadas que são adaptáveis para uso nesta invenção são descritas em Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", Vol.1 e 2 (1980) e outros textos padrão em síntese organometálica e orgânica.

#### PRODUTOS POLIMÉRICOS

[0206] Utilizando o presente processo, polímeros novos, especialmente interpolímeros de olefina, incluindo os copolímeros em multibloco de um ou mais monômeros olefínicos, são prontamente preparados. Desejavelmente, os polímeros são interpolímeros compreendendo na forma polimerizada etileno e pelo menos um comonômero de  $\alpha$ -olefina C<sub>3-20</sub>, e opcionalmente um ou mais comonômeros copolimerizáveis adicionais.  $\alpha$ -olefinas preferidas são as  $\alpha$ -olefinas C<sub>3-8</sub>. Comonômeros adequados são selecionados de diolefinas, olefinas cíclicas, e diolefinas cíclicas, compostos vinílicos halogenados, e compostos aromáticos de vinilideno. Mais particularmente os polímeros da presente invenção incluem as seguintes concretizações específicas.

[0207] Numa primeira concretização, a invenção é um interpolímero tendo pelo menos um ponto de fusão, T<sub>m</sub>, em graus Celsius e densidade, d\*, em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

$T_m > -2002,9 + 4538,5(d^*) - 2422,2(d^*)^2$  e onde o interpolímero tem um M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> de 1,7 a 3,5.

[0208] Numa segunda concretização, a invenção é um interpolímero tendo pelo menos um ponto de fusão T<sub>m</sub>, em graus Celsius e densidade, d\*, em gramas/centímetro cúbico, onde os

valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

$$T_m > -6288,1 + 13141(d^*) - 6720,3 (d^*)^2.$$

[0209] Numa terceira concretização, a invenção é um interpolímero tendo pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius e densidade,  $d^*$ , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

$$T_m \geq 858,91 - 1825,3(d^*) - 1112,8 (d^*)^2.$$

[0210] Numa quarta concretização, a invenção compreende um interpolímero compreendendo na forma polimerizada etileno e uma  $\alpha$ -olefina  $C_{3-8}$ , dito interpolímero tendo uma quantidade delta (o pico DSC mais alto menos o pico CRYSTAF mais alto) maior do que a quantidade,  $y^*$ , definida pela equação:

$$y^* > -0,1299 (\Delta H) + 62,81, \text{ preferivelmente a equação:}$$

$$y^* > -0,1299 (\Delta H) + 64,38 \text{ e mais preferivelmente a equação:}$$

$$y^* > -0,1299 (\Delta H) + 65,95,$$

[0211] a um calor de fusão de até 130 J/g, onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo (ou seja, o pico deve representar pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo) e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de 30°C e  $(\Delta H)$  será o valor numérico do calor de fusão em J/g. Mais preferivelmente ainda, o pico CRYSTAF mais alto compreende pelo menos 10 por cento do polímero cumulativo. As Figuras 3-27 e 36-49 mostram as curvas DSC e CRYSTAF para muitos exemplos da invenção, bem como para muitos polímeros comparativos. Os picos utilizados para calcular a quantidade delta,  $y^*$ , são identificados em cada figura juntamente com a área integrada sob a curva (indicando a porcentagem de polímero cumulativo). As Figuras

2 e 50 mostram dados plotados para os exemplos da invenção, bem como exemplos comparativos. As áreas de pico integradas e as temperaturas de pico são calculadas através de programa de desenho computadorizado fornecido pelo fabricante do instrumento. A linha diagonal mostrada para os polímeros comparativos de etileno octeno aleatórios corresponde à equação  $y^* = -0,1299 (\Delta H) + 62,81$ .

[0212] Numa quinta concretização, a invenção é um interpolímero tendo uma resistência à tração acima de 10 MPa, preferivelmente uma resistência à tração  $\geq 13$  MPa, e um alongamento na ruptura de pelo menos 600 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 700 por cento, ainda mais preferivelmente, pelo menos 800 por cento, e o mais altamente preferivelmente pelo menos 900 por cento numa taxa de separação de cabeça transversal de 11cm/minuto.

[0213] Numa sexta concretização, a invenção é um interpolímero tendo uma quantidade delta (temperatura de pico DSC mais alta (medida a partir da linha de base) menos a temperatura de pico CRYSTAF mais alta (ou seja, o valor numérico mais alto de  $dW/dT$ )) superior a 48°C e um calor de fusão maior ou igual a 130 J/gm, onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo (ou seja, o pico deve representar pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo) e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de 30°C. Mais preferivelmente ainda, o pico CRYSTAF mais alto compreende pelo menos 10 por cento do polímero cumulativo. As Figuras 3-27 e 36-49 mostram as curvas DSC e CRYSTAF para muitos exemplos da invenção, bem como muitos polímeros comparativos. Os picos utilizados para

calcular a quantidade delta,  $y^*$ , são identificados em cada figura juntamente com a área sob a curva (indicando porcentagem de polímero cumulativo). Nas Figuras 2 e 50, a linha vertical ilustra  $(\Delta H) = 130 \text{ J/g}$  e a linha horizontal ilustra  $y^*=48^\circ \text{ C}$ .

[0214] Numa sétima concretização, a invenção é um interpolímero tendo uma relação de módulo de armazenamento,  $G'(25^\circ \text{ C})/G'(100^\circ \text{ C})$  de 1 a 50, preferivelmente de 1 a 20, mais preferivelmente de 1 a 10, e uma deformação permanente à compressão a  $70^\circ \text{ C}$  de menos de 80 por cento, preferivelmente menos de 70 por cento, especialmente menos de 60 por cento, abaixo de uma deformação permanente à compressão de 0 por cento.

[0215] Numa oitava concretização, a invenção é um interpolímero tendo um calor de fusão inferior a  $85 \text{ J/g}$  e uma resistência de blocagem de pelotas igual ou inferior a 100 libras/pé quadrado ( $4800 \text{ Pa}$ ), preferivelmente igual ou inferior a 50 lbs/pé quadrado ( $2400 \text{ Pa}$ ) especialmente igual ou inferior a 5 libras/pé quadrado ( $240 \text{ Pa}$ ), e tão baixo quanto 0 libras/pé quadrado ( $0 \text{ Pa}$ ).

[0216] Numa nona concretização, a invenção é um interpolímero elastomérico não reticulado compreendendo, na forma polimerizada, pelo menos 50 moles por cento de etileno, tendo uma deformação permanente à compressão a  $70^\circ \text{ C}$  inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento, o mais preferivelmente inferior a 60 por cento.

[0217] Numa décima concretização, a invenção é um interpolímero olefínico, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por blocos ou segmentos múltiplos

de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo nas propriedades físicas ou químicas (interpolímero bloqueado), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado utilizando TREF, caracterizado pelo fato de dita fração ter um teor de comonômero molar mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento mais alto, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento mais alto, do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento daquela do polímero bloqueado. Preferivelmente, o  $M_w/M_n$  do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento da do interpolímero bloqueado e/ou interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso da do interpolímero bloqueado.

[0218] O teor de comonômero pode ser medido utilizando-se qualquer técnica adequada, com técnicas baseadas em espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) preferidas. Além disso, para polímeros ou misturas de polímeros tendo curvas TREF relativamente amplas, o polímero desejavelmente é primeiramente fracionado utilizando TREF em frações, cada qual tendo uma faixa de temperatura de eluição de 10°C ou menos. Ou seja, cada fração eluída tem uma janela de temperatura de coleta de 10°C ou menos. Utilizando esta técnica, ditos interpolímeros bloqueados têm pelo menos uma tal fração com um teor de comonômero molar mais alto do que

uma fração correspondente do interpolímero comparável.

[0219] Preferivelmente, para interpolímeros de etileno e 1-octeno, o interpolímero bloqueado possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C igual ou superior à quantidade  $(-0,2013)T + 20,07$ , mais preferivelmente igual ou superior à quantidade  $(-0,2013)T+21,07$ , onde T é o valor numérico da temperatura de pico de eluição da fração TREF sendo comparada, medida em °C.

[0220] A Figura 54 ilustra graficamente a concretização anterior da invenção para interpolímeros bloqueados de etileno e 1-octeno onde um gráfico do teor de comonômero versus temperatura de eluição TREF para diversos interpolímeros de etileno/1-octeno comparáveis (copolímeros aleatórios) são ajustados a uma linha representando  $(-0,2013)T+20,07$  (linha contínua). A linha para a equação  $(-0,2013)T+21,07$  é ilustrada por uma linha pontilhada. São também ilustrados os teores de comonômero para frações de diversos interpolímeros de etileno/1-octeno bloqueados da invenção (copolímeros em multibloco). Todas as frações de interpolímero bloqueado têm um teor de 1-octeno significativamente mais alto do que qualquer linha nas temperaturas de eluição equivalentes. Esse resultado é característico dos copolímeros em multibloco da invenção e acredita-se que isso se deve à presença de blocos diferenciados dentro das cadeias poliméricas, tendo natureza tanto cristalina como amorfa.

[0221] A Figura 55 ilustra graficamente a curva TREF e os teores de comonômero de frações de polímero para o Exemplo 5 e F comparativo. O pico eluindo de 40 para 130°C,

preferivelmente de 60°C para 95°C para ambos os polímeros é fracionado em três partes, cada parte eluindo numa faixa de temperatura inferior a 10° C. Dados reais para o Exemplo 5 são representados por triângulos. O habilitado na técnica apreciará que uma curva de calibração apropriada pode ser construída para interpolímeros compreendendo comonômeros diferentes e uma linha utilizada como comparação ajustada aos valores TREF obtidos de interpolímeros comparativos dos mesmos monômeros, preferivelmente copolímeros aleatórios feitos com um metaloceno ou outra composição catalisadora homogênea. Interpolímeros em bloco correspondendo à presente invenção são caracterizados por um teor de comonômero molar maior que o valor determinado a partir da curva de calibração na mesma temperatura TREF de eluição, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior.

[0222] Para copolímeros de etileno e de uma  $\alpha$ -olefina, os polímeros da invenção preferivelmente possuem um PDI de pelo menos 1,7, mais preferivelmente de pelo menos 2,0 e o mais preferivelmente de pelo menos 2,6, até um valor máximo de 5,0, mais preferivelmente até um máximo de 3,5 e especialmente até um máximo de 2,7, um calor de fusão de 80 J/g ou menos, um teor de etileno de pelo menos 50 por cento em peso, uma temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , inferior a -25°C, mais preferivelmente inferior a -30°C e/ou apenas uma  $T_m$ .

[0223] Os polímeros podem ser ainda caracterizados por uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 90°C bem como um módulo de flexão de 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa).



Alternativamente, os polímeros da presente invenção, podem ter uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1mm a uma temperatura de pelo menos 104°C bem como um módulo de flexão de pelo menos 3 kpsi (20 MPa). Os interpolímeros da invenção podem ser ainda caracterizados como tendo uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento, o mais preferivelmente inferior a 60 por cento. Os polímeros da invenção podem ainda ser caracterizados como tendo uma resistência à abrasão (ou perda de volume) inferior a 90 mm<sup>3</sup>. Além disso, os polímeros da invenção podem ter, isoladamente ou em combinação com quaisquer outras propriedades aqui descritas, um módulo de armazenamento, G', de forma que o log(G') seja igual ou superior a 400 kPa, preferivelmente igual ou superior a 1,0 MPa, a uma temperatura de 100°C. Além disso, os polímeros olefínicos da invenção possuem um módulo de armazenamento relativamente plano como função de temperatura na faixa de 0 a 100°C (conforme ilustra a Figura 35) que é característico de copolímeros em bloco, e anteriormente desconhecido para todo copolímero olefínico, especialmente um copolímero de etileno e uma ou mais  $\alpha$ -olefinas C<sub>3-8</sub> alifáticas. (Pelo termo "relativamente plano" neste contexto entende-se que o log G' (em Pascals) diminui em menos de uma ordem de grandeza entre 50 e 100°C, preferivelmente entre 0 e 100°C). Adicionalmente, os polímeros da invenção podem ter um índice de fusão, I<sub>2</sub>, de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferivelmente de 0,01 a 1000g/10 minutos, mais preferivelmente de 0,01 a 500g/10 minutos, e especialmente de 0,01 a 100g/10 minutos. Os polímeros da invenção podem ter pesos moleculares, M<sub>w</sub>, de

1.000g/mole a 5.000.000g/mole, preferivelmente de 1000g/mole a 1.000.000, preferivelmente de 10.000 g/mole a 500.000 g/mole, e especialmente de 10.000 g/mole a 300.000 g/mole. A densidade dos polímeros da invenção pode ser de 0,80 a 0,99 g/cm<sup>3</sup> e preferivelmente para polímeros contendo etileno de 0,85g/cm<sup>3</sup> a 0,97 g/cm<sup>3</sup>.

[0224] Os polímeros da invenção podem ser diferenciados dos copolímeros aleatórios convencionais, misturas físicas de polímeros, e copolímeros em bloco preparados através de adição seqüencial de monômero, catalisadores fluxionais, técnicas de polimerização aniônica ou catiônica ativa. Particularmente, em comparação com um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e teor de monômero com cristalinidade ou módulo equivalente, os polímeros da invenção possuem melhor resistência térmica (mais alta) quando medida através de ponto de fusão, temperatura de penetração TMA mais alta, resistência à tração mais alta sob alta temperatura, e/ou módulo de armazenamento de torção mais alto sob alta temperatura conforme determinado por análise mecânica dinâmica. Em comparação com um copolímero aleatório compreendendo os mesmos monômeros e teor de monômero, os polímeros da invenção têm uma deformação permanente à compressão mais baixa, particularmente sob temperaturas elevadas, relaxamento de tensão mais baixo, resistência à fluência mais alta, resistência à ruptura mais alta, resistência de blocagem mais alta, distribuição mais rápida devido à temperatura de cristalização mais elevada (solidificação), recuperação mais alta (particularmente sob temperaturas elevadas), melhor resistência à abrasão, maior força de retração, e melhor aceitação de óleo e carga.

[0225] Os polímeros da presente invenção também exibem uma relação de distribuição de cristalização e ramificação inédita. Ou seja, os polímeros da presente invenção apresentam uma diferença relativamente grande entre a temperatura de pico mais alta medida utilizando CRYSTAF e DSC como função de calor de fusão, especialmente em comparação com copolímeros aleatórios compreendendo os mesmos monômeros e nível de monômero ou misturas físicas de polímero, tal como uma mistura de um polímero de alta densidade e um copolímero de densidade mais baixa, numa densidade global equivalente. Acredita-se que essa característica inédita dos polímeros da invenção deve-se à distribuição inédita do comonômero em blocos dentro da cadeia polimérica principal. Em particular, o polímero desejavelmente compreende blocos alternados de diferente teor de comonômero (inclusive blocos de homopolímeros). Os polímeros desejavelmente compreendem uma distribuição em número e/ou tamanho de bloco de blocos de polímero de densidade ou teor de comonômero diferentes, que é uma distribuição do tipo Schultz-Flory. Além disso, os polímeros da invenção também têm um ponto de fusão de pico e perfil de temperatura de cristalização que, de forma inédita, é independente da morfologia densidade/módulo de polímero. Numa concretização preferida, a ordem microcristalina dos polímeros demonstra esferulitos característicos e lâminas que são distinguíveis dos copolímeros aleatórios ou em bloco, mesmo em valores PDI que são inferiores a 1,7, ou mesmo inferiores a 1,5, até menos de 1,3. Acredita-se que a morfologia cristalina inédita dos polímeros da invenção resulte em boas propriedades de barreira devido à tortuosidade aumentada da morfologia cristalina, o que torna

os polímeros adequados para uso em aplicações de vedação e junção, tal como revestimentos de tampa de garrafa e películas para produzir embalagem para carne e alimentos. A Figura 28 contém micrografias ópticas de baixa resolução de películas pressionadas mostrando a estrutura microcristalina de três copolímeros em multibloco da presente invenção (todos tendo cerca de 0,88 de densidade) porém feitos com diferentes níveis de agente de transporte de cadeia mostrando estrutura esferulítica variada, bem como três polímeros comparativos, um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (copolímero Affinity<sup>TM</sup> de 0,875 g/cm<sup>3</sup> de densidade, disponível na The Dow Chemical Company), um polietileno linear com densidade de 0,94 g/cm<sup>3</sup> e uma mistura de polietileno feita com catalisadores duplos num reator simples (mistura em reator). A Figura 29 contém quatro micrografias eletrônicas exploratórias de alta resolução (escala 100nm), três colhidas das amostras acima dos polímeros da invenção, feitos com níveis altos, médios e baixos de agente de transporte de cadeia no reator, bem como uma fotomicrografia comparativa do copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (copolímero Affinity<sup>TM</sup> com 0,875 g/cm<sup>3</sup> de densidade). A comparação das três fotografias de polímeros da invenção geralmente mostra uma redução na espessura e comprimento das lâminas com níveis crescentes de agente de transporte de cadeia.

[0226] Além disso, os polímeros da presente invenção podem ser preparados utilizando-se técnicas para influenciar o grau ou nível de blocagem. Ou seja, a quantidade de comonômero e extensão de cada bloco ou segmento de polímero pode ser alterada controlando-se a relação e o tipo de catalisadores e

agente de transporte, bem como a temperatura de polimerização, e outras variáveis de polimerização. Um benefício surpreendente deste fenômeno é a descoberta de que, à medida que o grau de bloqueio aumenta, melhoram as propriedades ópticas, resistência à ruptura, e propriedades de recuperação a alta temperatura do polímero resultante. Em particular, a opacidade diminui enquanto as propriedades de transparência, resistência à ruptura, e recuperação a alta temperatura aumentam à medida que o número médio de blocos no polímero também aumenta. Selecionando-se os agentes de transporte e as combinações de catalisador com a capacidade de transferência de cadeia desejada (altas taxas de transporte com baixos níveis de extremidade de cadeia) outras formas de extremidade de polímero são efetivamente suprimidas. Conseqüentemente, pouca ou nenhuma eliminação de  $\beta$ -hidreto é observada na polimerização de misturas de comonomero de etileno/ $\alpha$ -olefina de acordo com a invenção, e os blocos cristalinos resultantes são altamente, ou substancialmente completamente lineares, possuindo pouca ou nenhuma ramificação de cadeia longa.

[0227] Outro benefício surpreendente da invenção é que polímeros em que as extremidades de cadeia são altamente cristalinas, podem ser seletivamente preparados. Em aplicações elastoméricas, a redução da quantidade relativa de polímero que termina com um bloco amorfo reduz o efeito de diluição intermolecular nas regiões cristalinas. Esse resultado pode ser obtido selecionando-se os agentes de transporte de cadeia e os catalisadores com uma resposta apropriada a hidrogênio ou outros agentes terminadores de cadeia. Especificamente, se o catalisador que produz polímero

altamente cristalino for mais suscetível à extremidade de cadeia (tal como através do uso de hidrogênio) do que o catalisador responsável pela produção de segmento de polímero menos cristalino (tal como através de incorporação de comonômero, regio-erro, ou formação de polímero atáctico), então os segmentos de polímero altamente cristalino preferencialmente povoarão as porções terminais do polímero. Não apenas são cristalinos os grupos terminados resultantes, mas, quando da terminação, o local de catalisador formador de polímero altamente cristalino fica novamente disponível para reiniciar a formação de polímero. O polímero inicialmente formado é, portanto, outro segmento de polímero altamente cristalino. Conseqüentemente, ambas extremidades do copolímero em multibloco resultante são preferivelmente altamente cristalinas.

[0228] A capacidade de os copolímeros em multibloco da presente invenção feitos de etileno e de um comonômero tal como 1-octeno reterem propriedades de alta temperatura de fusão é ilustrada por referência à Figura 34, que é um gráfico de ponto de fusão cristalino como uma função de densidade (teor de comonômero). Em densidades mais baixas, as temperaturas de fusão cristalina não são significativamente reduzidas em comparação com as dos copolímeros em multibloco de densidade mais alta de acordo com a invenção (linha), sendo que os copolímeros aleatórios convencionais tipicamente seguem uma curva bastante conhecida refletindo perda de temperatura de pico de fusão cristalina à medida que a densidade é reduzida.

[0229] Outras composições altamente desejáveis, de acordo com a presente invenção, são interpolímeros elastoméricos de

etileno, uma  $\alpha$ -olefina  $C_{3-20}$ , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno.  $\alpha$ -olefinas preferidas para uso nesta concretização da presente invenção são designadas pela fórmula  $CH_2=CHR^*$ , onde  $R^*$  é um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de  $\alpha$ -olefinas adequadas incluem, porém não se restringem a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno. Uma  $\alpha$ -olefina particularmente preferida é propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente designados no estado da técnica como polímeros EP ou EPDM. Dienos apropriados para uso na preparação de tais polímeros, especialmente polímeros do tipo EPDM em multibloco incluem dienos conjugados ou não-conjugados, de cadeia linear ou ramificada, cíclicos ou policíclicos contendo de 4 a 20 átomos de carbono. Dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, dicitlopentadieno, ciclohexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno particularmente preferido é 5-etilideno-2-norborneno.

[0230] Pelo fato de os polímeros contendo dieno possuírem segmentos ou blocos alternados contendo quantidades maiores ou menores do dieno (inclusive nenhum) e  $\alpha$ -olefina (inclusive nenhuma), a quantidade total de dieno e  $\alpha$ -olefina pode ser reduzida sem perda de propriedades poliméricas subsequentes. Ou seja, pelo fato de os monômeros de dieno e  $\alpha$ -olefina serem preferencialmente incorporados num único tipo de bloco do polímero, em vez de uniformemente ou aleatoriamente em todo o polímero, eles são mais eficientemente utilizados e posteriormente a densidade de reticulação do polímero pode ser melhor controlada. Tais

elastômeros reticuláveis e os produtos curados possuem propriedades vantajosas, inclusive resistência à tração mais alta, e melhor recuperação elástica.

[0231] Desejavelmente, os polímeros da invenção feitos com dois catalisadores incorporando diferentes quantidades de comonômero, possuem uma relação de peso de blocos formados pelos mesmos de 95:5 a 5:95. Os polímeros elastoméricos desejavelmente possuem um teor de etileno de 20 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento e um teor de  $\alpha$ -olefina de 10 a 80 por cento, com base no peso total do polímero. Ainda preferivelmente, os polímeros elastoméricos em multibloco desta concretização da invenção possuem um teor de etileno de 60 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de alfa-olefina de 10 a 40 por cento, com base no peso total do polímero. Polímeros preferidos são polímeros com alto peso molecular, tendo um peso molecular médio ponderal (Mw) de 10.000 a cerca de 2.500.000, preferivelmente de 20.000 a 500.000, mais preferivelmente de 20.000 a 350.000 e uma polidispersidade inferior a 3,5, mais preferivelmente inferior a 3,0 e uma viscosidade Mooney (ML(1+4)125°C) de 1 a 250.

[0232] Mais preferivelmente, tais polímeros possuem um teor de etileno de 65 a 75 por cento, um teor de dieno de 0 a 6 por cento e um teor de  $\alpha$ -olefina de 20 a 35 por cento.

[0233] O polímero pode ser expandido em óleo com de 5 a cerca de 75 por cento, preferivelmente de 10 a 60 por cento, mais preferivelmente de 20 a 50 por cento, com base no peso total da composição, de um óleo de processamento. Óleos adequados incluem qualquer óleo que seja convencionalmente utilizado na fabricação de formulações de borracha EPDM



expandidas. Exemplos incluem tanto os óleos parafínicos como naftênicos, sendo preferidos os óleos parafínicos.

[0234] Desejavelmente, uma formulação de borracha EPDM curável é preparada através da incorporação de um ou mais agentes de cura juntamente com aceleradores convencionais ou outros adjuvantes. Agentes de cura apropriados são baseados em enxofre. Exemplos de agentes de cura baseados em enxofre adequados incluem, porém não se restringem a enxofre, disulfeto de tetrametiltiuramo (TMTD), tetrasulfeto de dipentametilenoitiurano (DPTT), 2-mercaptobenzotiazol (MBT), disulfeto de 2-mercaptobenzotiazolato (MBTS), 2-mercaptobenzotiazolato de zinco (ZMBT) dietilditiocarbamato de zinco (ZDEC), dibutilditiocarbamato de zinco (ZDBC), tetrasulfeto de dipentametilenoitiuramo (DPTT), N-t-butilbenzotiazol-2-sulfanamida (TBBS), e suas misturas. Um sistema de cura preferido inclui uma combinação de enxofre, MBT e TMTD. Desejavelmente, os componentes anteriormente citados são empregados em quantidades de 0,1 por cento, com base no peso total da composição.

[0235] Uma composição elastomérica preferida de acordo com a presente concretização da invenção pode também incluir negro de carvão. Preferivelmente, o negro de carvão está presente na quantidade de 10 a 80 por cento, mais preferivelmente de 20 a 60 por cento, com base no peso total da composição.

[0236] Componentes adicionais das formulações da presente invenção proveitosamente empregados de acordo com a presente invenção incluem diversos outros ingredientes em quantidades que não prejudiquem as propriedades da composição resultante. Esses ingredientes incluem, porém não se restringem a,

ativadores tais como óxido de cálcio ou magnésio; ácidos graxos tais como ácido esteárico e seus sais; cargas e reforçadores tais como carbonato de cálcio ou magnésio, sílica, e silicatos de alumínio; plastificantes tais como dialquil ésteres de ácidos dicarboxílicos; antidegradantes; amaciantes; ceras, e pigmentos.

#### APLICAÇÕES E USOS FINAIS

[0237] Os polímeros da presente invenção podem ser proveitosamente empregados numa variedade de processos de fabricação de termoplásticos convencionais para produzir artigos úteis, inclusive objetos compreendendo pelo menos uma camada de película, tal como película monocamada, ou pelo menos uma camada numa película multicamada preparada através de processos de revestimento por fundição, sopragem, calandragem ou extrusão; artigos moldados, tais como artigos moldados a sopro, moldados a injeção ou rotomoldados; fibras; e tecidos ou não-tecidos. Composições termoplásticas compreendendo os polímeros da presente invenção, incluem misturas com outros polímeros naturais ou sintéticos, aditivos, agentes de reforço, aditivos resistentes à ignição, antioxidantes, estabilizantes, corantes, diluentes, reticuladores, agentes de sopragem, e plastificantes. De particular utilidade são as fibras multicomponente tais como fibras de núcleo/bainha, tendo uma camada superficial externa, compreendendo pelo menos em parte, um ou mais polímeros da invenção.

[0238] Fibras que podem ser preparadas a partir dos polímeros ou misturas da invenção incluem fibras cardadas, estopa, fibra multicomponente, bainha/núcleo, trançado e monofilamento. Processos formadores de fibra apropriados

incluem técnicas de fiação direta e de soprado de fundido, conforme descrito em USPs 4.430.563, 4.663.220, 4.668.566 e 4.322.027, fibras fiadas sob gel, conforme descrito em USP 4.413.110, tecidos e não-tecidos, conforme descrito em USP 3.485.706 ou estruturas feitas de tais fibras, inclusive misturas com outras fibras, tais como poliéster, náilon ou algodão, artigos termoformados, perfis extrudados, inclusive extrusões e co-extrusões de perfil, artigos calandrados, e fios ou fibras estirados, torcidos ou plissados. Os novos polímeros descritos nesta invenção são também úteis para operações de revestimento de fios e cabos, bem como extrusões de folha para operações de formação de vácuo, e formação de artigos moldados, inclusive o uso de moldagem por injeção, processo de moldagem a sopro, ou processos de rotomoldagem. Composições compreendendo os polímeros olefínicos podem também ser formadas em artigos fabricados tais como os anteriormente mencionados, utilizando técnicas de processamento de poliolefina convencionais, que são bastante conhecidos pelos habilitados na técnica de processamento de poliolefinas.

[0239] Dispersões (tanto aquosas como não-aquosas) podem também ser formadas utilizando os polímeros da presente invenção ou formulações compreendendo os mesmos. Espumas ocas compreendendo os polímeros podem também ser formadas, conforme descrito no pedido PCT No. 2004/027593, depositado em 25 de agosto de 2004. Os polímeros podem também ser reticulados através de qualquer meio conhecido, tal como o uso de peróxido, feixe eletrônico, silano, azida, ou outra técnica de reticulação. Os polímeros também podem ser quimicamente modificados, tal como através de enxerto (por

exemplo, mediante o uso de anidrido maleico (MAH), silanos, ou outro agente de enxerto), halogenação, aminação, sulfonação ou outra modificação química.

[0240] Aditivos e adjuvantes podem ser incluídos em qualquer formulação compreendendo os polímeros da presente invenção. Aditivos adequados incluem cargas, tais como partículas orgânicas ou inorgânicas, inclusive argilas, talco, dióxido de titânio, zeolitos, metais em pó, fibras orgânicas ou inorgânicas, inclusive fibras de carbono, fibras de nitreto de silício, arame ou malha de aço, e cordoalha de náilon ou poliéster, partículas nano-dimensionadas, argilas e assim por diante; secantes, expansores de óleo, inclusive de óleos parafínicos ou naftelênicos; e outros polímeros naturais e sintéticos, inclusive outros polímeros de acordo com a invenção.

[0241] Polímeros adequados para mistura com os polímeros da invenção incluem polímeros termoplásticos e não-termoplásticos inclusive polímeros naturais e sintéticos. Polímeros exemplares para mistura incluem polipropileno (tanto polipropileno modificador de impacto, polipropileno isotático, polipropileno atático, e copolímeros de etileno/propileno aleatório), diversos tipos de polietileno, inclusive LDPE de radical livre de alta pressão, LLDPE Ziegler Natta, PE metaloceno, inclusive PE em reator múltiplo (misturas "em reator" de PE Ziegler Natta e PE de metaloceno, tais como os produtos descritos em USPs 6.545.088, 6.538.070, 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575 e 6.448.341, etileno vinil acetato (EVA), copolímeros de etileno/álcool vinílico, poliestireno, poliestireno modificados por impacto, ABS, copolímeros em bloco de estireno/butadieno, e derivados

hidrogenados dos mesmos (SBS e SEBS) e poliuretanos termoplásticos. Polímeros homogêneos tais como os plastômeros e elastômeros olefínicos, copolímeros baseados em etileno e propileno, (por exemplo, polímeros disponíveis sob a denominação comercial VERSIFY™ da The Dow Chemical Company e VISTAMAXX™ da ExxonMobil podem também ser úteis como componentes em misturas compreendendo os polímeros da invenção.

[0242] Usos finais apropriados dos produtos anteriormente citados incluem películas e fibras elásticas; artigos de toque suave tais como cabos para escovas de dente e cabos para instrumentos; gaxetas e perfis; adesivos (inclusive adesivos de fusão a quente e adesivos sensíveis à pressão); calçados (inclusive solados e revestimentos para calçados); peças e perfis para a parte interna de automóveis; artigos de espuma (tanto de célula fechada como aberta); modificadores de impacto para outros polímeros termoplásticos tais como polietileno de alta densidade, polipropileno isotático, ou outros polímeros olefínicos; tecidos revestidos; mangueiras; tubulação; tiras de vedação; revestimentos para tampas; assoalhos; e modificadores de índice de viscosidade, também conhecidos como modificadores de ponto de fluidez, para lubrificantes.

[0243] Numa concretização altamente desejada da invenção, composições termoplásticas compreendendo um polímero matriz termoplástico, especialmente polipropileno isotático, e um copolímero elastomérico em multibloco de etileno e um comonômero copolimerizável de acordo com a invenção, são capazes de formar, de forma inédita, partículas do tipo núcleo-casca tendo blocos cristalinos duros e semi-

cristalinos na forma de um núcleo contornado por blocos moles ou elastoméricos formando uma "casca" em torno dos domínios oclusos de polímero duro. Essas partículas são formadas e dispersadas dentro do polímero matriz através das forças suscitadas durante a combinação ou mistura de fundido. Acredita-se que essa morfologia altamente desejável ocorra devido às propriedades físicas inéditas dos copolímeros em multibloco que permitem a auto-montagem das regiões poliméricas compatíveis, tais como as regiões matriz e elastoméricas com teor de comonômero mais alto do copolímero em multibloco, no fundido devido a forças termodinâmicas. Acredita-se que forças de cisalhamento durante a combinação produzam regiões separadas de polímero matriz cercadas pelo elastômero. Quando da solidificação, essas regiões tornam-se partículas elastoméricas oclusas envolvidas na matriz polimérica.

[0244] Misturas particularmente desejáveis são as misturas poliolefínicas termoplásticas (TPO), misturas elastoméricas termoplásticas (TPE), vulcanisitos termoplásticos (TPV) e misturas poliméricas estirênicas. Misturas de TPE e TPV podem ser preparadas combinando-se os polímeros em multibloco da invenção, inclusive derivados funcionalizados ou insaturados dos mesmos, com uma borracha opcional, inclusive copolímeros em bloco convencionais, especialmente um copolímero em bloco SBS, e opcionalmente um agente reticulador ou vulcanizante. Misturas de TPO são geralmente preparadas misturando-se os copolímeros em multibloco da invenção com uma poliolefina, e opcionalmente um agente reticulador ou vulcanizante. As misturas anteriormente citadas podem ser usadas na formação de um objeto moldado, e opcionalmente reticulando-se o artigo

moldado resultante. Um procedimento similar utilizando componentes diferentes foi previamente descrito em USP 6.797.779.

[0245] Copolímeros em bloco convencionais apropriados para esta aplicação possuem desejavelmente uma viscosidade Mooney (ML 1+4@100°C) na faixa de 10 a 135, mais preferivelmente na faixa de 25 a 100, e o mais preferivelmente na faixa de 30 a 80. Poliolefinas apropriadas especialmente incluem polietileno linear ou de baixa densidade, polipropileno (incluindo atático, isotático, sindiotático e versões modificadas dos mesmos) e poli(4-metil-1-penteno). Polímeros estirênicos apropriados incluem poliestireno, poliestireno modificado com borracha (HIPS), copolímeros de estireno/acrilonitrila (SAN), SAN modificado com borracha (ABS ou AES) e copolímeros de estireno anidrido maleico.

[0246] As misturas podem ser preparadas misturando-se ou amassando-se os respectivos componentes a uma temperatura em torno ou acima da temperatura de ponto de fusão de um ou de ambos os componentes. Para a maioria dos copolímeros em multibloco, essa temperatura pode estar acima de 130°C; o mais geralmente acima de 145°C e o mais preferivelmente acima de 150°C. Podem ser empregados equipamentos típicos para misturar ou amassar polímero que sejam capazes de atingir as temperaturas desejadas e plastificar a mistura por fusão. Tais equipamentos incluem moinhos, amassadoras, extrusoras (tanto de rosca simples como de rosca dupla), misturadores Banbury, calandras, e similares. A seqüência de mistura e método pode depender da composição final. Uma combinação de misturadores em batelada Banbury e misturadores contínuos pode também ser empregada, tal como um misturador Banbury

seguido de um misturador de moinho seguido de uma extrusora. Tipicamente, uma composição de TPE ou de TPV terá uma carga mais alta de polímero reticulável (tipicamente o copolímero em bloco convencional contendo insaturação) em comparação com as composições de TPO. Geralmente, para composições de TPE e TPV, a relação de peso do copolímero em bloco para o copolímero em multibloco pode ser de cerca de 90:10 a 10:90, mais preferivelmente de 80:20 a 20:80 e o mais preferivelmente de 75:25 a 25:75. Para aplicações de TPO, a relação de peso do copolímero em multibloco para olefina pode ser de cerca de 49:51 a cerca de 5:95, mais preferivelmente de 35:65 a cerca de 10:90. Para aplicações de polímero estirênico modificado, a relação de peso do copolímero em multibloco para poliolefina pode também ser de cerca de 49:51 a cerca de 5:95, mais preferivelmente de 35:65 a cerca de 10:90. As relações podem ser alteradas, alterando-se as relações de viscosidade dos diversos componentes. Existe literatura considerável que ilustra técnicas para alterar a continuidade de fase, alterando-se as relações de viscosidade dos constituintes de uma mistura que pode ser consultada por um habilitado na técnica, se necessário.

[0247] As composições de mistura podem conter óleos de processamento, plastificantes, e auxiliares de processamento. Óleos para processamento de borracha possuem uma certa designação ASTM e óleos de processo parafínicos, naftênicos ou aromáticos também são adequados para uso. Geralmente de 0 a 150 partes, mais preferivelmente de 0 a 100 partes, e o mais preferivelmente de 0 a 50 partes de óleo por 100 partes de polímero total são empregadas. Quantidades maiores de óleo podem melhorar o processamento do produto resultante às



custas de algumas propriedades físicas. Auxiliares de processamento adicionais incluem ceras convencionais, sais de ácido graxo, tais como estearato de cálcio ou estearato de zinco, (poli)álcoóis, inclusive glicóis (poli)álcool éteres, inclusive glicol éteres (poli)ésteres, inclusive (poli)glicol ésteres, e derivados de sal metálico dos mesmos, especialmente de metal do Grupo 1 ou 2 ou de zinco.

[0248] Sabe-se que as borrachas não hidrogenadas tais como as que compreendem formas polimerizadas de butadieno ou isopreno, inclusive copolímeros em bloco (adiante designadas borrachas de dieno), possuem resistência mais baixa a UV, ozônio, e oxidação, em comparação com borrachas altamente ou em sua maior parte saturadas. Em aplicações tais como pneus feitos de composições contendo concentrações mais altas de borrachas baseadas em dieno, sabe-se que a incorporação de negro de carvão melhora a estabilidade da borracha, juntamente com aditivos anti-ozônio e antioxidantes. Copolímeros em multibloco de acordo com a presente invenção possuindo níveis de insaturação extremamente baixos, encontram aplicação particular como camada superficial protetora (revestida, coextrudada ou laminada) ou película resistente a intempéries aderidas a artigos formados de composições poliméricas modificadas com elastômero de dieno convencionais.

[0249] Para aplicações de TPO, TPV e TPE convencionais, o negro de carvão é o aditivo de escolha para propriedades estabilizantes e de absorção de UV. Exemplos representativos de negros de carvão incluem ASTM N 110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, M332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650,

N683, N754, N762, N765, N774, N787, N787, N907, N908, N990 E N991. Esses negros de carvão possuem absorções de iodo variando de 9 a 145g/kg e volumes médios de poro variando de 10 a 150 cm<sup>3</sup>/100g. Geralmente, são empregados negros de carvão com tamanho de partícula menor, à medida que as considerações de custo permitem. Para muitas dessas aplicações, os copolímeros em multibloco da presente invenção e suas misturas exigem pouco ou nenhum negro de carvão, permitindo assim liberdade considerável de projeto para incluir ou não pigmentos alternativos ou nenhum pigmento. Pneus de tons múltiplos ou pneus combinando com a cor do veículo também são uma possibilidade.

[0250] Composições, incluindo misturas termoplásticas de acordo com a invenção podem também conter antiozonizantes ou antioxidantes conhecidos por um habilitado na técnica de química de borracha. Os antiozonizantes podem ser protetores físicos, tais como materiais cerosos que atingem a superfície e protegem a peça de oxigênio ou ozônio ou podem ser protetores químicos que reagem com oxigênio ou ozônio. Protetores químicos apropriados incluem fenóis estirenados, fenol butilado octilado, di(dimetilbenzil)fenol butilado, p-fenilenodiaminas, produtos de reação butilados de p-cresol e diciclopentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioéster, e suas misturas. Alguns nomes comerciais representativos de tais produtos são os antioxidantes Wingstay<sup>TM</sup>, Polystay<sup>TM</sup> 100, Polystay<sup>TM</sup>100, Polystay<sup>TM</sup> 200, Wingstay<sup>TM</sup> L, Wingstay<sup>TM</sup>LHLS, Wingstay<sup>TM</sup> K, Wingstay<sup>TM</sup>29, Wingstay<sup>TM</sup>SN-1e Irganox<sup>TM</sup>. Em algumas aplicações, os antioxidantes e os antiozonizantes utilizados serão

preferivelmente não-manchantes e não-migratórios.

[0251] Para prover estabilidade adicional contra radiação UV, estabilizantes de luz de amina impedida (HALS) e absorvedores de UV podem também ser utilizados. Exemplos apropriados incluem Tinuvin<sup>TM</sup>123, Tinuvin<sup>TM</sup> 144, Tinuvin<sup>TM</sup> 622, Tinuvin<sup>TM</sup>765, Tinuvin<sup>TM</sup>770, e Tinuvin<sup>TM</sup> 780, da Ciba Specialty Chemicals, e Chemisorb<sup>TM</sup> T<sup>944</sup>, da Cytex Plastics, Houston TX, USA. Um ácido de Lewis pode ser adicionalmente incluído com um composto HALS para obter qualidade superficial superior, conforme descrito em USP 6.051.681.

[0252] Para algumas composições, pode ser empregado um processo de mistura adicional para predispersar os antioxidantes, antiozonizantes, negro de carvão, absorvedores de UV, e/ou estabilizantes de luz para formar um lote padrão e posteriormente formar misturas poliméricas do mesmo.

[0253] Agentes reticuladores apropriados (também designados agentes de cura ou de vulcanização) para uso nesta invenção incluem compostos baseados em enxofre, baseados em peróxido ou baseados em fenólicos. Exemplos dos materiais anteriormente citados são encontrados no estado da técnica, inclusive em USPs 3.758.643, 3.806.558, 5.051.478, 4.104.210, 4.130.535, 4.202.801, 4.271.049, 4.340.684, 4.250.273, 4.927.882, 4.311.628 e 5.248.729.

[0254] Quando são empregados agentes de cura baseados em enxofre, aceleradores e ativadores de cura podem também ser utilizados. Aceleradores são utilizados para controlar o tempo e/ou temperatura necessários para vulcanização dinâmica e para melhorar as propriedades do artigo reticulado resultante. Numa concretização, é utilizado um acelerador simples ou acelerador primário. O(s) acelerador(es) pode ser

usado em quantidades totais variando de cerca de 0,5 a cerca de 4, preferivelmente de cerca de 0,8 a cerca de 1,5, phr, com base no peso total da composição. Em outra concretização, as combinações de um acelerador primário ou secundário poderiam ser utilizadas com o acelerador secundário usado em quantidades menores tais como de cerca de 0,05 a cerca de 3 phr, para ativar e melhorar as propriedades do artigo curado. Combinações de aceleradores geralmente produzem artigos com propriedades que são até certo grau melhores do que as produzidas pelo uso de um acelerador simples. Além disso, podem ser usados aceleradores de ação retardada que não sejam afetados por temperaturas de processamento normal e que contudo produzam uma cura satisfatória sob temperaturas normais de vulcanização. Retardadores de vulcanização poderiam também ser usados. Tipos adequados de aceleradores que podem ser usados na presente invenção são aminas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiuramos, sulfenamidas, ditiocarbamatos e xantatos. Preferivelmente, o acelerador primário é uma sulfenamida. Se for utilizado um segundo acelerador, o acelerador secundário é preferivelmente um composto de guanidina, ditiocarbamato ou tiuramo. Certos auxiliares de processamento e ativadores de cura tais como ácido esteárico e ZnO podem também ser usados. Quando são utilizados agentes de cura baseados em peróxido, coativadores ou coagentes podem ser usados em combinação com os mesmos. Coagentes apropriados incluem triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), cianurato de triálila (TAC), isocianurato de triálila (TAIC), entre outros. O uso de reticuladores de peróxido e coagentes opcionais usados para

vulcanização dinâmica parcial ou completa são conhecidos no estado da técnica e descritos, por exemplo, na publicação "Peroxide Vulcanization of Elastomer", Vol. 74, No.3, Julho-Agosto 2001.

[0255] Quando a composição contendo copolímero em multibloco for pelo menos parcialmente reticulada, o grau de reticulação pode ser medido dissolvendo-se a composição num solvente durante um período especificado, e calculando-se o gel percentual ou componente não extraível. O gel percentual normalmente aumenta à medida que os níveis de reticulação aumentam. Para artigos curados de acordo com a invenção, o teor de gel percentual está desejavelmente na faixa de 5 a 100 por cento.

[0256] Os copolímeros em multibloco da presente invenção, bem como suas misturas, possuem processabilidade melhorada em comparação com as composições do estado da técnica, devido supostamente à viscosidade de fundido mais baixa. Assim, a composição ou mistura demonstra uma aparência superficial melhorada, especialmente quando formada num artigo moldado ou extrudado. Ao mesmo tempo, as composições da presente invenção e suas misturas possuem exclusivamente propriedades de resistência de fundido melhoradas, permitindo assim que os copolímeros em multibloco e suas misturas da presente invenção, especialmente as misturas de TPO, sejam proveitosamente empregadas em aplicações de espuma e termoformação quando a resistência de fundido for inadequada.

[0257] Composições termoplásticas de acordo com a invenção podem também conter cargas orgânicas ou inorgânicas ou outros aditivos tais como amido, talco, carbonato de cálcio, fibras de vidro, fibras poliméricas (inclusive náilon, raion,

algodão, poliéster e poliaramida), fibras, flocos ou partículas metálicas, silicatos expansíveis dispostos em camadas, fosfatos ou carbonatos, tais como argilas, mica, sílica, alumina, aluminosilicatos ou aminofosfatos, varredores de carbono, fibras de carbono, nanopartículas incluindo nanotubos, volastonita, grafite, zeolitos, e cerâmicas, tais como carboneto de silício, nitreto de silício, ou titânias. Agentes de acoplamento baseados em silano ou outros agentes de acoplamento podem também ser empregados para melhor ligação de carga.

[0258] As composições termoplásticas da presente invenção, inclusive as misturas anteriormente citadas, podem ser processadas através de técnicas de moldagem convencionais tais como moldagem por injeção, moldagem por extrusão, termoformação, moldagem com lama, sobremoldagem, moldagem por inserção, moldagem a sopro e outras técnicas. Películas, inclusive películas multicamada, podem ser produzidas através de processos de fundição ou estiramento, inclusive processos de película soprada.

#### MÉTODOS DE TESTE

[0259] Na descrição caracterizante anteriormente citada e exemplos que se seguem, são empregadas as seguintes técnicas analíticas:

#### Método GPC para Amostras 1-4 e A-C

[0260] Um robô automatizado para manuseio de líquido equipado com uma agulha aquecida ajustada em 160°C é utilizado para adicionar 1,2,4-triclorobenzeno suficiente estabilizado com 300 ppm de Ionol a cada amostra de polímero secada para dar uma concentração final de 30 mg/mL. Uma haste de agitação pequena de vidro é colocada dentro de cada tubo e

as amostras são aquecidas até 160°C durante 2 horas num agitador orbital aquecido girando a 250 rpm. A solução polimérica concentrada é então diluída até 1mg/ml utilizando um robô automatizado para manuseio de líquido e a agulha aquecida ajustada em 160° C.

[0261] Um sistema Symyx Rapid GPC é utilizado para determinar os dados de peso molecular para cada amostra. Uma bomba Gilson 350 ajustada a uma taxa de escoamento de 2,0 ml/min é usada para bombear 1,2-diclorobenzeno purgado com hélio estabilizado com 300 ppm de Ionol como a fase móvel através de três colunas Plgel de 10 micrômetros (µm) Mixed B 300mmx7,5mm dispostas em série e aquecidas até 160° C. Um Detector Polymer Labs ELS 1000 é utilizado com o Evaporador ajustado em 250°C, o Nebulizador ajustado em 165°C, e a taxa de fluxo de nitrogênio ajustada em 1,8 SLM a uma pressão de 60-80 psi (400-600 kPa)N<sub>2</sub>. As amostras de polímero são aquecidas até 160° C e cada amostra injetada num laço de 250 µl utilizando o robô para manuseio de líquido e uma agulha aquecida. São utilizadas análises seriais das amostras de polímero utilizando dois laços comutados e injeções sobrepostas. Os dados da amostra são coletados e analisados utilizando software Symyx Epoch™. Picos são manualmente integrados e as informações de peso molecular reportadas de forma não corrigida contra uma curva padrão de calibração de poliestireno.

[0262] O pico de fusão por DSC é medido como máximo na taxa de circulação de calor (W/g) com respeito à linha de referência linear extraída entre -30°C e o final da fusão. O calor de fusão é medido como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o final da fusão utilizando uma linha de

referência linear.

#### Método CRYSTAF Padrão

[0263] As distribuições de ramificação são determinadas através de análise de fracionamento por cristalização (CRYSTAF) utilizando uma unidade CRYSTAF 200 comercializada pela PolymerChar, Valencia, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4 triclorobenzeno a 160°C (0,66 mg/ml) durante 1 hora e estabilizadas a 95°C durante 45 minutos. As temperaturas de amostragem variam de 95 a 30°C a uma taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Um detector infravermelho é usado para medir as concentrações de solução polimérica. A medição da concentração solúvel cumulativa é feita à medida que o polímero cristaliza enquanto a temperatura é reduzida. O derivado analítico do perfil cumulativo reflete a distribuição da ramificação de cadeia curta do polímero.

[0264] A temperatura de pico e área CRYSTAF são identificadas pelo módulo de análise de pico incluído no software CRYSTAF (versão 2001.b, PolymerChar, Valência, Espanha). A rotina de localização de pico CRYSTAF identifica uma temperatura de pico como máximo do  $dW/dT$  e a área entre as inflexões positivas maiores em qualquer lado do pico identificado na curva derivativa. Para calcular a curva CRYSTAF, os parâmetros de processamento preferidos são com um limite de temperatura de 70°C e com parâmetros de suavização acima do limite de temperatura de 0,1, e abaixo do limite de temperatura de 0,3.

#### Método Padrão DSC (Excluindo amostras 1-4 e A-C)

[0265] Os resultados de Calorimetria Diferencial Exploratória são determinados utilizando um DSC TAI modelo Q1000 equipado com um acessório de resfriamento RCS e um



amostrador automático. É utilizado um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 ml/min. A amostra é prensada numa película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e então resfriada a ar até temperatura ambiente (25°C). 3-10mg de material é então cortado num disco de 6mm de diâmetro, pesado com precisão, colocado num recipiente de alumínio leve (ca 50mg) e então fechado. O comportamento térmico da amostra é investigado com o seguinte perfil de temperatura. A amostra é rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotérmica durante 3 minutos para anular qualquer histórico térmico anterior. A amostra é então resfriada até -40°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min e mantida a -40°C durante 3 minutos. A amostra é então aquecida até 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. São registradas as curvas de resfriamento e segundo aquecimento.

[0266] O pico de fusão DSC é medido como máximo na taxa de circulação de calor (W/g) com respeito à linha de referência linear extraída entre -30°C e o final da fusão. O calor de fusão é medido como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o final da fusão utilizando uma linha de referência linear.

#### Resistência à Abrasão

[0267] A resistência à abrasão é medida em placas moldadas por compressão de acordo com ISO 4649. O valor médio de 3 medições é reportado. As placas para o teste têm 6,4mm de espessura e são moldadas por compressão utilizando uma prensa a quente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de politetrafluoroetileno, aquecidas a 190° C a 55psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido de 1,3 MPa durante 3 minutos, e então 2,6 MPa durante 3 minutos. Em seguida, as placas são resfriadas na prensa com água corrente

fria a 1,3 MPa durante 1 minuto e removidas para teste.

[0268] Método GPC (Excluindo Amostras 1-4 e A-C).

[0269] O sistema cromatográfico de permeação em gel consiste ou de um instrumento Modelo PL-210 ou PL-220 da Polymer Laboratories. A coluna e os compartimentos do carrousel são operados a 140°C. São usadas três colunas de 10 microns Mixed-B da Polymer Laboratories. As amostras são preparadas a uma concentração de 0,1 gramas de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). As amostras são preparadas agitando-se levemente durante 2 horas a 160°C. O volume de injeção utilizado é de 100 microlitros e a taxa de escoamento é de 1,0 ml/minuto.

[0270] A calibração do conjunto da coluna GPC é realizada com 21 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, dispostos em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma dezena de separações entre os pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados a 0,025 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 e 0,05gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com agitação leve durante 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são executadas primeiro e em ordem de componente com peso molecular mais alto decrescente para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno utilizando a seguinte

equação (conforme descrita em Williams e Ward, J.Polym.Sci.Polym.Let., 6, 621 (1968)):  $M_{\text{polietileno}} = 0,431$  ( $M_{\text{poliestireno}}$ ).

[0271] Os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno são realizados utilizando o software Viscotek TriSEC versão 3.0.

#### Deformação Permanente à Compressão

[0272] A deformação permanente à compressão é medida de acordo com ASTM D 395. A amostra é preparada empilhando-se discos com 25,4 mm de diâmetro com 3,2mm, 2,0mm, e 0,25 mm de espessura até que seja obtida uma espessura total de 12,7 mm. Os discos são cortados de placas moldadas por compressão de 12,7cm x 12,7cm moldadas com prensa a quente sob as seguintes condições: pressão zero durante 3 minutos a 190°C, seguido de 86 MPa durante 2 minutos a 190°C, seguido de resfriamento dentro da prensa com água corrente fria a 86 MPa.

#### Densidade

[0273] As amostras para medição de densidade são preparadas de acordo com ASTM D 1928. As medições são feitas no prazo de uma hora de prensagem de amostra segundo o Método B de ASTM D792.

#### Módulo Flexional/Secante/Armazenamento

[0274] As amostras são moldadas por compressão utilizando ASTM D 1928. Os módulos flexional e secante a 2 por cento são medidos de acordo com ASTM D-790. O módulo de armazenamento é medido de acordo com ASTM D 5026-01 ou técnica equivalente.

#### Propriedades Ópticas

[0275] Películas com 0,4mm de espessura são moldadas por compressão utilizando uma prensa a quente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de

politetrafluoroetileno, aquecidas a 190°C a 55 psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido de 1,3 MPa durante 3 minutos, e então 2,6 MPa durante 3 minutos. A película é então resfriada na prensa com água corrente fria a 1,3 MPa durante 1 minuto. As películas moldadas por compressão são utilizadas para medições ópticas, comportamento de tração, recuperação, e relaxamento de tensão.

[0276] A transparência é medida utilizando BYK Gardner Haze-gard conforme especificado em ASTM D 1746.

[0277] Brilho a 45° é medido utilizando medidor de brilho BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45° conforme especificado em ASTM D-2457.

[0278] A opacidade interna é medida utilizando opacímetro BYK Gardner Haze-gard com base no procedimento A de ASTM D 1003. Óleo mineral é aplicado à superfície da película para remover riscos da superfície.

#### Propriedades Mecânicas - Tração, Histerese e Ruptura

[0279] O comportamento de tensão-deformação em tensão uniaxial é medido utilizando amostras de microtensão ASTM D 1708. As amostras são estiradas com um Instron a 500% min<sup>-1</sup> a 21° C. A resistência à tração e alongamento na ruptura são reportados numa média de 5 amostras.

[0280] Histerese de 100% e 300% é determinada de uma carga cíclica a deformações de 100% e 300% utilizando amostras de microtensão ASTM D 1708 com um instrumento Instron<sup>TM</sup>. A amostra é carregada e descarregada a 267% min<sup>-1</sup> por 3 ciclos a 21°C. Os experimentos cíclicos a 300% e 80°C são conduzidos utilizando uma câmara ambiental. No experimento a 80°C, a amostra é deixada equilibrar durante 45 minutos na temperatura de teste antes do teste. No experimento cíclico a

21°C, 300% deformação, a tensão de retração a 150% de deformação do primeiro ciclo de descarga é registrada. A recuperação percentual para todos os experimentos é calculada a partir do primeiro ciclo de descarga utilizando a deformação na qual a carga retornou à linha de referência. A recuperação percentual é definida como:

$$\% Recovery = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

onde  $\varepsilon_f$  é a deformação tomada para a carga cíclica e  $\varepsilon_s$  é a deformação onde a carga retorna à linha de referência durante o primeiro ciclo de descarga.

[0281] O relaxamento de tensão é medido a uma deformação de 50 por cento e 37°C durante 12 horas utilizando um instrumento Instron™ equipado com uma câmara ambiental. A geometria de calibração foi de 76mm x 25mm x 0,4mm. Após equilíbrio a 37°C durante 45 minutos na câmara ambiental, a amostra foi estirada até 50% de deformação a 333% min<sup>-1</sup>. A tensão  $f_t$  % relaxamento de tensão  $\varepsilon$  tempo durante 12 horas. O relaxamento de tensão percentual após 12 horas foi calculado usando a fórmula:

$$\% Stress Relaxation = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

onde  $L_0$  é a carga a 50% de deformação e 0 tempo e  $L_{12}$  é a carga a 50% de deformação após 12 horas.

[0282] Os experimentos de ruptura de entalhe por tração são conduzidos nas amostras com densidade de 0,88 g/cc ou menos, usando um instrumento Instron™. A geometria consiste de uma seção de bitola de 76 mm x 13mm x 0,4mm com um entalhe de 2mm cortado na amostra na metade do comprimento da amostra. A amostra é estirada a 508mm

$\text{min}^{-1}$  a  $21^{\circ}\text{C}$  até que se rompa. A energia de ruptura é calculada como a área sob a curva de tensão-alongamento até deformação sob carga máxima. É reportada uma média de pelo menos 3 amostras.

#### TMA

[0283] A Análise Termomecânica (Temperatura de Penetração) é conduzida em discos moldados por compressão de 30mm de diâmetro x 3,3mm de espessura, formados a  $180^{\circ}\text{C}$  e pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então rapidamente resfriados a ar. O instrumental utilizado é um TMA 7, comercializado pela Perkin-Elmer. No teste, uma sonda com ponta radial de 1,5mm (P/N N519-0416) é aplicada à superfície do disco de amostra com 1N de força. A temperatura é aumentada para  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de  $25^{\circ}\text{C}$ . A distância de penetração da sonda é medida como função de temperatura. O experimento é concluído quando a sonda tiver penetrado 1mm dentro da amostra.

#### DMA

[0284] A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) é medida em discos moldados por compressão formados numa prensa a quente a  $180^{\circ}\text{C}$  a uma pressão de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados com água na prensa a  $90^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O teste é conduzido utilizando um reômetro de deformação controlada ARES (TA Instruments) equipado com acessórios em cantiléver duplos para teste de torção.

[0285] Uma placa de 1,5mm é prensada e cortada numa barra de dimensões 32 x 12mm. A amostra é fixada nas duas extremidades entre suportes fixadores separados entre si em 10mm (separação de aperto  $\Delta L$ ) e submetida a sucessivas etapas de temperatura de  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$  ( $5^{\circ}\text{C}$  por etapa). Em cada

temperatura, o módulo de torção  $G'$  é medido numa frequência angular de 10 rad/s, a amplitude de deformação é mantida entre 0,1% e 4% para garantir que o torque seja suficiente e que a medição permaneça no regime linear.

[0286] Uma força estática inicial de 10g é mantida (modo de auto-tensão) para evitar afrouxamento na amostra quando ocorrer a expansão térmica. Como consequência, a separação de aperto  $\Delta L$  aumenta com a temperatura, particularmente acima do ponto de fusão ou amolecimento da amostra de polímero. O teste é concluído na temperatura máxima ou quando o vão entre os fixadores atinge 65mm.

#### Resistência de Blocação de Pelota

[0287] Pelotas (150g) são carregadas num cilindro vazado de 2" (5 cm) de diâmetro construído com duas partes unidas por uma braçadeira. Uma carga de 2,75 lb (1,25 kg) é aplicada às pelotas no cilindro a 45°C durante 3 dias. Após 3 dias, as pelotas se consolidam frouxamente numa rolha de formato cilíndrico. A rolha é removida da forma e a força de blocação de pelota medida carregando-se o cilindro de pelotas bloqueadas com compressão utilizando um instrumento Instron<sup>TM</sup> para medir a força de compressão necessária para romper o cilindro em pelotas.

#### Índice de Fusão

[0288] O índice de fusão, ou  $I_2$ , é medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/2,16kg. O índice de fusão, ou  $I_{10}$ , é também medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/10 kg.

#### ATREF

[0289] A análise de fracionamento por eluição e elevação de temperatura analítica (ATREF) é conduzida de acordo com o

método descrito em USP 4.798.081. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e deixada cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (granalha de aço inoxidável) reduzindo-se lentamente a temperatura até 20° C a uma taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é equipada com um detector infravermelho. Uma curva de cromatograma ATREF é então gerada eluindo-se a amostra de polímero cristalizado da coluna aumentando-se lentamente a temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120° C a uma taxa de 1,5°C/min.

#### Fracionamento de Polímero através de TREF

[0290] O fracionamento TREF em larga escala é conduzido dissolvendo-se 15-20g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) agitando-se durante 4 horas a 160°C. A solução de polímero é forçada com 15 psig de nitrogênio (100 kPa) sobre uma coluna de aço de 3"x4 pés (7,6cm x 12 cm) carregada com uma mistura 60:40 (v:v) de grânulos de vidro esféricos de qualidade técnica malha 30-40 (600-425  $\mu$ m) (comercializados pela Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801) e granalha de arame cortado com 0,028" (0,7mm) de diâmetro em aço inoxidável (comercializada pela Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120). A coluna é imersa numa camisa com óleo termicamente controlado, ajustada inicialmente em 160°C. A coluna é primeiramente resfriada balisticamente em 125°C, então resfriada lentamente até 20°C a 0,04°C por minuto e mantida por 1 hora. TCB fresco é introduzido a cerca de 65 ml/min enquanto a temperatura é aumentada em 0,167°C por minuto.

[0291] Porções de aproximadamente 2000 ml de eluente da coluna TREF preparatória são coletadas num coletor de fração



aquecida de 16 estações. O polímero é concentrado em cada fração utilizando um evaporador rotativo até que reste cerca de 50 a 100 ml da solução de polímero. As soluções concentradas são deixadas repousar da noite para o dia antes de adicionar metal residual, filtração, e enxágüe (aprox. 300-500 ml de metanol incluindo o enxágüe final). A etapa de filtração é conduzida numa estação de filtração de 3 posições assistida a vácuo, utilizando um papel filtro revestido com politetrafluoroetileno de 5,0  $\mu$ m (comercializado pela Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750). As frações filtradas são secadas da noite para o dia num forno a vácuo a 60°C e pesadas numa balança analítica antes do teste ulterior.

#### Análise de $^{13}\text{C}$ NMR

[0292] As amostras são preparadas adicionando-se aproximadamente 3g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano- $d^2$ /ortodiclorobenzeno a uma amostra de 0,4g num tubo NMR de 10mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo-se o tubo e seu conteúdo até 150°C. Os dados são coletados utilizando um espectrômetro JEOL Eclipse™ 400MHz ou um espectrômetro Varian Unit Plus™ 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância  $^{13}\text{C}$  de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos utilizando-se 4000 transientes por arquivo de dados com um retardo de repetição de pulso de 6 segundos. Para obter sinal/ruído mínimo para análise quantitativa, arquivos de dados múltiplos são adicionados em conjunto. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de 32K de pontos de dados. As amostras são analisadas a 130°C numa sonda de faixa ampla de 10mm. A incorporação de comonômero é determinada utilizando-se método triade de Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev.Macromol.Chem.Phys., C29,

201-317(1989).

#### Microscopia de Força Atômica (AFM)

[0293] São coletadas seções do material de amostra utilizando um micrótomo Leica UCT<sup>TM</sup> com uma crio-câmara FC operada a -80°C. Uma navalha de diamante é utilizada para seccionar todo o material de amostra numa espessura de 120nm. Os cortes são colocados em superfícies de mica recentemente clivadas, e montadas sobre discos metálicos de suporte de amostra padrão AFM com um filme de carbono duplo. As seções são examinadas com um DI NanoScope IV<sup>TM</sup> Multi-Mode AFM, no modo de contato periódico com detecção de fase. Pontas de nano-sensor são utilizadas em todos os experimentos.

#### CONCRETIZAÇÕES ESPECÍFICAS

[0294] As concretizações específicas da invenção a seguir descritas e suas combinações são especialmente desejáveis e aqui descritas para prover descrição detalhada para as reivindicações em anexo.

[0295] Composição compreendendo a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

um primeiro catalisador de polimerização de olefina;

um segundo catalisador de polimerização de olefina capaz de preparar polímeros com propriedades químicas ou físicas diferentes do polímero preparado pelo catalisador (A) sob condições de polimerização equivalentes, e

um agente de transporte de cadeia; e

[0296] 1a. Uma composição compreendendo a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

um primeiro catalisador de polimerização de olefina tendo um alto índice de incorporação de comonômero,

um segundo catalisador de polimerização de olefina tendo um

índice de incorporação de comonômero inferior a 95 por cento, preferivelmente inferior a 90 por cento, mais preferivelmente inferior a 25 por cento, e o mais preferivelmente inferior a 10 por cento do índice de incorporação de comonômero do catalisador (A) e

um agente de transporte de cadeia.

[0297] 2. Método para selecionar uma mistura de catalisadores (A) e (B) e um agente de transporte de cadeia (C) conforme definido na concretização 1) ou 1a) que seja capaz de produzir um copolímero em multibloco contatando um monômero olefínico ou mistura de monômeros com dita mistura sob condições de polimerização de olefina.

[0298] 3. Processo para preparar um copolímero em multibloco compreendendo contatar um ou mais monômeros polimerizáveis por adição sob condições de polimerização por adição com uma composição compreendendo:

a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

um primeiro catalisador de polimerização de olefina,

um segundo catalisador de polimerização de olefina capaz de preparar polímeros que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas do polímero preparado pelo catalisador (A) sob condições de polimerização equivalentes; e

um agente de transporte de cadeia.

[0299] 3a. Processo para preparar um copolímero em multibloco compreendendo contatar um ou mais monômeros polimerizáveis por adição sob condições de polimerização por adição com uma composição compreendendo:

a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

um primeiro catalisador de polimerização de olefina tendo um alto índice de incorporação de comonômero,

um segundo catalisador de polimerização de olefina tendo um índice de incorporação de comonômero inferior a 90 por cento, preferivelmente inferior a 50 por cento, o mais preferivelmente inferior a 5 por cento do índice de incorporação de comonômero de catalisador (A) e um agente de transporte de cadeia.

[0300] 4. Copolímero em multibloco compreendendo, na forma polimerizada, um ou mais monômeros polimerizáveis por adição, dito copolímero contendo dois ou mais, preferivelmente três ou mais segmentos ou blocos que diferem quanto ao teor de comonômero, cristalinidade, taticidade, homogeneidade, densidade, ponto de fusão ou temperatura de transição vítrea, preferivelmente dito copolímero possui uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , inferior a 3,0, mais preferivelmente inferior a 2,8.

4a. Copolímero em multibloco compreendendo, na forma polimerizada, etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis, dito copolímero contendo dois ou mais, preferivelmente três ou mais segmentos ou blocos diferentes quanto ao teor de comonômero, cristalinidade, taticidade, homogeneidade, densidade, ponto de fusão ou temperatura de transição vítrea, preferivelmente dito copolímero possui uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , inferior a 3,0, mais preferivelmente inferior a 2,8.

[0301] 5. Derivado funcionalizado do copolímero em multibloco de acordo com a concretização 4.

[0302] 6. Derivado funcionalizado do copolímero em multibloco de acordo com a concretização 4a.

[0303] 7. Interpolímero olefínico tendo pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius e densidade,  $d^*$ , em

gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

$T_m > -2002,9 + 4538,5(d^*) - 2422,2(d^*)^2$  e onde o interpolímero tem um  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5.

[0304] 8. Interpolímero compreendendo, na forma polimerizada, etileno e uma  $\alpha$ -olefina  $C_{3-8}$  tendo pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius e densidade,  $d^*$ , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d^*) - 2422,2(d^*)^2$$

[0305] 9. Copolímero em multibloco compreendendo, na forma polimerizada, etileno e um ou mais comônômeros copolimerizáveis tendo pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius e densidade,  $d^*$ , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d^*) - 2422,2(d^*)^2.$$

[0306] 10. Interpolímero olefínico tendo um  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5, uma quantidade delta (o pico DSC mais alto menos o pico CRYSTAF mais alto) maior do que a quantidade,  $y^*$ , definida pela equação:

$y^* > -0,1299 (\Delta H) + 62,81$ , preferivelmente a equação:

$y^* > -0,1299 (\Delta H) + 64,38$  e mais preferivelmente a equação:

$y^* > -0,1299 (\Delta H) + 65,95$ ,

e um calor de fusão de até 130 J/g, onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de 30°C e  $(\Delta H)$  será o valor numérico do calor de fusão em J/g.

[0307] 10a. Interpolímero compreendendo, na forma polimerizada, etileno e uma  $\alpha$ -olefina  $C_{3-8}$ , dito interpolímero tendo uma quantidade delta (o pico DSC mais alto menos o pico CRYSTAF mais alto) maior do que a quantidade,  $y^*$ , definida pela equação:

$y^* > -0,1299 (\Delta H) + 62,81$ , preferivelmente a equação:

$y^* > -0,1299 (\Delta H) + 64,38$  e mais preferivelmente a equação:

$y^* > -0,1299 (\Delta H) + 65,95$ ,

e um calor de fusão de até 130 J/g, onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de 30°C e  $(\Delta H)$  será o valor numérico do calor de fusão em J/g.

[0308] 10b. Copolímero em multibloco tendo uma quantidade delta (o pico DSC mais alto menos o pico CRYSTAF mais alto) maior do que a quantidade,  $y^*$ , definida pela equação:

$y^* > -0,1299 (\Delta H) + 62,81$ , preferivelmente a equação:

$y^* > -0,1299 (\Delta H) + 64,38$  e mais preferivelmente a equação:

$y^* > -0,1299 (\Delta H) + 65,95$ ,

e um calor de fusão de até 130 J/g, onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de 30°C e  $(\Delta H)$  será o valor numérico do calor de fusão em J/g.

[0309] 11. Interpolímero olefínico tendo uma resistência à tração acima de 10 MPa, preferivelmente uma resistência à tração  $\geq 11$  MPa, mais preferivelmente uma resistência à tração de  $\geq 13$  MPa e um alongamento na ruptura de pelo menos

600 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 700 por cento, ainda mais preferivelmente, de pelo menos 800 por cento, e o mais altamente preferivelmente de pelo menos 900 por cento a uma taxa de separação de cabeça transversal de 11cm/minuto.

[0310] 11a. Copolímero em multibloco compreendendo, na forma polimerizada, etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis, tendo uma resistência à tração acima de 10 MPa, preferivelmente uma resistência à tração  $\geq 11$  MPa, mais preferivelmente uma resistência à tração de  $\geq 13$  MPa e um alongamento na ruptura de pelo menos 600 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 700 por cento, ainda mais preferivelmente, de pelo menos 800 por cento, e o mais altamente preferivelmente de pelo menos 900 por cento a uma taxa de separação de cabeça transversal de 11cm/minuto.

[0311] 12. Interpolímero olefínico tendo uma quantidade delta (pico DSC mais alto (medido a partir da linha de base) menos o pico CRYSTAF mais alto) superior a 48°C e um calor de fusão maior ou igual a 130 J/gm, onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de 30°C.

[0312] 12a. Copolímero em multibloco compreendendo, na forma polimerizada, etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis, tendo uma quantidade delta (pico DSC mais alto (medido a partir da linha de base) menos o pico CRYSTAF mais alto) superior a 48°C e um calor de fusão maior ou igual a 130 J/gm, onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo e se menos de 5

por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de 30°C.

[0313] 13. Interpolímero olefínico tendo uma relação de módulo de armazenamento,  $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$  de 1 a 50, preferivelmente de 1 a 20, mais preferivelmente de 1 a 10, e uma deformação permanente à compressão a 70°C de menos de 80 por cento, preferivelmente menos de 70 por cento, especialmente menos de 60 por cento, abaixo de uma deformação permanente à compressão de 0 por cento.

[0314] 13a. Copolímero em multibloco compreendendo na forma polimerizada, etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis tendo relação de módulo de armazenamento,  $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$  de 1 a 50, preferivelmente de 1 a 20, mais preferivelmente de 1 a 10, e uma deformação permanente à compressão a 70°C de menos de 80 por cento, preferivelmente menos de 70 por cento, especialmente menos de 60 por cento, abaixo de uma deformação permanente à compressão de 0 por cento.

[0315] 14. Interpolímero olefínico tendo um calor de fusão inferior a 85 J/g, preferivelmente inferior a 80 J/g e uma resistência de blocagem de pelotas igual ou inferior a 100 libras/pé quadrado (4800 Pa), preferivelmente igual ou inferior a 50 lbs/pé quadrado (2400 Pa) especialmente igual ou inferior a 5 libras/pé quadrado (240 Pa), e tão baixo quanto 0 libras/pé quadrado (0 Pa).

[0316] 14a. Um copolímero em multibloco compreendendo, na forma polimerizada, etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis tendo um calor de fusão inferior a 85 J/g, preferivelmente inferior a 80 J/g e uma resistência de blocagem de pelotas igual ou inferior a 100 libras/pé



quadrado (4800 Pa), preferivelmente igual ou inferior a 50 lbs/pé quadrado (2400 Pa) especialmente igual ou inferior a 5 libras/pé quadrado (240 Pa), e tão baixo quanto 0 libras/pé quadrado (0 Pa).

[0317] 15. Interpolímero olefínico elastomérico não reticulado compreendendo, na forma polimerizada, pelo menos 50 moles por cento de etileno, tendo uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento, o mais preferivelmente inferior a 60 por cento.

[0318] 15a. Copolímero em multibloco elastomérico não reticulado compreendendo, na forma polimerizada, pelo menos 50 moles por cento de etileno, tendo uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento, o mais preferivelmente inferior a 60 por cento.

[0319] 16. Polímero, de acordo com qualquer uma das concretizações 4-15, 4a, 5a, 10a-15a, 10b ou preparáveis através do método da concretização 3 ou 3a contendo um ponto de fusão cristalino simples ( $T_m$ ) conforme medido por DSC.

[0320] 17. Polímero, de acordo com qualquer uma das concretizações 4-15, 4a, 5a, 10a-15a, 10b ou preparáveis através do método da concretização 3 ou 3a, tendo uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1mm a uma temperatura de pelo menos 90°C, preferivelmente uma temperatura de pelo menos 100°C e um módulo de flexão de pelo menos 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa).

[0321] 18. Polímero, de acordo com a concretização 16, tendo uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1mm a uma temperatura de pelo menos 90°C, preferivelmente

uma temperatura de pelo menos 100°C e um módulo de flexão de 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa).

[0322] 19. Polímero, de acordo com qualquer uma das concretizações 4-15, 4a, 5a, 10a-15a, 10b ou preparáveis através do método da concretização 3 ou 3a, tendo uma perda de volume por resistência à abrasão de acordo com ISO 4649 inferior a 90 mm<sup>3</sup>.

[0323] 20. Polímero, de acordo com a concretização 16, tendo uma perda de volume por resistência à abrasão de acordo com ISO 4649 inferior a 90 mm<sup>3</sup>.

[0324] 21. Polímero, de acordo com a concretização 17, tendo uma perda de volume por resistência à abrasão de acordo com ISO 4649 inferior a 90 mm<sup>3</sup>.

[0325] 22. Polímero, de acordo com a concretização 18, tendo uma perda de volume por resistência à abrasão de acordo com ISO 4649 inferior a 90 mm<sup>3</sup>.

[0326] 23. Polímero, de acordo com qualquer uma das concretizações 4-15, 4a, 5a, 10a-15a, 10b ou preparáveis através do método da concretização 3 ou 3a, tendo uma perda de volume por resistência à abrasão de acordo com ISO 4649 inferior a 90 mm<sup>3</sup> e um módulo de armazenamento,  $G'$ , de forma que o  $\log (G')$  seja igual ou maior que 0,4 MPa, preferivelmente igual ou maior que 1,0 MPa, a uma temperatura de 100°C.

[0327] 24. Polímero, de acordo com a concretização 16, tendo uma perda de volume por resistência à abrasão de acordo com ISO 4649 inferior a 90 mm<sup>3</sup> e um módulo de armazenamento,  $G'$ , de forma que o  $\log (G')$  seja igual ou maior que 0,4 MPa, preferivelmente igual ou maior que 1,0 MPa, a uma temperatura de 100°C.

[0328] 25. Polímero, de acordo com a concretização 17, tendo uma perda de volume por resistência à abrasão de acordo com ISO 4649 inferior a  $90 \text{ mm}^3$  e um módulo de armazenamento,  $G'$ , de forma que o  $\log (G')$  seja igual ou maior que 0,4 MPa, preferivelmente igual ou maior que 1,0 MPa, a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .

[0329] 26. Polímero, de acordo com a concretização 18, tendo uma perda de volume por resistência à abrasão de acordo com ISO 4649 inferior a  $90 \text{ mm}^3$  e um módulo de armazenamento,  $G'$ , de forma que o  $\log (G')$  seja igual ou maior que 0,4 MPa, preferivelmente igual ou maior que 1,0 MPa, a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .

[0330] 27. Polímero, de acordo com a concretização 19, tendo uma perda de volume por resistência à abrasão de acordo com ISO 4649 inferior a  $90 \text{ mm}^3$  e um módulo de armazenamento,  $G'$ , de forma que o  $\log (G')$  seja igual ou maior que 0,4 MPa, preferivelmente igual ou maior que 1,0 MPa, a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .

[0331] 28. Polímero, de acordo com a concretização 20, tendo uma perda de volume por resistência à abrasão de acordo com ISO 4649 inferior a  $90 \text{ mm}^3$  e um módulo de armazenamento,  $G'$ , de forma que o  $\log (G')$  seja igual ou maior que 0,4 MPa, preferivelmente igual ou maior que 1,0 MPa, a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .

[0332] 29. Polímero, de acordo com a concretização 21, tendo uma perda de volume por resistência à abrasão de acordo com ISO 4649 inferior a  $90 \text{ mm}^3$  e um módulo de armazenamento,  $G'$ , de forma que o  $\log (G')$  seja igual ou maior que 0,4 MPa, preferivelmente igual ou maior que 1,0 MPa, a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .

[0333] 30. Polímero, de acordo com a concretização 22, tendo uma perda de volume de resistência à abrasão de acordo com ISO 4649 inferior a  $90 \text{ mm}^3$  e tendo um módulo de armazenamento,  $G'$ , de forma que o  $\log (G')$  seja maior ou igual a 0,4 MPa, preferivelmente, maior ou igual a 1.0 Mpa, a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .

[0334] 31. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4-15, 4a, 5a, 10a-15a, 10b. ou preparável através do método da concretização 3 ou 3a.

[0335] 32. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com a concretização 16.

[0336] 33. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com a concretização 17.

[0337] 34. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com a concretização 18.

[0338] 35. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com a concretização 19.

[0339] 36. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com a concretização 20.

[0340] 37. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com a concretização 21.

[0341] 38. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com a concretização 22

[0342] 39. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com a concretização 23.

[0343] 40. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com a concretização 24.

[0344] 41. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com a concretização 25.

[0345] 42. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com a concretização 26.

[0346] 43. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com a concretização 27.

[0347] 44. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com a concretização 28.

[0348] 45. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com a concretização 29.

[0349] 46. Derivado reticulado de um polímero, de acordo com a concretização 30.

[0350] 47. Polímero, de acordo com qualquer uma das concretizações 4-15, 4a, 5a, 10a-15a, 10b ou preparáveis através do método da concretização 3 ou 3a, ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0351] 48. Polímero, de acordo com a concretização 16 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0352] 49. Polímero, de acordo com a concretização 17 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado

por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0353] 50. Polímero, de acordo com a concretização 18 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0354] 51. Polímero, de acordo com a concretização 19 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0355] 52. Polímero, de acordo com a concretização 20 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0356] 53. Polímero, de acordo com a concretização 21 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0357] 54. Polímero, de acordo com a concretização 22 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0358] 55. Polímero, de acordo com a concretização 23 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0359] 56. Polímero, de acordo com a concretização 24 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0360] 57. Polímero, de acordo com a concretização 25 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0361] 58. Polímero, de acordo com a concretização 26 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma

película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0362] 59. Polímero, de acordo com a concretização 27 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0363] 60. Polímero, de acordo com a concretização 28 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0364] 61. Polímero, de acordo com a concretização 29 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0365] 62. Polímero, de acordo com a concretização 30 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo



espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0366] 63. Polímero, de acordo com a concretização 31 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0367] 64. Polímero, de acordo com a concretização 32 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0368] 65. Polímero, de acordo com a concretização 33 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0369] 66. Polímero, de acordo com a concretização 34 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado

ou um adesivo.

[0370] 67. Polímero, de acordo com a concretização 35 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0371] 68. Polímero, de acordo com a concretização 36 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0372] 69. Polímero, de acordo com a concretização 37 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0373] 70. Polímero, de acordo com a concretização 38 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0374] 71. Polímero, de acordo com a concretização 39 ou

uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0375] 72. Polímero, de acordo com a concretização 40 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0376] 73. Polímero, de acordo com a concretização 41 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0377] 74. Polímero, de acordo com a concretização 42 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0378] 75. Polímero, de acordo com a concretização 43 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada,

pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0379] 76. Polímero, de acordo com a concretização 44 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0380] 77. Polímero, de acordo com a concretização 45 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

[0381] 78. Polímero, de acordo com a concretização 46 ou uma composição compreendendo o mesmo, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma camada de um artigo laminado, um artigo espumado, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

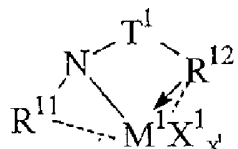
[0382] 79. Composição, de acordo com a concretização 1 ou 1a em que o agente de transporte é um composto de trihidrocarbíl alumínio ou dihidrocarbíl zinco contendo de 1 a 12 carbonos em cada grupo hidrocarbila.

[0383] 80. Composição, de acordo com a concretização 79,

em que o agente de transporte é trietilalumínio ou dietilzinco.

[0384] 81. Composição, de acordo com a concretização 1 ou 1a em que o catalisador (A) compreende um complexo compreendendo um metal de transição selecionado dos Grupos 4-8 da Tabela Periódica de Elementos e um ou mais ligantes deslocalizados  $\pi$ -ligados ou ligantes polivalentes em base de Lewis.

[0385] 82. Composição, de acordo com a concretização 81, em que o catalisador (A) corresponde à fórmula:



onde:

$R^{11}$  é selecionado de alquila, cicloalquila, heteroalquila, cicloheteroalquila, arila e derivados dos mesmos inerteemente substituídos contendo de 1 a 30 átomos não contando hidrogênio ou um derivado divalente dos mesmos;

$T^1$  é um grupo de ponte divalente de 1 a 41 átomos que não hidrogênio, preferivelmente de 1 a 20 átomos que não hidrogênio e o mais preferivelmente um grupo metileno ou silano mono ou di-substituído com hidrocarbila  $C_{1-20}$ ; e

$R^{12}$  é um grupo heteroarila  $C_{5-20}$  contendo funcionalidade de base de Lewis, especialmente um grupo piridin-2-ila ou um grupo piridin-2-ila substituído ou um derivado divalente do mesmo;

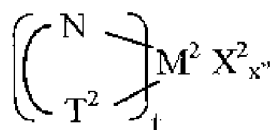
$M^1$  é um metal do Grupo 4, preferivelmente háfnio;

$X^1$  é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;

$x'$  é um número de 0 a 5, indicando o número de tais grupos  $X^1$ ; e

ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente.

[0386] 83. Composição, de acordo com a concretização 82, em que o catalisador (B) corresponde à fórmula:



onde:

$\text{M}^2$  é um metal dos Grupos 4-10 da Tabela Periódica de Elementos;

$\text{T}^2$  é um grupo contendo nitrogênio, oxigênio ou fósforo;

$\text{X}^2$  é halo, hidrocarbila ou hidrocarbiloxi;

$t$  é um ou dois;

$x''$  é um número selecionado para prover equilíbrio de carga;

e  $\text{T}^2$  e  $\text{N}$  são ligados por um ligante de ponte.

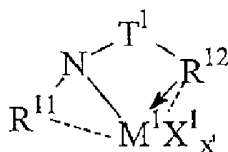
[0387] 84. Processo, de acordo com a concretização 3 ou 3a que é um processo contínuo.

[0388] 85. Processo, de acordo com a concretização 84 que é um processo em solução.

[0389] 86. Processo, de acordo com a concretização 85, em que etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis são polimerizados.

[0390] 87. Processo, de acordo com a concretização 86, em que a conversão de etileno no reator é de pelo menos 95 por cento.

[0391] 88. Processo, de acordo com a concretização 84, em que o catalisador (A) corresponde à fórmula:



onde:

$R^{11}$  é selecionado de alquila, cicloalquila, heteroalquila, cicloheteroalquila, arila e derivados dos mesmos inerteemente substituídos contendo de 1 a 30 átomos não contando hidrogênio ou um derivado divalente dos mesmos;

$T^1$  é um grupo de ponte divalente de 1 a 41 átomos que não hidrogênio, preferivelmente de 1 a 20 átomos que não hidrogênio e o mais preferivelmente um grupo metileno ou silano mono ou di-substituído com hidrocarbila  $C_{1-20}$ ; e

$R^{12}$  é um grupo heteroarila  $C_{5-20}$  contendo funcionalidade de base de Lewis, especialmente um grupo piridin-2-ila ou um grupo piridin-2-ila substituído ou um derivado divalente do mesmo;

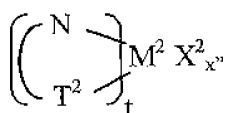
$M^1$  é um metal do Grupo 4, preferivelmente háfnio;

$X^1$  é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;

$x'$  é um número de 0 a 5, indicando o número de tais grupos  $X^1$ ; e

ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente.

[0392] 89. Processo, de acordo com a concretização 88, em que o catalisador (B) corresponde à fórmula:



Onde:

$M^2$  é um metal dos Grupos 4-10 da Tabela Periódica de

Elementos;

$T^2$  é um grupo contendo nitrogênio, oxigênio ou fósforo;

$X^2$  é halo, hidrocarbila ou hidrocarbiloxi;

t é um ou dois;

x" é um número selecionado para prover equilíbrio de carga;

e  $T^2$  e N são ligados por um ligante de ponte.

[0393] 90. Copolímero em multibloco compreendendo, na forma polimerizada, etileno e um comonômero copolimerizável.

[0394] 91. Polímero de olefina tendo um módulo de armazenamento relativamente plano, em que o log  $G'$  (em Pascals) diminui em menos de uma ordem de grandeza entre 50 e 100°C.

[0395] 92. Processo, de acordo com a concretização 3 ou 3a, em que a relação de agente de transporte de cadeia para um ou mais catalisadores e/ou monômeros varia para produzir polímeros que diferem em uma ou mais propriedades químicas ou físicas.

[0396] 93. Mistura de polímero compreendendo: (1) um polímero orgânico ou inorgânico, preferivelmente um homopolímero de etileno ou propileno e/ou um copolímero de etileno e um comonômero copolimerizável, e (2) um polímero de acordo com qualquer uma das concretizações 4-15, 4a, 5a, 10a-15a, 10b ou preparáveis através do método da concretização 3 ou 3a.

[0397] 94. Mistura de polímero de acordo com a concretização 93, em que o componente (1) é um polímero termoplástico orgânico.

[0398] 95. Mistura de polímero, de acordo com a concretização 94, em que o componente (1) é um homopolímero de propileno.



[0399] 96. Mistura de polímero, de acordo com a concretização 95, em que o componente (1) é polipropileno altamente isotático.

[0400] 97. Mistura de polímero, de acordo com a concretização 93, em que o componente (2) é um copolímero elastomérico de etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis.

[0401] 98. Mistura de polímero, de acordo com a concretização 94, em que o componente (2) é um copolímero elastomérico de etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis.

[0402] 99. Mistura de polímero, de acordo com a concretização 95, em que o componente (2) é um copolímero elastomérico de etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis.

[0403] 100. Mistura de polímero, de acordo com a concretização 96, em que o componente (2) é um copolímero elastomérico de etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis.

[0404] 101. Mistura de polímero, de acordo com a concretização 93, em que o componente (2) é um copolímero elastomérico de etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma de partículas contendo oclusões do componente (1) nos mesmos.

[0405] 102. Mistura de polímero, de acordo com a concretização 94, em que o componente (2) é um copolímero elastomérico de etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma de partículas contendo oclusões do componente (1) nos mesmos.

[0406] 103. Mistura de polímero, de acordo com a

concretização 95, em que o componente (2) é um copolímero elastomérico de etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma de partículas contendo oclusões do componente (1) nos mesmos.

[0407] 104. Mistura de polímero, de acordo com a concretização 96, em que o componente (2) é um copolímero elastomérico de etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma de partículas contendo oclusões do componente (1) nos mesmos.

[0408] 105. Mistura de polímero, de acordo com a concretização 93, em que o componente (2) é um copolímero elastomérico de etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma de partículas contendo oclusões do componente (1) nos mesmos, ditas oclusões sendo formadas mediante mistura sob fusão dos componentes (1) e (2).

[0409] 106. Mistura de polímero, de acordo com a concretização 94, em que o componente (2) é um copolímero elastomérico de etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma de partículas contendo oclusões do componente (1) nos mesmos, ditas oclusões sendo formadas mediante mistura sob fusão dos componentes (1) e (2).

[0410] 107. Mistura de polímero, de acordo com a concretização 95, em que o componente (2) é um copolímero elastomérico de etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma de partículas contendo oclusões do componente (1) nos mesmos, ditas oclusões sendo formadas mediante mistura sob fusão dos componentes (1) e (2).

[0411] 108. Mistura de polímero, de acordo com a concretização 96, em que o componente (2) é um copolímero elastomérico de etileno e um ou mais comonômeros

copolimerizáveis na forma de partículas contendo oclusões do componente (1) nos mesmos, ditas oclusões sendo formadas mediante mistura sob fusão dos componentes (1) e (2).

[0412] 109. Processo para preparar uma mistura de polímero compreendendo (1) um polímero termoplástico orgânico ou inorgânico, preferivelmente um homopolímero de etileno ou propileno e/ou um copolímero de etileno e um comonômero copolimerizável e (2) um polímero elastomérico na forma de partículas contendo oclusões de componente (1) no mesmo, dito processo compreendendo misturar por fusão os componentes (1) e (2) sob condições de cisalhamento, de maneira a formar oclusões do componente (1) em partículas dispersas do componente (2).

[0413] 110. Processo, de acordo com a concretização 109, em que o componente (1) é polipropileno isotático.

[0414] 111. Processo, de acordo com a concretização 110, em que o componente (2) é um copolímero de etileno e um comonômero copolimerizável.

[0415] O habilitado na técnica apreciará que a invenção aqui descrita pode ser praticada na falta de qualquer componente, etapa ou ingrediente que não tenha sido especificamente descrito.

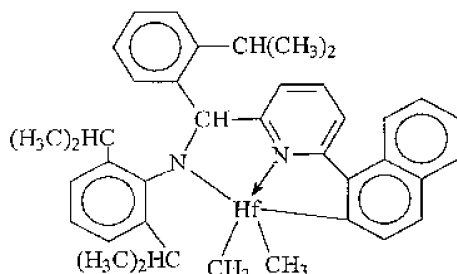
#### EXEMPLOS

[0416] Os exemplos a seguir são providos para ilustração adicional da invenção, não devendo ser interpretados como restritivos. O termo "da noite para o dia", quando utilizado, refere-se a um período de aproximadamente 16-18 horas, o termo "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de 20-25°C e o termo "alcanos mistos" refere-se a uma mistura comercialmente obtida de hidrocarbonetos alifáticos C<sub>6-9</sub>

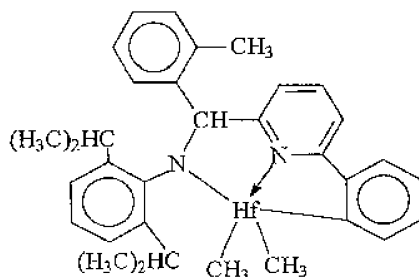
disponível sob a designação comercial de Isopar E® da Exxon Mobil Chemicals Inc. Caso o nome de algum composto aqui descrito não esteja conforme sua representação estrutural, prevalecerá a representação estrutural. A síntese de todos os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos de triagem são conduzidos numa atmosfera de nitrogênio seco utilizando técnicas de caixa seca. Todos os solventes utilizados são de grau HPLC e secados antes do uso.

[0417] MMAO refere-se a metilalumoxano modificado, um metilalumoxano modificado com triisobutilalumínio comercializado pela Akzo Nobel Corporation.

[0418] Catalisador (A1) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) ( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com as descrições de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositados em 02 de maio de 2003, e WO 04/24740.



[0419] Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-metilfenil) (1,2-fenileno-(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com as descrições de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositados em 02 de maio de 2003, e WO 04/24740.





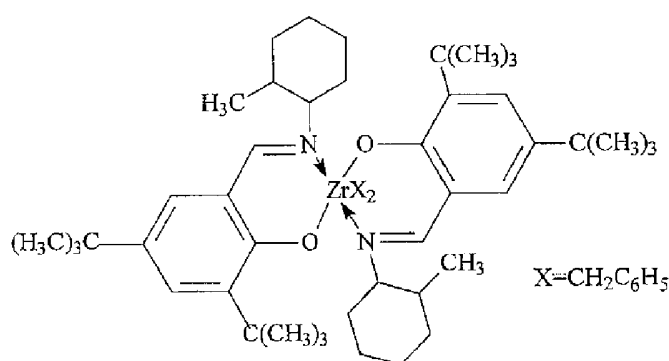
a). Preparação de (1-metiletil) (2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)metilimina

3,5-di-t-butilsalicilaldeído (3,00g) é adicionado a 10 mL de isopropilamina. A solução torna-se rapidamente amarelo clara. Após agitação à temperatura ambiente durante 3 horas, os voláteis são removidos sob vácuo para produzir um sólido cristalino amarelo-claro (97 por cento de rendimento).

b). Preparação de dibenzil 1,2-bis(3,5-di-t-butilfenileno) (1-(N-(1-metiletil)imino)metil) (2-oxoil)zircônio

[0424] Uma solução de (1-metiletil) (2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605mg, 2,2 mmol) em 5 mL de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (500 mg, 1,1 mmol) em 50 mL de tolueno. A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 30 minutos. O solvente é removido sob pressão reduzida para dar o produto desejado na forma de um sólido marrom-avermelhado.

[0425] Catalisador (A2) é dibenzil 1,2-bis(3,5-di-t-butilfenileno) (1-(N-(2-metilciclohexil)-imino)metil) (2-oxoil)zircônio



A preparação do catalisador (B2) é conduzida como segue.

a). Preparação de (1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina

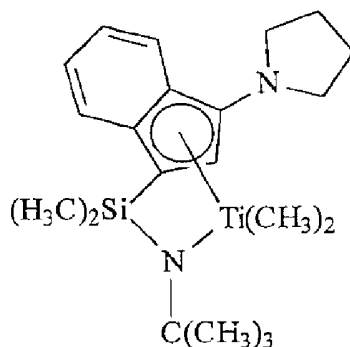
2-metilciclohexilamina (8,44ml, 64,0 mmol) é dissolvida em

metanol (90 mL) e di-*ti*-butilsalicaldeído (10,00g, 42,67 mmol) é adicionado. A mistura de reação é agitada durante três horas, e então resfriada a -25°C durante 12 horas. O precipitado sólido amarelo resultante é coletado por filtração e lavado com metanol frio (2 x 15 ml) e então secado sob pressão reduzida. O rendimento é de 11,17 g de um sólido amarelo. <sup>1</sup>H NMR é consistente com o produto desejado como mistura de isômeros.

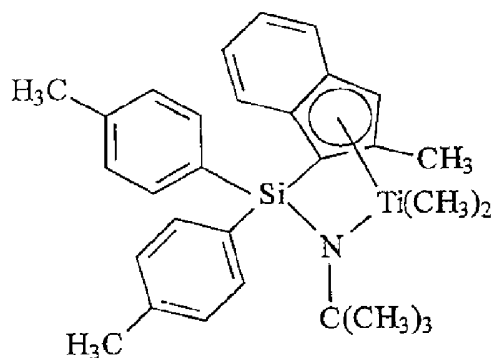
b). Preparação de dibenzil bis(1-(2-metilciclohexil)etil(2-oxoil-3,5-di(*t*-butil)fenil)imino)zircônio

[0426] Uma solução de (1-(2-metilciclohexil)etil(2-oxoil-3,5-di(*t*-butil)fenil)imina (7,63g, 23,2 mmol) em 200 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> (5,28g, 11,6 mmol) em 600 ml de tolueno. A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 1 hora a 25°C. A solução é ainda diluída com 680 ml de tolueno para dar uma solução com uma concentração de 0,00783M.

[0427] Catalisador (C1) é dimetil (*t*-butilamido)dimetil(3-*N*-pirrolil-1, 2,3,3a,7a- $\eta$ -inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com as técnicas de USP 6.268.444.

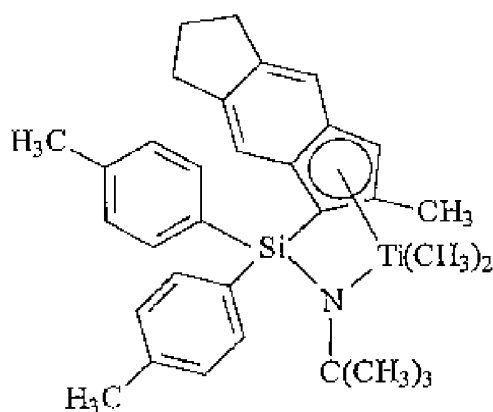


[0428] Catalisador (C2) é dimetil (*t*-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a- $\eta$ -inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com as descrições de US-A-2003/004286:

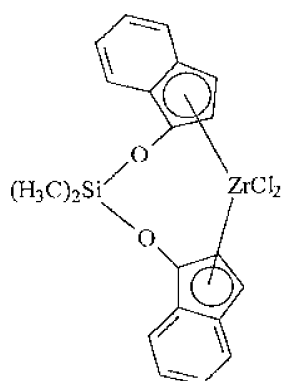


[0429] Catalisador (C3) é dimetil (t-butilamido)di(4-metilfenil) (2-metil-1,2,3,3a,8a-η-indacen-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com as descrições de US-A-2003/004286:

[0430] Catalisador (D1) é dicloreto de bis(dimetildisiloxano) (indeno-1-il)zircônio comercializado



pela Sigma-Aldrich:



[0431] Co-catalisador 1. Uma mistura de sais de metildi(alquil C<sub>14-18</sub>) de tetracis(pentafluorofenil)borato (adiante designado borato de armênio), preparada através da reação de trialquilamina de cadeia longa (Armeen<sup>TM</sup> M2HT,



comercializado pela Akzo-Nobel, Inc.), HCl e  $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , substancialmente conforme descrito em USP 5.919.983, Ex. 2.

[0432] Co-catalisador 2. Sal misto de alquildimetilamônio  $\text{C}_{14-18}$  de bis(tris(pentafluorofenil)-alumano)-2-undecilimidazolida, preparado de acordo com USP 6.395.671, Ex. 16.

[0433] Agentes de Transporte. Os agentes de transporte empregados incluem dietilzinco (DEZ, SA1), di(i-butil)zinco (SA2), di(n-hexil)zinco (SA3), trietilalumínio (TEA, SA4), trioctilalumínio (SA5) trietilgálio (SA6), i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano) (SA7), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida) (SA8), n-octilalumínio di(piridino-2-metóxido) (SA9), bis(n-octadecil)i-butilalumínio (SA10), i-butilalumínio bis(di(n-pentil)amida) (SA11), n-octilalumínio bis(2,6-di-t-butilfenóxido) (SA12), n-octilalumínio di(etil(1-naftil)amida) (SA13), etilalumínio bis(t-butildimetilsilóxido) (SA14), etilalumínio di(bis(trimetilsilil)amida) (SA15), etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA16), n-octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azaciclohetanoamida) (SA17), n-octilalumínio bis(dimetil(t-butil)silóxido) (SA18), etilzinco(2,6-difenilfenóxido) (SA19) e etilzinco (t-butóxido) (SA20).

[0434] Exemplos 1-4, Comparativo A-C

[0435] Condições Gerais de Polimerização Paralela de Alta Produtividade

[0436] As polimerizações são conduzidas utilizando um reator de polimerização paralela de alta produtividade (PPR) comercializado pela Symyx Technologies, Inc. e operado substancialmente de acordo com USPs 6.248.540, 6.030.917,

6.362.309, 6.306.658, e 6.316.663. As copolimerizações de etileno são conduzidas a 130°C e 200 psi (1,4 MPa) com etileno sob demanda utilizando 1,2 equivalentes do co-catalisador 1 com base no catalisador total utilizado (1,1 equivalentes quando MMAO está presente). Uma série de polimerizações são conduzidas num reator de polimerização paralela (PPR) compreendendo 48 células de reator individuais num conjunto de 6x8 que são ajustadas a um tubo de vidro pré-pesado. O volume de trabalho em cada célula de reator é de 6000  $\mu$ L. Cada célula é controlada com respeito à pressão e temperatura com agitação provida por palhetas de agitação individuais. O gás de monômero e gás de resfriamento são canalizados diretamente na unidade PPR e controlados através de válvulas automáticas. Os reagentes líquidos são roboticamente adicionados em cada célula de reator através de seringas e o solvente do reservatório é alcanos mistos. A ordem de adição é solvente de alcanos mistos (4 ml), etileno, comômero de 1-octeno (1 ml), co-catalisador 1 ou mistura de co-catalisador 1/MMAO, agente de transporte, e o catalisador ou mistura de catalisador. Quando é utilizada uma mistura de co-catalisador 1 e MMAO ou uma mistura de dois catalisadores, os reagentes são premisturados num frasco pequeno imediatamente antes da adição ao reator. Quando um reagente é omitido num experimento, a ordem de adição acima é mantida de outra forma. As polimerizações são conduzidas por aproximadamente 1-2 minutos, até que sejam alcançados os consumos predeterminados de etileno. Após rápido resfriamento com CO, os reatores são resfriados e os tubos de vidro descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade de centrífuga/secagem a vácuo e secados durante 12 horas a 60°C.

Os tubos contendo polímero secado são pesados e a diferença entre esse peso e o peso vazio dá o rendimento líquido do polímero. Os resultados são apresentados na Tabela 1. Na Tabela 1 e em outro lugar do pedido, os compostos comparativos são indicados por um asterisco (\*).

[0437] Os Exemplos 1-4 demonstram a síntese de copolímeros lineares em bloco através da presente invenção, conforme comprovado pela formação de um MWD muito estreito, copolímero essencialmente bimodal quando DEZ está presente e um produto com distribuição de peso molecular ampla, bimodal (uma mistura de polímeros produzidos separadamente) na ausência de DEZ. Devido ao fato de o Catalisador (A1) ser conhecido por incorporar mais octeno do que o Catalisador (B1), os blocos ou segmentos diferentes dos copolímeros resultantes da invenção são distinguíveis com base na ramificação ou densidade.

TABELA 1

| Ex. | Cat. (Al)<br>( $\alpha$ mol) | Cat. (Bl)<br>( $\alpha$ mol) | Co-<br>cat.<br>( $\alpha$ mol) | MMAO<br>( $\alpha$ mol) | Ag. Trans-<br>porte<br>( $\alpha$ mol) | Rend.<br>(g) | Mn     | Mw/Mn             | Hexi-<br>las <sup>1</sup> |
|-----|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------------------|--------------|--------|-------------------|---------------------------|
| A*  | 0,06                         | -                            | 0,066                          | 0,3                     | -                                      | 0,1363       | 300502 | 3,32              | -                         |
| B*  | -                            | 0,1                          | 0,110                          | 0,5                     | -                                      | 0,1581       | 36957  | 1,22              | 2,5                       |
| C*  | 0,06                         | 0,1                          | 0,176                          | 0,8                     | -                                      | 0,2038       | 45526  | 5,30 <sup>2</sup> | 5,5                       |
| 1   | 0,06                         | 0,1                          | 0,192                          | -                       | DEZ (8,0)                              | 0,1974       | 28715  | 1,19              | 4,8                       |
| 2   | 0,06                         | 0,1                          | 0,192                          | -                       | DEZ (80,0)                             | 0,1468       | 2161   | 1,12              | 14,4                      |
| 3   | 0,06                         | 0,1                          | 0,192                          | -                       | TEA (8,0)                              | 0,208        | 22675  | 1,71              | 4,6                       |
| 4   | 0,06                         | 0,1                          | 0,192                          | -                       | TEA (80,0)                             | 0,1879       | 3338   | 1,54              | 9,4                       |

<sup>1</sup> teor de cadeia C<sub>6</sub> ou superior por 1000 carbonos

<sup>2</sup> Distribuição de peso molecular bimodal

[0438] Pode-se observar que os polímeros produzidos de acordo com a invenção têm uma polidispersidade relativamente estreita ( $M_w/M_n$ ) e teor maior de copolímero em bloco (trímero, tetrâmero ou maior) do que os polímeros preparados na ausência do agente de transporte.

[0439] Outros dados caracterizantes para os polímeros da Tabela 1 são determinados por referência às figuras. Mais especificamente os resultados de DSC e ATREFF mostram o seguinte:

[0440] A curva DSC na Figura 3 para o polímero do exemplo 1 mostra um ponto de fusão de 115,7°C ( $T_m$ ) com um calor de fusão de 158,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 34,5°C com uma área de pico de 52,9 por cento. A diferença entre  $T_m$  DSC e  $T_{crystaf}$  é de 81,2°C.

[0441] A curva DSC na Figura 4 para o polímero do exemplo 2 mostra um pico com um ponto de fusão ( $T_m$ ) de 109,7°C com um calor de fusão de 214,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 46,2°C com uma área de pico de 57,0 por cento. A diferença entre  $T_m$  DSC e  $T_{crystaf}$  é de 63,5°C.

[0442] A curva DSC na Figura 5 para o polímero do exemplo 3 mostra um pico com um ponto de fusão ( $T_m$ ) de 120,7°C com um calor de fusão de 160,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 66,1°C com uma área de pico de 71,8 por cento. A diferença entre  $T_m$  DSC e  $T_{crystaf}$  é de 54,6°C.

[0443] A curva DSC na Figura 6 para o polímero do exemplo 4 mostra um pico com um ponto de fusão ( $T_m$ ) de 104,5°C com um calor de fusão de 170,7 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 30°C com uma área de pico de 18,2 por cento. A diferença entre  $T_m$  DSC e  $T_{crystaf}$  é de 74,5°C.

[0444] A curva DSC na Figura 22 (comparativo A) mostra um ponto de fusão ( $T_m$ ) de  $90,0^{\circ}\text{C}$  com um calor de fusão de  $86,7\text{ J/g}$ . A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a  $48,5^{\circ}\text{C}$  com uma área de pico de  $29,4$  por cento. Ambos os valores são consistentes com uma resina com baixa densidade. A diferença entre  $T_m$  DSC e  $T_{\text{crystaf}}$  é de  $41,8^{\circ}\text{C}$ .

[0445] A curva DSC na Figura 23 (comparativo B) mostra um ponto de fusão ( $T_m$ ) de  $129,8^{\circ}\text{C}$  com um calor de fusão de  $237,0\text{ J/g}$ . A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a  $82,4^{\circ}\text{C}$  com uma área de pico de  $83,7$  por cento. Ambos os valores são consistentes com uma resina com alta densidade. A diferença entre  $T_m$  DSC e  $T_{\text{crystaf}}$  é de  $47,4^{\circ}\text{C}$ .

[0446] A curva DSC na Figura 24 (comparativo C) mostra um ponto de fusão ( $T_m$ ) de  $125,3^{\circ}\text{C}$  com um calor de fusão de  $143,0\text{ J/g}$ . A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a  $81,8^{\circ}\text{C}$  com uma área de pico de  $34,7$  por cento, bem como um pico cristalino mais baixo a  $52,4^{\circ}\text{C}$ . A separação entre os dois picos é consistente com a presença de um polímero de alta e de baixa cristalinidade. A diferença entre  $T_m$  DSC e  $T_{\text{crystaf}}$  é de  $43,5^{\circ}\text{C}$ .

[0447] Exemplos 5-19, Comparativos D-F, Polimerização em Solução Contínua, Catalisador A1/B2+DEZ

[0448] As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator de autoclave computadorizado equipado com um agitador interno. O solvente de alcanos mistos purificado (Isopar<sup>TM</sup> da Exxon Mobil, Inc.), etileno a  $2,70\text{ lbs/hora}$  ( $1,22\text{ kg/hora}$ ), 1-octeno e hidrogênio (quando utilizado) são supridos a um reator de  $3,8\text{ L}$  equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um

controlador de massa-fluxo. Uma bomba de diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é coletada para prover fluxos de lavagem para as linhas de injeção de catalisador e de co-catalisador 1 e o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de válvulas de controle ou por ajuste manual das válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (quando utilizado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para liberar hidrogênio ao reator conforme necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada mediante o uso de um trocador de calor antes de ingressar no reator. Essa corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componente catalisador são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa e são combinadas com o solvente de lavagem de catalisador e introduzidas pelo fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 500 psig (3,45 MPa) com vigorosa agitação. O produto é removido através de linhas de saída pelo topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são traçadas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida mediante adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando a mistura por um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida mediante passagem pelo trocador de calor antes da desvolatilização. O produto polimérico é recuperado através de extrusão utilizando uma extrusora de desvolatilização e peletizador resfriado a água. Os detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 2. As

propriedades do polímero selecionado estão contidas na Tabela 3.



TABELA 2

| Ex. | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub><br>kg/h | Solv.<br>kg/h | H <sub>2</sub><br>sccm <sup>1</sup> | T<br>°C | Cat<br>Al <sup>2</sup><br>ppm | Cat<br>Al<br>Fluxo<br>kg/h | Cat.<br>B2 <sup>3</sup><br>ppm | B2<br>fluxo<br>Kg/h | DEZ<br>conc.<br>% | DEZ<br>Fluxo<br>kg/h | Co-<br>cat.<br>conc<br>ppm | Co-<br>cat.<br>fluxo<br>kg/h | [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]<br>[DEZ] <sup>4</sup> | Taxa <sup>5</sup><br>polim<br>kg/h | Conv.<br>% <sup>6</sup> | Sólidos | Ef. <sup>7</sup> |
|-----|----------------------------------------|---------------|-------------------------------------|---------|-------------------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------|-------------------|----------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|---------|------------------|
| D*  | 1,63                                   | 12,7          | 29,90                               | 120     | 142,2                         | 0,14                       | -                              | -                   | 0,19              | 0,32                 | 820                        | 0,17                         | 536                                                    | 1,81                               | 88,8                    | 11,2    | 95,2             |
| E*  | "                                      | 9,5           | 5,00                                | "       | --                            | --                         | 109                            | 0,10                | 0,19              | "                    | 1743                       | 0,40                         | 485                                                    | 1,47                               | 89,9                    | 11,3    | 126,8            |
| F*  | "                                      | 11,3          | 251,6                               | "       | 71,7                          | 0,06                       | 30,8                           | 0,06                | --                | --                   | "                          | 0,11                         | -                                                      | 1,55                               | 88,5                    | 10,3    | 257,7            |
| 5   | "                                      | "             | -                                   | "       | "                             | 0,14                       | 30,8                           | 0,13                | 0,17              | 0,43                 | "                          | 0,26                         | 419                                                    | 1,64                               | 89,6                    | 11,1    | 118,3            |
| 6   | "                                      | "             | 4,92                                | "       | "                             | 0,10                       | 30,4                           | 0,08                | 0,17              | 0,32                 | "                          | 0,18                         | 570                                                    | 1,65                               | 89,3                    | 11,1    | 172,7            |
| 7   | "                                      | "             | 21,70                               | "       | "                             | 0,07                       | 30,8                           | 0,06                | 0,17              | 0,25                 | "                          | 0,13                         | 718                                                    | 1,60                               | 89,2                    | 10,6    | 244,1            |
| 8   | "                                      | "             | 36,90                               | "       | "                             | 0,06                       | "                              | "                   | "                 | 0,10                 | "                          | 0,12                         | 1778                                                   | 1,62                               | 90,0                    | 10,8    | 261,1            |
| 9   | "                                      | "             | 78,43                               | "       | "                             | "                          | "                              | "                   | "                 | 0,04                 | "                          | "                            | 4596                                                   | 1,63                               | 90,2                    | 10,8    | 267,9            |
| 10  | "                                      | "             | 0,00                                | 123     | 71,1                          | 0,12                       | 30,3                           | 0,14                | 0,34              | 0,19                 | 1743                       | 0,08                         | 415                                                    | 1,67                               | 90,31                   | 11,1    | 131,1            |
| 11  | "                                      | "             | "                                   | 120     | 71,1                          | 0,16                       | "                              | 0,17                | 0,80              | 0,15                 | 1743                       | 0,10                         | 249                                                    | 1,68                               | 89,56                   | 11,1    | 100,6            |
| 12  | "                                      | "             | "                                   | 121     | 71,1                          | 0,15                       | "                              | 0,07                | "                 | 0,09                 | 1743                       | 0,07                         | 396                                                    | 1,70                               | 90,02                   | 11,3    | 137,0            |
| 13  | "                                      | "             | "                                   | 122     | 71,1                          | 0,12                       | "                              | 0,06                | "                 | 0,05                 | 1743                       | 0,05                         | 653                                                    | 1,69                               | 89,64                   | 11,2    | 161,9            |
| 14  | "                                      | "             | "                                   | 120     | 71,1                          | 0,05                       | "                              | 0,29                | "                 | 0,10                 | 1743                       | 0,10                         | 395                                                    | 1,41                               | 89,42                   | 9,3     | 114,1            |
| 15  | 2,45                                   | "             | "                                   | "       | 71,1                          | 0,14                       | "                              | 0,17                | "                 | 0,14                 | 1743                       | 0,09                         | 282                                                    | 1,80                               | 89,33                   | 11,3    | 121,3            |
| 16  | "                                      | "             | "                                   | 122     | 71,1                          | 0,10                       | "                              | 0,13                | "                 | 0,07                 | 1743                       | 0,07                         | 485                                                    | 1,78                               | 90,11                   | 11,2    | 159,7            |
| 17  | "                                      | "             | "                                   | 121     | 71,1                          | 0,10                       | "                              | 0,14                | "                 | 0,08                 | 1743                       | "                            | 506                                                    | 1,75                               | 89,08                   | 11,0    | 155,6            |
| 18  | 0,69                                   | "             | "                                   | 121     | 71,1                          | "                          | "                              | 0,22                | "                 | 0,11                 | 1743                       | 0,10                         | 331                                                    | 1,25                               | 89,93                   | 8,8     | 90,2             |
| 19  | 0,32                                   | "             | "                                   | 122     | 71,1                          | 0,06                       | "                              | "                   | "                 | 0,09                 | 1743                       | 0,08                         | 367                                                    | 1,16                               | 90,74                   | 8,4     | 106              |

Comparativo, não exemplo da invenção

1 padrão cm<sup>3</sup>/min; 2 Dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido] (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano) ]háfnio; 3. Dibenziil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zircônio; 4. Razão molar no reator

5. Taxa de produção de polímero; 6. Conversão de etileno percentual no reator;

7. Eficiência, kg polímero/g M onde gM = g Hf + g Zr.

TABELA 3

| Ex. | Densidade<br>(g/cm) | I <sub>2</sub> | I <sub>10</sub> | I <sub>10</sub><br>/I <sub>2</sub> | Mw<br>(g/mol) | Mn<br>(g/mol) | Mw/Mn | Calor<br>fusão<br>(J/g) | Tm<br>(°C) | T <sub>c</sub><br>(°C) | T<br>CRYSTAF<br>(°C) | Tm-<br>TCRYSTAF<br>(°C) | Área<br>Pico<br>CRYSTAF<br>(%) |
|-----|---------------------|----------------|-----------------|------------------------------------|---------------|---------------|-------|-------------------------|------------|------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------|
| D*  | 0,8627              | 1,5            | 10,0            | 6,5                                | 110.000       | 55.800        | 2,0   | 32                      | 37         | 45                     | 30                   | 7                       | 99                             |
| E*  | 0,9378              | 7,0            | 39,0            | 5,6                                | 65.000        | 33.300        | 2,0   | 183                     | 124        | 113                    | 79                   | 45                      | 95                             |
| F*  | 0,8895              | 0,9            | 12,5            | 13,4                               | 137.300       | 9.980         | 13,8  | 90                      | 125        | 111                    | 78                   | 47                      | 20                             |
| 5   | 0,8786              | 1,5            | 9,8             | 6,7                                | 104.600       | 53.200        | 2,0   | 55                      | 120        | 101                    | 48                   | 72                      | 60                             |
| 6   | 0,8785              | 1,1            | 7,5             | 6,5                                | 109600        | 53300         | 2,1   | 55                      | 115        | 94                     | 44                   | 71                      | 63                             |
| 7   | 0,8825              | 1,0            | 7,2             | 7,1                                | 118.500       | 53.100        | 2,2   | 69                      | 121        | 103                    | 49                   | 72                      | 29                             |
| 8   | 0,8828              | 0,9            | 6,8             | 7,7                                | 129.000       | 40.100        | 3,2   | 68                      | 124        | 106                    | 80                   | 43                      | 13                             |
| 9   | 0,8836              | 1,1            | 9,7             | 9,1                                | 129600        | 28700         | 4,5   | 74                      | 125        | 109                    | 81                   | 44                      | 16                             |
| 10  | 0,8784              | 1,2            | 7,5             | 6,5                                | 113.100       | 58.200        | 1,9   | 54                      | 116        | 92                     | 41                   | 75                      | 52                             |
| 11  | 0,8818              | 9,1            | 59,2            | 6,5                                | 66.200        | 36.500        | 1,8   | 63                      | 114        | 93                     | 40                   | 74                      | 25                             |
| 12  | 0,8700              | 2,1            | 13,2            | 6,4                                | 101.500       | 55.100        | 1,8   | 40                      | 113        | 80                     | 30                   | 83                      | 91                             |
| 13  | 0,8718              | 0,7            | 4,4             | 6,5                                | 132.100       | 63.600        | 2,1   | 42                      | 114        | 80                     | 30                   | 81                      | 8                              |
| 14  | 0,9116              | 2,6            | 15,6            | 6,0                                | 81.900        | 43.600        | 1,9   | 123                     | 121        | 106                    | 73                   | 48                      | 92                             |
| 15  | 0,8719              | 6,0            | 41,6            | 6,9                                | 79.900        | 40.100        | 2,0   | 33                      | 114        | 91                     | 32                   | 82                      | 10                             |
| 16  | 0,8758              | 0,5            | 3,4             | 7,1                                | 148.500       | 74.900        | 2,0   | 43                      | 117        | 96                     | 48                   | 69                      | 65                             |
| 17  | 0,8757              | 1,7            | 11,3            | 6,8                                | 107.500       | 54.000        | 2,0   | 43                      | 116        | 96                     | 43                   | 73                      | 57                             |
| 18  | 0,9192              | 4,1            | 24,9            | 6,1                                | 72.000        | 37.900        | 1,9   | 136                     | 120        | 106                    | 70                   | 50                      | 94                             |
| 19  | 0,9344              | 3,4            | 20,3            | 6,0                                | 76.800        | 39.400        | 1,9   | 169                     | 125        | 112                    | 80                   | 45                      | 88                             |

[0449] Os polímeros resultantes são testados através de DSC e ATREFF como com os exemplos anteriores. Os resultados são os seguintes:

[0450] A curva DSC na Figura 7 (polímero do exemplo 5) mostra um pico com um ponto de fusão de 119,6°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 60,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 47,6°C com uma área de pico de 59,5 por cento. O delta entre T<sub>m</sub> DSC e T<sub>crystaf</sub> é de 72,0°C.

[0451] A curva DSC na Figura 8 (polímero do exemplo 6) mostra um pico com um ponto de fusão de 115,2°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 60,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 44,2°C com uma área de pico de 62,7 por cento. O delta entre T<sub>m</sub> DSC e T<sub>crystaf</sub> é de 71,0°C.

[0452] A curva DSC na Figura 9 (polímero do exemplo 7) mostra um pico com um ponto de fusão de 121,3°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 69,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 49,2°C com uma área de pico de 29,4 por cento. O delta entre T<sub>m</sub> DSC e T<sub>crystaf</sub> é de 72,1°C.

[0453] A curva DSC na Figura 10 (polímero do exemplo 8) mostra um pico com um ponto de fusão de 123,5°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 67,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 80,1°C com uma área de pico de 12,7 por cento. O delta entre T<sub>m</sub> DSC e T<sub>crystaf</sub> é de 43,4°C.

[0454] A curva DSC na Figura 11 (polímero do exemplo 9) mostra um pico com um ponto de fusão de 124,6°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 73,5 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 80,8°C com uma área de pico de 16,0 por cento. O delta entre T<sub>m</sub> DSC e T<sub>crystaf</sub> é de 43,8°C.

[0455] A curva DSC na Figura 12 (polímero do exemplo 10) mostra um pico com um ponto de fusão de 115,6°C (T<sub>m</sub>) com um

calor de fusão de 60,7 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 40,9°C com uma área de pico de 52,4 por cento. O delta entre Tm DSC e Tcrystaf é de 74,7°C.

[0456] A curva DSC na Figura 13 (polímero do exemplo 11) mostra um pico com um ponto de fusão de 113,6°C (Tm) com um calor de fusão de 70,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 39,6°C com uma área de pico de 25,2 por cento. O delta entre Tm DSC e Tcrystaf é de 74,1°C.

[0457] A curva DSC na Figura 14 (polímero do exemplo 12) mostra um pico com um ponto de fusão de 113,2°C (Tm) com um calor de fusão de 48,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente não mostra nenhum pico igual ou acima de 30° C. (Tcrystaf para fins de cálculo adicional é, portanto, ajustado em 30°C). O delta entre Tm DSC e Tcrystaf é de 83,2°C.

[0458] A curva DSC na Figura 15 (polímero do exemplo 13) mostra um pico com um ponto de fusão de 114,4°C (Tm) com um calor de fusão de 49,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 33,8°C com uma área de pico de 7,7 por cento. O delta entre Tm DSC e Tcrystaf é de 84,4°C.

[0459] A curva DSC na Figura 16 (polímero do exemplo 14) mostra um pico com um ponto de fusão de 120,8°C (Tm) com um calor de fusão de 127,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 72,9°C com uma área de pico de 92,2 por cento. O delta entre Tm DSC e Tcrystaf é de 47,9°C.

[0460] A curva DSC na Figura 17 (polímero do exemplo 15) mostra um pico com um ponto de fusão de 114,3°C (Tm) com um calor de fusão de 36,2 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 32,3°C com uma área de pico de 9,8 por cento. O delta entre Tm DSC e Tcrystaf é de 82,0°C.

[0461] A curva DSC na Figura 18 (polímero do exemplo 16)

mostra um pico com um ponto de fusão de 116,6°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 44,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 48,0°C com uma área de pico de 65,0 cento. O delta entre T<sub>m</sub> DSC e T<sub>crystaf</sub> é de 68,6°C.

[0462] A curva DSC na Figura 19(polímero do exemplo 17) mostra um pico com um ponto de fusão de 116,0°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 47,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 43,1°C com uma área de pico de 56,8 por cento. O delta entre T<sub>m</sub> DSC e T<sub>crystaf</sub> é de 72,9°C.

[0463] A curva DSC na Figura 20(polímero do exemplo 18) mostra um pico com um ponto de fusão de 120,5°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 141,8 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 70,0°C com uma área de pico de 94,0 por cento. O delta entre T<sub>m</sub> DSC e T<sub>crystaf</sub> é de 50,5°C.

[0464] A curva DSC na Figura 21(polímero do exemplo 19) mostra um pico com um ponto de fusão de 124,8°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 174,8 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 79,9°C com uma área de pico de 87,9 por cento. O delta entre T<sub>m</sub> DSC e T<sub>crystaf</sub> é de 45,0°C.

[0465] A curva DSC na Figura 25(comparativo D) mostra um pico com um ponto de fusão de 37,3°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 31,6 J/g. A curva CRYSTAF correspondente não mostra nenhum pico igual ou acima de 30°C. Esses dois valores são consistentes com uma resina de baixa densidade. O delta entre T<sub>m</sub> DSC e T<sub>crystaf</sub> é de 7,3°C.

[0466] A curva DSC na Figura 26(comparativo E) mostra um pico com um ponto de fusão de 124,0°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 179,3 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 79,3°C com uma área de pico de 94,6 por cento. Esses dois valores são consistentes com uma resina de

alta densidade. O delta entre  $T_m$  DSC e  $T_{crystaf}$  é de  $44,6^{\circ}\text{C}$ .

[0467] A curva DSC na Figura 27 (comparativo F) mostra um pico com um ponto de fusão de  $124,8^{\circ}\text{C}$  ( $T_m$ ) com um calor de fusão de  $90,4 \text{ J/g}$ . A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a  $77,6^{\circ}\text{C}$  com uma área de pico de 19,5 por cento. A separação entre os dois picos é consistente com a presença de um polímero de alta e baixa cristalinidade. O delta entre  $T_m$  DSC e  $T_{crystaf}$  é de  $47,2^{\circ}\text{C}$ .

#### Teste de Propriedade Física

[0468] As amostras de polímero são avaliadas quanto às propriedades físicas tais como propriedades de resistência à alta temperatura, conforme comprovado por teste de temperatura TMA, resistência de blocagem de pelota, recuperação a alta temperatura, deformação permanente à compressão a alta temperatura, e relação de módulo de armazenamento,  $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ . Diversos polímeros disponíveis no comércio são incluídos nos testes: Comparativo G\* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY™ KC8852G, The Dow Chemical Company), Comparativo H\* é um copolímero de etileno/1-octeno elastomérico, substancialmente linear (AFFINITY™ EG8100, The Dow Chemical Company), Comparativo I é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (Affinity PL1840, The Dow Chemical Company), Comparativo J é um copolímero em tribloco de estireno hidrogenado/butadieno/estireno (Kraton+™ G1652, Kraton Polymers), Comparativo K é um vulnizado termoplástico (TPV, uma mistura poliolefínica contendo nela disperso um elastômero reticulado). Os resultados são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 - Propriedades mecânicas sob alta temperatura

| Ex. | TMA-<br>pene-<br>tração<br>1mm (°C) | Resist.Blo-<br>cagem pelota<br>lb/pé quad.<br>(kPa) | G' (25°C) /<br>G' (100°C) | Recuperação<br>deformação<br>300% (80°C)<br>(%) | Deform.<br>permanente<br>compressão<br>(70°C)<br>(%) |
|-----|-------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| D*  | 51                                  | -                                                   | 9                         | falhou                                          | -                                                    |
| E*  | 130                                 | -                                                   | 18                        | -                                               | -                                                    |
| F*  | 70                                  | 141 (6,8)                                           | 9                         | falhou                                          | 100                                                  |
| 5   | 104                                 | 0 (0)                                               | 6                         | 81                                              | 49                                                   |
| 6   | 110                                 | -                                                   | 5                         | -                                               | 52                                                   |
| 7   | 113                                 | -                                                   | 4                         | 84                                              | 43                                                   |
| 8   | 111                                 | -                                                   | 4                         | falhou                                          | 41                                                   |
| 9   | 97                                  | -                                                   | 4                         | -                                               | 66                                                   |
| 10  | 108                                 | -                                                   | 5                         | 81                                              | 55                                                   |
| 11  | 100                                 | -                                                   | 8                         | -                                               | 68                                                   |
| 12  | 88                                  | -                                                   | 8                         | -                                               | 79                                                   |
| 13  | 95                                  | -                                                   | 6                         | 84                                              | 71                                                   |
| 14  | 125                                 | -                                                   | 7                         | -                                               | -                                                    |
| 15  | 96                                  | -                                                   | 5                         | -                                               | 58                                                   |
| 16  | 113                                 | -                                                   | 4                         | 0                                               | 42                                                   |
| 17  | 108                                 | 0 (0)                                               | 4                         | 82                                              | 47                                                   |
| 18  | 125                                 | -                                                   | 10                        | -                                               | -                                                    |
| 19  | 133                                 | -                                                   | 9                         | -                                               | -                                                    |
| G*  | 75                                  | 463 (22,2)                                          | 89                        | falhou                                          | 100                                                  |
| H*  | 70                                  | 213 (10,2)                                          | 29                        | falhou                                          | 100                                                  |
| I*  | 111                                 | -                                                   | 11                        | -                                               | -                                                    |
| J*  | 107                                 | -                                                   | 5                         | falhou                                          | 100                                                  |
| K*  | 152                                 | -                                                   | 3                         | -                                               | 40                                                   |

[0469] Na Tabela 4, o Comparativo F (que é uma mistura física dos dois polímeros resultantes de polimerizações simultâneas utilizando catalisador A1 e B1) tem uma temperatura de penetração de 1mm de cerca de 70°C, ao passo que os Exemplos 5-9 tem uma temperatura de penetração de 1mm de 100°C ou mais. Além disso, os exemplos 10-19 têm uma temperatura de penetração de 1mm superior a 85°C, enquanto a maioria tem uma temperatura TMA de 1mm superior a 90°C ou ainda superior a 100°C. Isso mostra que os polímeros novos têm uma melhor estabilidade dimensional sob temperaturas mais

altas em comparação com uma mistura física. O Comparativo J (SEBS comercial) tem uma boa temperatura TMA 1mm de cerca de 107°C, porém uma deformação permanente à compressão muito precária (alta temperatura 70°C) de cerca de 100 por cento e também falhou na recuperação (houve quebra da amostra) durante uma recuperação de deformação de 300 por cento sob alta temperatura (80°C). Assim, os polímeros exemplificados possuem uma combinação inédita de propriedades não disponível nem mesmo em alguns elastômeros termoplásticos de alto desempenho disponíveis no comércio.

[0470] De forma similar, a Tabela 4 mostra uma relação de módulo de armazenamento baixa (boa),  $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$  para os polímeros da invenção de 6 ou menos, sendo que a mistura física (Comparativo F) tem uma relação de módulo de armazenamento de 9 e um copolímero de etileno/octeno aleatório (Comparativo G) com densidade similar tem uma relação de módulo de armazenamento, com ordem de grandeza maior (89). É desejável que a relação de módulo de armazenamento de um polímero seja tão próxima de 1 quanto possível. Tais polímeros não serão relativamente afetados pela temperatura e os artigos fabricados preparados com tais polímeros podem ser proveitosamente empregados numa faixa ampla de temperatura. Essa característica de baixa relação de módulo de armazenamento e independência de temperatura é particularmente útil em aplicações elastoméricas, tais como em formulações adesivas sensíveis à pressão.

[0471] Os dados da Tabela 4 também demonstram que os polímeros da invenção possuem resistência de blocagem de pelota melhorada. Em particular, o Exemplo 5 possui uma resistência de blocagem de pelota de 0 MPa, significando que



é de livre escoamento sob as condições testadas, em comparação com os Comparativos F e G que mostram blocagem considerável. A resistência de blocagem é importante, já que o embarque em larga escala de polímeros com altas resistências de blocagem pode resultar em acúmulo ou aderência quando do armazenamento ou embarque, resultando em propriedades de manuseio insatisfatórias.

[0472] A deformação permanente à compressão sob alta temperatura (70°C) para os polímeros da invenção é geralmente boa, significando geralmente menos que cerca de 80 por cento, preferivelmente menos de 70 por cento e especialmente menos de 60 por cento. Ao contrário, os Comparativos F, G, H e J possuem uma deformação permanente à compressão a 70°C de 100 por cento (o valor máximo possível, não indicando recuperação). A boa deformação permanente à compressão sob alta temperatura (baixos valores numéricos) é especialmente necessária para aplicações tais como gaxetas, perfis de janelas, anéis o-ring, e similares.



[0473] A Tabela 5 mostra os resultados das propriedades mecânicas para os novos polímeros, bem como para vários polímeros comparativos a temperaturas ambiente. Pode-se observar que os polímeros da presente invenção possuem resistência à abrasão muito boa de acordo com ISO 4649, geralmente mostrando uma perda de volume inferior a cerca de 90 mm<sup>3</sup>, preferivelmente inferior a cerca de 80 mm<sup>3</sup> e especialmente inferior a cerca de 50 mm<sup>3</sup>. Nesse teste, os números mais altos indicam perda de volume mais alta e conseqüentemente, resistência mais baixa à abrasão.

[0474] A resistência à ruptura medida através de resistência à ruptura de entalhe por tração dos polímeros da invenção é geralmente de 1000mJ ou maior, conforme mostra a Tabela 5. A resistência à ruptura para os polímeros da invenção pode ser tão alta quanto 3000 mJ, ou até mesmo tão alta quanto 5000 mJ. Polímeros comparativos geralmente têm resistências à ruptura não superiores a 750 mJ.

[0475] A Tabela 5 também mostra que os polímeros da invenção possuem melhor tensão retrativa a 150 por cento de deformação (demonstrada por valores mais altos de tensão retrativa) do que algumas das amostras comparativas. Os Exemplos Comparativos F, G e H possuem valor de tensão retrativa a 150 por cento de deformação de 400 kPa ou menos, ao passo que os polímeros da invenção possuem valores de tensão retrativa a 150 por cento de deformação de 500 kPa (Ex. 11) a tão altos quanto cerca de 1100 kPa (Ex. 17). Polímeros com valores de tensão retrativa superiores a 150 por cento seriam totalmente úteis para aplicações elásticas, tais como fibras elásticas e tecidos, especialmente artigos não-tecidos. Outras aplicações incluem aplicações de nós em

artigos de vestuário médico, de higiene e fraldas, tais como palas e cós elásticos.

[0476] A Tabela 5 também mostra que o relaxamento de tensão (deformação de 50 por cento) é também melhorado (menos) para os polímeros inventados em comparação, por exemplo, ao Exemplo Comparativo G. Relaxamento de tensão mais baixo significa que o polímero retém melhor sua força em aplicações, tais como fraldas e outros artigos de vestuário, nas quais se deseja retenção de propriedades elásticas por longos períodos de tempo a temperaturas corporais.

TABELA 6 - Propriedades ópticas de polímero

| Ex. | Opacidade Interna (%) | Transparência (%) | Brilho a 45° (%) |
|-----|-----------------------|-------------------|------------------|
| F*  | 84                    | 22                | 49               |
| G*  | 5                     | 73                | 56               |
| 5   | 13                    | 72                | 60               |
| 6   | 33                    | 69                | 53               |
| 7   | 28                    | 57                | 59               |
| 8   | 20                    | 65                | 62               |
| 9   | 61                    | 38                | 49               |
| 10  | 15                    | 73                | 67               |
| 11  | 13                    | 69                | 67               |
| 12  | 8                     | 75                | 72               |
| 13  | 7                     | 74                | 69               |
| 14  | 59                    | 15                | 62               |
| 15  | 11                    | 74                | 66               |
| 16  | 39                    | 70                | 65               |
| 17  | 29                    | 73                | 66               |
| 18  | 61                    | 22                | 60               |
| 19  | 74                    | 11                | 52               |
| G*  | 5                     | 73                | 56               |
| H*  | 12                    | 76                | 59               |
| I*  | 20                    | 75                | 59               |

[0477] As propriedades ópticas reportadas na Tabela 6 baseiam-se em películas moldadas por compressão substancialmente sem orientação. As propriedades ópticas dos polímeros podem ser alteradas em faixas amplas, devido à

variação no tamanho do cristalito, resultante da variação na quantidade de agente de transporte de cadeia empregado na polimerização.

[0478] Extrações de Copolímeros em Multibloco

[0479] São conduzidos estudos de extração dos polímeros dos Exemplos 5, 7 e Comparativo E. Nos experimentos, a amostra de polímero é pesada num dedal de extração vitrificado e adaptada a um extrator do tipo Kumagawa. O extrator com a amostra é purgado com nitrogênio, e um frasco de fundo redondo de 500 mL é carregado com 350 mL de dietil éter. O frasco é então adaptado ao extrator. O éter é aquecido durante a agitação. O tempo é anotado quando o éter começa a se condensar no dedal, e a extração é deixada prosseguir sob nitrogênio durante 24 horas. Neste momento, o aquecimento é interrompido e a solução deixada resfriar. Qualquer éter restante no extrator é devolvido ao frasco. O éter no frasco é evaporado sob vácuo à temperatura ambiente, e os sólidos resultantes purgados a seco com nitrogênio. Qualquer resíduo é transferido para um frasco pesado, utilizando sucessivas lavagens com hexano. As lavagens com hexano combinadas são então evaporadas com outra purga de nitrogênio, e o resíduo secado sob vácuo da noite para o dia a 40°C. Qualquer éter restante no extrator é purgado a seco com nitrogênio.

[0480] Um segundo frasco de fundo redondo incolor carregado com 350 ml de hexano é então conectado ao extrator. O hexano é aquecido até refluxo com agitação e mantido sob refluxo durante 24 horas, após observar que o hexano está condensado pela primeira vez no dedal. O aquecimento é então descontinuado e o frasco deixado resfriar. Qualquer hexano

restante no extrator é transferido de volta ao frasco. O hexano é removido através de evaporação sob vácuo à temperatura ambiente, e qualquer resíduo remanescente no frasco é transferido para um frasco pesado utilizando sucessivas lavagens com hexano. O hexano no frasco é evaporado através de purga de nitrogênio, e o resíduo secado a vácuo da noite para o dia a 40°C.

[0481] A amostra de polímero restante no dedal após extrações é transferida do dedal para um frasco pesado e secada a vácuo da noite para o dia a 40°C. Os resultados constam da Tabela 7.

TABELA 7

| Amos-<br>tra | Peso<br>(g) | Éter<br>solúvel<br>(g) | Éter<br>solú-<br>vel (%) | Mole% <sup>1</sup><br>C <sub>8</sub> | Hexano<br>solúvel<br>(g) | Hexano<br>solúvel<br>(%) | Mole% <sup>1</sup><br>C <sub>8</sub> | Resíduo<br>Mole %<br>C <sub>8</sub> |
|--------------|-------------|------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Comp.F<br>*  | 1.097       | 0,063                  | 5,69                     | 12,2                                 | 0,245                    | 22,35                    | 13,6                                 | 6,5                                 |
| Ex.5         | 1.006       | 0,041                  | 4,08                     | -                                    | 0,040                    | 3,98                     | 14,2                                 | 11,6                                |
| Ex.7         | 1.092       | 0,017                  | 1,59                     | 13,3                                 | 0,012                    | 1,10                     | 11,7                                 | 9,9                                 |

<sup>1</sup> Determinado por <sup>13</sup>C NMR

#### Fabricação e Teste de Artigo

##### Fibras

[0482] As amostras de polímero do Exemplo 11, Exemplo 11 e Comparativo G são fiadas num feixe multifilamentado de 24 fibras com seções transversais arredondadas numa linha de fiação de fibra (Fourne) equipada com vinte e quatro dispensadores de 25 x 1 mm a uma temperatura de cabeça de fiação de 260°C, uma temperatura de fusão de 302° C e uma velocidade de rebobinadeira de 70 m/min. Outras condições de fiação estão relacionadas na Tabela 8. O denier do feixe resultante é de aproximadamente 95 a 100 deniers (g/9000m).

TABELA 8

|                                         |          |
|-----------------------------------------|----------|
| Tamanho da bomba (cm <sup>3</sup> /rev) | 1,12     |
| Velocidade da bomba (rpm)               | 10       |
| Tamanho crivo, malha (μm)               | 325 (45) |
| Pressão de descarga extrusora (MPa)     | 2        |

[0483] As fibras são reticuladas passando-se seis vezes por uma máquina de reticulação de feixe eletrônico operando a uma dosagem de feixe eletrônico de 32 KGy/passagem, dando um nível de dosagem total de 192 KGy. Entre cada passagem, as fibras são resfriadas até -10°C.

[0484] O comportamento de tração das fibras reticuladas e não reticuladas resultantes é medido de acordo com os Métodos de Teste BISFA para Fios Elásticos Não Revestidos, Capítulo 6: Propriedades de Tração utilizando retentores de Opção C e velocidade de teste da Opção A. A tenacidade e alongamento na ruptura são reportados de uma média de 5 replicações. O comportamento de recuperação das fibras reticuladas é também medido utilizando Métodos de Teste BISFA para Fios Elásticos Não Revestidos, Capítulo 7: Propriedades Viscoelásticas Procedimento A onde a fibra é ciclicamente carregada a uma deformação de 300 por cento. A deformação permanente percentual é calculada no início do sexto ciclo, conforme especificado no método de teste. Os resultados de comportamento de ciclo de deformação de 300 por cento para fibras preparadas com o polímero do Exemplo 17 são mostrados na Figura 30.

[0485] O relaxamento de tensão das fibras reticuladas é medido a partir de deformação de dez por cento a temperaturas alternadas de 21°C e 40°C. No experimento, 13 laços de fibras em feixe com uma circunferência de 324 mm são montados numa máquina de teste Instron por dois ganchos resultando num

comprimento de bitola de 162mm. A amostra é estirada até 10 por cento de deformação a uma taxa de 100% de alongamento/minuto a 21°C e então retida durante 10 minutos. O tratamento térmico posterior consiste no seguinte: 10 minutos a 40°C em banho maria, 10 minutos a 21°C ao ar, 10 minutos a 40°C em banho maria, e 10 minutos a 21°C ao ar. O tempo para transferir a amostra entre o banho maria e a câmara de resfriamento a ar é de 6 segundos. Durante todo o processo, a carga é monitorada. A alteração de carga percentual da carga a 3 minutos e a carga a 45 minutos é calculada utilizando a seguinte fórmula:

$$\% \text{ de alteração de carga} = \frac{L(t=35\text{min}) - L(t=45\text{min})}{L(t=35\text{min})}$$

onde L (t=3 min) e L(t=45 min) são cargas aos 35 minutos e 45 minutos, correspondendo aos períodos médios das últimas exposições em banho maria a 40°C e ao ar a 21°C, respectivamente. Os resultados são mostrados na Figura 3. As propriedades de fibra estão também descritas na Tabela 9.

TABELA 9 - Propriedades de fibra

| Não-Reticulado |                           |                                       | Reticulado                |                                       |                                        |                                  |
|----------------|---------------------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|
| Ex.            | Tenacidade<br>(gf/denier) | Alonga-<br>mento na<br>ruptura<br>(%) | Tenacidade<br>(gf/denier) | Alonga-<br>mento na<br>ruptura<br>(%) | Deforma-<br>ção Perma-<br>nente<br>(%) | Alteração<br>carga<br>percentual |
| 11             | 3,7                       | 720                                   | 5,0                       | 669                                   | 133                                    | 4                                |
| G*             | 6,4                       | 423                                   | 7,7                       | 382                                   | 137                                    | 25                               |

[0486] Nas fibras preparadas do Exemplo 11 e Comparativo G, a reticulação resulta num aumento na tenacidade com alguma perda de alongamento. Ambos exemplos mostram deformação permanente similar de aproximadamente 135 por cento. Na Figura 31, o Exemplo 11 mostra relaxamento de tensão mais baixo do que o Comparativo G, bem como menor sensibilidade à



temperatura. A alteração de carga percentual entre 40°C (35 min) e 21°C (35min) estão listadas na Tabela 9. A fibra preparada com polímero do Exemplo 11 mostra alteração de apenas 4 por cento na carga, ao passo que a fibra do exemplo Comparativo G mostra alteração de 25 por cento. A sensibilidade à baixa temperatura no relaxamento de tensão é importante para manter um longo tempo de armazenamento das bobinas de fibra. A sensibilidade à alta temperatura no relaxamento de tensão pode levar a defeitos de bobina durante o armazenamento numa instalação de armazenamento sem controle de climatização, já que a fibra alternativamente relaxa e se contrai devido a flutuações de temperatura. Isso pode levar a problemas tais como comportamento precário de desembobinamento de fibra e quebras na fibra no processamento posterior da fibra a jusante.

#### Espumas

[0487] Amostras de polímeros (Ex.5 e um copolímero de etileno-acetato de vinila disponível no comércio, Elvax<sup>TM</sup> 460, contendo 18 por cento de acetato e índice de fusão 2, comercializado pela DuPont Inc., Comparativo L) são combinadas por fusão com um agente de sopragem de azida (AZ130, um agente de sopragem de azodicarbonamida da Uniroyal, Inc.), óxido de zinco, ácido esteárico, e um agente reticulador de peróxido (peróxido de di-ter-butil peroxi isopropil benzeno, 40 por cento ativo sobre portador de sílica, peróxido Perkadox<sup>TM</sup> 1440, da Akzo Nobel, Inc.) moldadas por compressão em placas e deixadas expandir.

[0488] Condição de Composição: Laminador, @ 130°C, 10min,

[0489] Condição de Moldagem e Formação de Espuma: Folhas do laminador são preaquecidas até 90°C num forno durante 1

minuto, então alimentadas para um molde preaquecido até 180°C, comprimidas (trava mecânica) e curadas nesta temperatura durante 10 minutos. Quando da remoção, as amostras são deixadas expandir. Os detalhes da formulação (partes em peso) estão na Tabela 10.

TABELA 10

| Componente      | Comparativo | Ex.5 |
|-----------------|-------------|------|
| L*              | 100         | 0    |
| Exemplo 5       | 0           | 100  |
| Peróxido        | 1,6         | 2    |
| Ácido esteárico | 2           | 2    |
| ZnO             | 2           | 2    |
| Azida           | 1,3         | 1,3  |

[0490] O teste de propriedade de filamentos de espuma resultantes é conduzido da seguinte forma:

[0491] A densidade da espuma é medida de acordo com ASTM 792, resistência à abrasão é medida de acordo com ISO 4649, a contração é medida à temperatura ambiente após submeter a amostra a 70°C durante 40 minutos, de acordo com SATRA PM70, a deformação permanente à compressão é medida à temperatura ambiente após 1,5 e 24 horas de submeter a amostra a uma temperatura de 50°C durante 6 horas de acordo com ISO 815, a dureza Shore A é medida de acordo com ISO 868, a ruptura é medida de acordo com as normas SATRA TM65 e a resistência à tração e alongamento são medidos de acordo com DIN 53504. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

TABELA 11 - Propriedades de espumas reticuladas

|      | Densidade<br>kg/m <sup>3</sup> | Abrasão<br>mm <sup>3</sup> | Contração<br>percentual | Deform. percentual<br>1,5h (24h) | Dureza shore<br>A | Ruptura<br>N/mm | Resist. Tração<br>MPa | Alongamento<br>percentual |
|------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------------|---------------------------|
| L*   | 371                            | 300                        | 3,25                    | 66 (66)                          | 63                | 4,25            | 3,74                  | 285                       |
| Ex.5 | 353                            | 392                        | 1,11                    | 32,5 (27)                        | 50                | 4,81            | 3,21                  | 400                       |

[0492] Os resultados da Tabela 11 mostram que as

propriedades térmicas e mecânicas da espuma reticulada preparada do exemplo 7 são melhores do que as da espuma preparada de forma similar feita com o Comparativo L. Em particular, a amostra preparada do Exemplo 7 possui contração mais baixa, deformação permanente à compressão mais baixa, e ruptura e alongamento mais altos do que a amostra comparativa. Essas propriedades tornam os polímeros da invenção bastante apropriados para uso em muitas aplicações de espuma de alto desempenho, tais como solados, assoalhos e materiais de construção.

#### Películas Reticuladas utilizando Feixe Eletrônico

[0493] As películas de 0,4mm de espessura moldadas por compressão são reticuladas sob atmosfera de nitrogênio utilizando uma unidade de reticulação por radiação de feixe eletrônico (Sterigenics, San Diego). Uma dosagem de feixe eletrônico total de 22,4 Mrad é aplicada utilizando uma série de 7 passagens por um feixe eletrônico a 3,2 Mrad por passagem. As propriedades mecânicas das películas irradiadas não são substancialmente afetadas por reticulação. Embora os exemplos da invenção e os comparativos exibam propriedades finais similares, os exemplos da invenção exibem recuperação percentual, tensão retrativa e relaxamento de tensão mais altos do que os exemplos comparativos. Os resultados são providos na Tabela 12.

TABELA 12 - Propriedades de películas reticuladas por feixe eletrônico

| Ex. | Teor de gel (%) | Tensão na ruptura (MPa) | Alongamento na ruptura (%) | 300% Recup. deformação (%) (21°C) | Tensão retrativa 150% deformação (kPa) | Relaxamento tensão a 50% deform. (%) |
|-----|-----------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
| 5   | 75              | 16                      | 864                        | 75                                | 815                                    | 28                                   |
| 12  | 83              | 12                      | 720                        | 80                                | 819                                    | -                                    |
| 13  | 87              | 14                      | 734                        | 77                                | 852                                    | -                                    |
| 16  | 87              | 5                       | 471                        | 84                                | 1063                                   | -                                    |
| 17  | 82              | 15                      | 822                        | 83                                | 1010                                   | -                                    |
| G*  | 78              | 15                      | 739                        | 55                                | 186                                    | 50                                   |
| H*  | 83              | 16                      | 738                        | 59                                | 316                                    | -                                    |

## Modificação por Impacto de Polipropileno

[0494] Uma série de misturas de polipropileno isotático modificadas por impacto contendo 20% em peso de elastômero de etileno/octeno são preparadas num misturador Haake fornecido com uma extrusora de dupla rosca 18mm Leistritz (L/D=30), um alimentador auger de dupla rosca K-TRON K2VT20, dois tanques de resfriamento por banho de circulação de água, e um cortador de filamento provido de lâmina Berlyn PEL-2 4. O polipropileno utilizado em todas as misturas é o PP-314-022 hPP, da The Dow Chemical Co., com um MFR de 2 dg/min medido de acordo com ASTM D1238 (230°C, 2,16 kg).

[0495] Um circulador de água é conectado à camisa do gargalo de alimentação da extrusora e ajustado em 20°C para evitar que o polímero derreta e cubra o gargalo de alimentação. As zonas de temperatura da extrusora são ajustadas em 120, 165, 190, 230 e 230°C, respectivamente. A matriz da extrusora é ajustada em 230°C. Antes da extrusão, uma tampa suprida com uma linha de nitrogênio é colocada sobre o topo da tremonha de alimentação. A área de transição de descarga do alimentador para o gargalho de alimentação da

extrusora é vedada com folha de alumínio pesada. A extrusora é preaquecida, calibrada e operada em vazio por vários minutos com nitrogênio fluindo por todo o sistema para purgá-lo de oxigênio. Amostras de três quilos a serem misturadas por fusão são preparadas misturando-se manualmente os componentes combinados num saco plástico antes da extrusão.

[0496] As barras de teste moldadas por injeção são preparadas de amostras de polímero e testadas quanto ao impacto a entalhe Izod a 23°C de acordo com ASTM D-256 e módulo flexional de acordo com ASTM D-790. As condições de Moldagem por Injeção estão a seguir descritas. As amostras são moldadas por injeção a uma temperatura de fusão de 243°C, tempo de carga de 6,7 seg a uma pressão de 3400 psi (23 MPa), tempo de retenção de 12 seg a uma pressão de 3400 psi (23 MPa) e tempo total de ciclo de 28 segundos. Os detalhes e resultados do componente estão na Tabela 13.

TABELA 13

| Amostra | Componente Elastomérico | Resist. impacto Izod a entalhe 23°C pés/lbs/pol (N) | Módulo flexional kpsi (MPa) |
|---------|-------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------|
| a       | Ex.5                    | 7,0 (3,7)                                           | 124 (855)                   |
| b       | Ex.8                    | 9,6 (5,1)                                           | 145 (1000)                  |
| c       | H <sup>1</sup>          | 6,4 (3,4)                                           | 132 (910)                   |
| d*      | L <sup>2</sup>          | 6,5 (3,5)                                           | 139 (958)                   |

Comparativo, não exemplo da invenção

<sup>1</sup> AFFINITY™ EG8100: 0,87 g/cm<sup>3</sup>, 1g/10 min(I2), da The Dow Chemical Co.

<sup>2</sup> ENGAGE™ VP8770: 0,885g/cm<sup>3</sup>, 1g/10 min (I2), da The Dow Chemical Co.

[0497] Os resultados da Tabela 13 indicam que os copolímeros em multibloco da invenção são altamente eficazes como modificadores de impacto quando misturados com

polipropileno isotático. Surpreendentemente, a amostra "a" preparada com o polímero do Exemplo 5 feito com uma relação mais alta de agente de transporte de cadeia/catalisador total, resultando num número maior de blocos por molécula de polímero (um polímero mais "bloqueado") mostra resistência a impacto e módulo ainda mais baixos do que a amostra b, que é composta com o polímero do Exemplo 8, que é um polímero menos "bloqueado". Essa observação indica que o nível de blocagem, conforme controlado pela quantidade de agente de transporte de cadeia, nos copolímeros em multibloco da invenção, pode afetar fortemente o efeito de equilíbrio de rigidez/dureza das misturas poliméricas.

[0498] Outra prova da diferença nas propriedades de mistura polimérica é evidente na comparação das Figuras 51-53, que são imagens microscópicas de força atômica de amostras de placas moldadas por injeção b, a e d, respectivamente, microseccionadas e oxidadas com tetróxido de ósmio. Nas micrografias, as áreas escuras são o elastômero de copolímero de etileno/octeno, ao passo que as áreas mais claras são a matriz de homopolímeros de propileno. Pode-se observar nas micrografias que os copolímeros em multibloco preparados com baixas razões molares de CSA para catalisador (copolímeros com baixa "blocagem") produzem surpreendentemente morfologia de núcleo/casca nas misturas (Figura 51). Os copolímeros em multibloco com alta relação CSA (Figura 52) exibem domínios de elastômero aparentemente sólido de aparência similar aos resultados obtidos utilizando-se modificadores de impacto convencionais de etileno/octeno (Figura 53).

[0499] As vantagens de se ter a morfologia inédita

mostrada na Figura 51 (morfologia de borracha oclusa) incluem: excelente rigidez/dureza, eficiência de alto impacto (menor quantidade de borracha para obter uma dada dureza) e resistência de pincel (menor tendência de embranquecimento sob tensão). Além disso, o índice de refração do elastômero é imediatamente alterado controlando-se a quantidade de oclusões presentes. Isso permite maior habilidade de se combinar o índice de refração do elastômero com o polímero matriz, resultando em misturas que exibem um melhor equilíbrio de transparência óptica, rigidez, dureza e resistência de pincel. Adicionalmente, tais misturas (ou seja, misturas compreendendo copolímeros em multibloco com blocagem menor) exibem temperatura de distorção térmica mais elevada, estabilidade morfológica melhorada (retenção de propriedades do polímero após etapas múltiplas de processamento). Anteriormente, tais propriedades só eram obtidas em mistura compreendendo componentes adicionais, tais como misturas de três componentes compostas por elastômero, polietileno de alta densidade e polipropileno isotático.

#### Preparação de Amostras de Película Soprada

[0500] Amostras de um copolímero em multibloco (Exemplo 14) e de um copolímero de etileno/octeno convencional (Comparativo I) são formadas em películas monocamada utilizando uma linha de película soprada laboratorial. As amostras de polímero são fundidas numa extrusora, passadas por uma matriz de anel, expandidas com ar, resfriadas e fendidas em películas orientadas bidirecionalmente. As condições de formação de película são apresentadas na Tabela 14:

TABELA 14 - Condições de película soprada

| Amostra                            | I*        | Ex.14     |
|------------------------------------|-----------|-----------|
| Zona 1, °C                         | 176       | 176       |
| Zona 2, °C                         | 206       | 204       |
| Zona 3, °C                         | 216       | 204       |
| Zona 4, °C                         | 216       | 210       |
| Trocador peneira °C                | 221       | 210       |
| Adaptador °C                       | 232       | 210       |
| Matriz 1 °C                        | 232       | 210       |
| Matriz 2, °C                       | 232       | 210       |
| Velocidade rosca, rpm              | 48,3      | 49,2      |
| Temp.fusão, °C                     | 234       | 234       |
| Amps consumo energia extrusora     | 12        | 9         |
| Pressão (MPa)                      | 9600      | 7600      |
| Velocidade fenda M/seg             | 4,4       | 5,2       |
| Soprador ar M <sup>3</sup> /minuto | 0,8       | 0,7       |
| Espessura película mm              | 0,05-0,06 | 0,04-0,05 |

[0501] As amostras das películas resultantes são testadas quanto à resistência à ruptura de película normalizada no sentido transversal (CD) e no sentido de máquina (MD) de acordo com ASTM D1922; propriedades de blocagem de acordo com ASTM D3354-96; e coeficiente de fricção (COF), de acordo com ASTM D1894-01. Os resultados estão contidos na Tabela 15.

TABELA 15 - Propriedades de película soprada

| Polí-<br>mero | Densi-<br>dade<br>g/cm <sup>3</sup> | MI<br>dg/min | Ruptura<br>CD<br>Normaliz.<br>g/0,001 em<br>(kg/m) | Ruptura<br>MD<br>Normaliz.<br>g/0,001 em<br>(kg/m) | CD/MD | Blo-<br>cagem | Ciné-<br>tica<br>COF | Está-<br>tica<br>COF |
|---------------|-------------------------------------|--------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------|---------------|----------------------|----------------------|
| Ex.14         | 0,912                               | 2,6          | 668(1700)                                          | 468(1200)                                          | 1,43  | 60            | 1,9                  | 3,7                  |
| Comp.I*       | 0,909                               | 1,0          | 480(1200)                                          | 291(700)                                           | 1,65  | 90            | 2,5                  | 5,2                  |

\*Affinity™ PL 1840, da The Dow Chemical Company

[0502] A película preparada com o polímero do Exemplo 15 mostra tanto a ruptura CD como MD mais altas do que a película preparada com o polímero do exemplo Comparativo I. Adicionalmente, exibe uma ruptura mais equilibrada (melhor relação CD/MD) do que a película comparativa. Tanto a força de blocagem como COF para a película preparada do Exemplo 14



são mais baixos do que para o Comparativo I. Essa combinação de propriedades de película indica que as películas preparadas com copolímeros em multibloco, de acordo com a invenção, possuem maior resistência à ruptura e maior resistência de blocagem do que as películas preparadas com copolímeros de etileno/octeno convencionais.

#### Preparação de Misturas Poliméricas Expandidas em Óleo

[0503] Misturas combinadas são preparadas a 190°C num misturador Haake Rheomix™ 600 preaquecido com 69 ml de volume. Os rotores são girados a uma velocidade de acionamento de 50 rpm enquanto o polímero é adicionado e processado até se transformar num fundido. Ao se monitorar o torque do misturador, verifica-se a fusão. Concluída a fusão do polímero, um óleo parafínico (RENOIL™ 625, da Renkert Oil, Inc.) é adicionado por seringa ao polímero fundido. Uma vez completada a adição de óleo, o selo "Ram-Seal" é baixado sobre o fundido e a mistura prossegue por 15 minutos. A massa total de óleo e polímero é de 55 gramas. Os rotores são então parados, o recipiente aberto e a mistura resultante removida, nivelada e resfriada numa prensa.

[0504] Polímeros misturados e não misturados são moldados por compressão em placas de 5"x5"x0,125" (125x125x3mm) numa prensa laminadora sob as seguintes condições:

- 1) 3 minutos sem pressão a 190°C
- 2) 2 minutos a uma força de impactação de 30.000 libras (133 kN) a 190°C e então
- 3) 3 minutos a 25°C a uma força de impactação de 30.000 libras (13 kN).

[0505] As placas resultantes são medidas quanto à dureza Shore A com durômetro manualmente e quanto à resistência

térmica (TMA). Os resultados de dureza reportados são a média de 5 medições com 1 e 5 segundos de duração, feitas em pontos aleatórios sobre a superfície da placa. Os resultados constam da Tabela 16.

TABELA 16 : Propriedades de polímeros expandidos em óleo

| Amostra                 | Shore A | TMA |
|-------------------------|---------|-----|
| Ex.17                   | 74      | 108 |
| Comp.H* <sup>1</sup>    | 76      | 68  |
| 70% Exemplo 17/30% Óleo | 55      | 86  |
| 60% Comp.H*/40% Óleo    | 52      | 48  |

<sup>1</sup>Copolímero elastomérico de etileno-1-octeno substancialmente linear, AFFINITY™ EG8100, da The Dow Chemical Company

[0506] Os resultados da Tabela 16 indicam que o polímero da invenção possui dureza Shore A similar à do polímero comparativo, porém mostram temperatura TMA cerca de 40°C mais alta. Surpreendentemente, o polímero expandido em óleo com 30 por cento em peso possui dureza Shore A similar à do polímero comparativo carregado com 40% de óleo, mas tem uma temperatura TMA mais do que 30°C mais alta. Esse resultado demonstra que o polímero do Exemplo 7 exibe aceitação maior de óleo e melhor retenção de propriedades térmicas e mecânicas, tal como resistência térmica, conforme medido através de temperatura TMA, e resistência à tração em comparação com o polímero comparativo H. Essa combinação de baixa dureza e alta temperatura TMA é útil em muitas aplicações de elastômero mole tais como artigos moldados de toque suave e aplicações adesivas sensíveis à pressão.

Exemplo 20 - Método para Selecionar o Par de Catalisador A/Agente de Transporte

[0507] Uma série de copolimerizações de etileno/1-octeno são conduzidas utilizando diferentes razões molares de catalisador/agente de transporte e conversões de monômero. O

co-catalisador empregado em todas as polimerizações é o Co-catalisador 2. Os polímeros resultantes são medidos quanto ao peso molecular ( $M_w$  e  $M_n$ ) utilizando GPC. O índice de Polidispersidade ( $PDI=M_w/M_n$ ) é calculado para cada polímero. Os resultados estão listados na Tabela 17 e plotados na Figura 32. Na Figura 32, a linha é estatisticamente ajustada aos dados com um valor  $R^2$  de 0,961.

i) Um recipiente de reação de 6-mL contendo um inserto de frasco de vidro é carregado com alcanos mistos (2,70 mL) e então pressurizado até 100 psi (0,77 MPa) com etileno. Octeno (100  $\mu$ L) e então uma mistura de co-catalisador (4,2 mM em tolueno, 0,100 mL, 420 nmol) e dietilzinco (10  $\mu$ mol) é adicionado através de seringa. O catalisador (A) (3,5 mM em tolueno, 0,100 mL, 350 nmol) foi adicionado através de seringa. Após 15 segundos, a reação é rapidamente resfriada mediante adição de CO. O inserto de vidro é removido e os componentes voláteis removidos sob vácuo. Rendimento de polímero = 0,0938.  $M_w=14,560$ ;  $M_n = 8,267$ ;  $PDI=1,76$ .

ii) Um recipiente de reação de 6-mL contendo um inserto de frasco de vidro é carregado com alcanos mistos (2,70 mL) e então pressurizado até 100 psi (0,77 MPa) com etileno. Octeno (100  $\mu$ L) e então uma mistura de co-catalisador (4,2 mM em tolueno, 0,100 mL, 420  $\mu$ mol) e dietilzinco (10  $\mu$ mol) é adicionado através de seringa. O catalisador (A) (3,5 mM em tolueno, 0,100 mL, 350 nmol) foi adicionado através de seringa. Após 30 segundos, a reação é rapidamente resfriada mediante adição de CO. O inserto de vidro é removido e os componentes voláteis removidos sob vácuo. Rendimento de polímero = 0,1173g.  $M_w=16,677$ ;  $M_n = 9,774$ ;  $PDI=1,71$ .

iii) Um recipiente de reação de 6-mL contendo um inserto de

frasco de vidro é carregado com alcanos mistos (2,70 mL) e então pressurizado até 100 psi (0,77 MPa) com etileno. Octeno (100  $\mu$ L) e então uma mistura de co-catalisador (4,2 mM em tolueno, 0,100 mL, 420  $\mu$ mol) e dietilzinco (10  $\mu$ mol) é adicionado através de seringa. O catalisador (A) (3,5 mM em tolueno, 0,100 mL, 350 nmol) foi adicionado através de seringa. Após 51 segundos, a reação é rapidamente resfriada mediante adição de CO. O inserto de vidro é removido e os componentes voláteis removidos sob vácuo. Rendimento de polímero = 0,1360g. Mw=20,557; Mn = 12,773; PDI=1,61.

iv) Um recipiente de reação de 6-mL contendo um inserto de frasco de vidro é carregado com alcanos mistos (2,70 mL) e então pressurizado até 100 psi (0,77 MPa) com etileno. Octeno (100  $\mu$ L) e então uma mistura de co-catalisador (4,2 mM em tolueno, 0,100 mL, 420  $\mu$ mol) e dietilzinco (10  $\mu$ mol) é adicionado através de seringa. O catalisador (A) (3,5 mM em tolueno, 0,100 mL, 350 nmol) foi adicionado através de seringa. Após 98 segundos, a reação é rapidamente resfriada mediante adição de CO. O inserto de vidro é removido e os componentes voláteis removidos sob vácuo. Rendimento de polímero = 0,1748g. Mw=26.379; Mn = 13.161; PDI=2,00.

v) Um recipiente de reação de 6-mL contendo um inserto de frasco de vidro é carregado com alcanos mistos (2,70 mL) e então pressurizado até 100 psi (0,77 MPa) com etileno. Octeno (100  $\mu$ L) e então uma mistura de co-catalisador (4,2 mM em tolueno, 0,100 mL, 420  $\mu$ mol) e dietilzinco (10  $\mu$ mol) é adicionado através de seringa. O catalisador (A) (3,5 mM em tolueno, 0,100 mL, 350 nmol) foi adicionado através de seringa. Após 291 segundos, a reação é rapidamente resfriada mediante adição de CO. O inserto de vidro é removido e os

componentes voláteis removidos sob vácuo. Rendimento de polímero = 0,2191; Mw=33.777; Mn = 18.201; PDI=1,86.

vi) Um recipiente de reação de 6-mL contendo um inserto de frasco de vidro é carregado com alcanos mistos (2,70 mL) e então pressurizado até 100 psi (0,77 MPa) com etileno. Octeno (100  $\mu$ L) e então uma mistura de co-catalisador (4,2 mM em tolueno, 0,100 mL, 420  $\mu$ mol) e dietilzinco (10  $\mu$ mol) é adicionado através de seringa. O catalisador (A) (3,5 mM em tolueno, 0,100 mL, 350 nmol) foi adicionado através de seringa. Após 1201 segundos, a reação é rapidamente resfriada mediante adição de CO. O inserto de vidro é removido e os componentes voláteis removidos sob vácuo. Rendimento de polímero = 0,2681g. Mw=46.539; Mn = 24.426; PDI=1,91.

TABELA 17

| Corrida | Tempo polimerização(seg) | Rendimento (g) | Mn    | Mw    | PDI  |
|---------|--------------------------|----------------|-------|-------|------|
| i       | 15                       | 0,0938         | 8267  | 14560 | 1,76 |
| ii      | 30                       | 0,1173         | 9774  | 16677 | 1,71 |
| iii     | 51                       | 0,1360         | 12773 | 20557 | 1,61 |
| iv      | 98                       | 0,1748         | 13161 | 26379 | 2,00 |
| v       | 291                      | 0,2191         | 18201 | 33777 | 1,86 |
| vi      | 1201                     | 0,2681         | 24426 | 46539 | 1,91 |

[0508] Esses resultados demonstram que o comportamento de transporte de cadeia (troca de polimerila progressiva e reversa) entre o Catalisador (A) e o agente de transporte de cadeia de dietilzinco ocorre durante a polimerização devido ao fato de que o Mn do polímero resultante aumenta linearmente com o rendimento do polímero, enquanto o PDI permanece inferior ou igual a dois para todas as polimerizações.

Exemplo 21 - Método para Selecionar o Par de Catalisador B2/Agente de Transporte

[0509] Uma série de polimerizações de etileno/1-octeno são

conduzidas utilizando diferentes razões molares de catalisador/agente de transporte e conversões de monômero com o co-catalisador 2. Os polímeros resultantes são medidos quanto ao peso molecular ( $M_w$  e  $M_n$ ) utilizando GPC. O Índice de Polidispersidade ( $PDI=M_w/M_n$ ) é calculado para cada polímero. Os resultados estão listados na Tabela 18 e plotados na Figura 33. Na figura 33, a linha é estatisticamente ajustada aos dados com um valor  $R^2$  de 0,995.

i) Um recipiente de reação de 6-mL contendo um inserto de frasco de vidro é carregado com alcanos mistos (2,334 mL) e então pressurizado até 100 psi (0,77 MPa) com etileno. Octeno (200  $\mu$ L) e então uma mistura de co-catalisador (1,8 mM em tolueno, 0,233 mL, 419 nmol) e dietilzinco (10  $\mu$ mol) é adicionado através de seringa. O catalisador (B2) (1,5 mM em tolueno, 0,233 mL, 350 nmol) foi adicionado através de seringa. Após 18 segundos, a reação é rapidamente resfriada mediante adição de CO. O inserto de vidro é removido e os componentes voláteis removidos sob vácuo. Rendimento de polímero = 0,0542g.  $M_w=7.626$ ;  $M_n = 5.281$ ;  $PDI=1,44$ .

ii) Um recipiente de reação de 6-mL contendo um inserto de frasco de vidro é carregado com alcanos mistos (2,334 mL) e então pressurizado até 100 psi (0,77 MPa) com etileno. Octeno (200  $\mu$ L) e então uma mistura de co-catalisador (1,8 mM em tolueno, 0,233 mL, 419 nmol) e dietilzinco (10  $\mu$ mol) é adicionado através de seringa. O catalisador (B2) (1,5 mM em tolueno, 0,233 mL, 350 nmol) foi adicionado através de seringa. Após 39 segundos, a reação é rapidamente resfriada mediante adição de CO. O inserto de vidro é removido e os componentes voláteis removidos sob vácuo. Rendimento de polímero = 0,0769g.  $M_w=10.501$ ;  $M_n = 7.523$ ;  $PDI=1,40$ .

iii) Um recipiente de reação de 6-mL contendo um inserto de frasco de vidro é carregado com alcanos mistos (2,334 mL) e então pressurizado até 100 psi (0,77 MPa) com etileno. Octeno (200  $\mu$ L) e então uma mistura de co-catalisador (1,8 mM em tolueno, 0,233 mL, 419 nmol) e dietilzinco (10  $\mu$ mol) é adicionado através de seringa. O catalisador (B2) (1,5 mM em tolueno, 0,233 mL, 350 nmol) foi adicionado através de seringa. Após 59 segundos, a reação é rapidamente resfriada mediante adição de CO. O inserto de vidro é removido e os componentes voláteis removidos sob vácuo. Rendimento de polímero = 0,1071g. Mw=15.840; Mn = 10.971; PDI=1,44.

iv) Um recipiente de reação de 6-mL contendo um inserto de frasco de vidro é carregado com alcanos mistos (2,334 mL) e então pressurizado até 100 psi (0,77 MPa) com etileno. Octeno (200  $\mu$ L) e então uma mistura de co-catalisador (1,8 mM em tolueno, 0,233 mL, 419 nmol) e dietilzinco (10  $\mu$ mol) é adicionado através de seringa. O catalisador (B2) (1,5 mM em tolueno, 0,233 mL, 350 nmol) foi adicionado através de seringa. Após 103 segundos, a reação é rapidamente resfriada mediante adição de CO. O inserto de vidro é removido e os componentes voláteis removidos sob vácuo. Rendimento de polímero = 0,1365g. Mw=21.664; Mn = 12.577; PDI=1,72.

v) Um recipiente de reação de 6-mL contendo um inserto de frasco de vidro é carregado com alcanos mistos (2,334 mL) e então pressurizado até 100 psi (0,77 MPa) com etileno. Octeno (200  $\mu$ L) e então uma mistura de co-catalisador (1,8 mM em tolueno, 0,233 mL, 419 nmol) e dietilzinco (10  $\mu$ mol) é adicionado através de seringa. O catalisador (B2) (1,5 mM em tolueno, 0,233 mL, 350 nmol) foi adicionado através de seringa. Após 173 segundos, a reação é rapidamente resfriada

mediante adição de CO. O inserto de vidro é removido e os componentes voláteis removidos sob vácuo. Rendimento de polímero = 0,1829g. Mw=25.221; Mn =16.245; PDI=1,55.

vi) Um recipiente de reação de 6-mL contendo um inserto de frasco de vidro é carregado com alcanos mistos (2,334 mL) e então pressurizado até 100 psi (0,77 MPa) com etileno. Octeno (200  $\mu$ L) e então uma mistura de co-catalisador (1,8 mM em tolueno, 0,233 mL, 419 nmol) e dietilzinco (10  $\mu$ mol) é adicionado através de seringa. O catalisador (B2) (1,5 mM em tolueno, 0,233 mL, 350 nmol) foi adicionado através de seringa. Após 282 segundos, a reação é rapidamente resfriada mediante adição de CO. O inserto de vidro é removido e os componentes voláteis removidos sob vácuo. Rendimento de polímero = 0,2566g. Mw=35.021; Mn =23.376; PDI=1,50.

TABELA 18

| Corrida | Tempo polimerização(seg) | Rendimento (g) | Mn    | Mw    | PDI  |
|---------|--------------------------|----------------|-------|-------|------|
| i       | 18                       | 0,0542         | 5281  | 7626  | 1,44 |
| ii      | 39                       | 0,0769         | 7523  | 10501 | 1,40 |
| iii     | 59                       | 0,1071         | 10971 | 15840 | 1,44 |
| iv      | 103                      | 0,1365         | 12577 | 21664 | 1,72 |
| v       | 173                      | 0,1829         | 16425 | 25221 | 1,55 |
| vi      | 282                      | 0,2566         | 23376 | 35012 | 1,50 |

[0510] Esses resultados demonstram que o comportamento de transporte de cadeia (troca de polimerila progressiva e reversa) entre o Catalisador (B2) e agente de transporte de cadeia de dietilzinco ocorre durante a polimerização devido ao fato de que o Mn do polímero resultante aumenta linearmente com o rendimento do polímero, enquanto o PDI permanece inferior a dois e geralmente inferior a 1,5 para todas as polimerizações.

Exemplo 22 - Triagem Combinatória de pares de Catalisador/Agente de Transporte



[0511] As condições de reação dos Exemplos 1-4 são substancialmente repetidas utilizando-se diversos catalisadores, co-catalisador 1 e agentes de transporte potenciais. São conduzidas mais de 500 reações. Os copolímeros de etileno/1-octeno são testados quanto a  $M_n$  e PDI e a taxa de produção de polímero comparada com as taxas obtidas de um controle utilizando MMAO em lugar do agente de transporte. As melhores composições são então selecionadas com base numa combinação de maior redução de peso molecular ( $M_n$ ), maior redução em PDI, e redução mínima (ou aumento real) na taxa de polimerização. As combinações selecionadas mostrando os melhores resultados (classificados por redução de  $M_n$ ) são apresentadas na Tabela 19.

TABELA 19

| Corrida | Catali-<br>sador | Agente<br>Transporte | Mn<br>relativo | PDI<br>relativo | Taxa<br>relativa |
|---------|------------------|----------------------|----------------|-----------------|------------------|
| i       | A2               | SA7                  | 0,07           | 0,88            | 1,33             |
| ii      | "                | SA5                  | 0,18           | 0,85            | 0,57             |
| iii     | "                | SA15                 | 0,19           | 0,93            | 6,29             |
| iv      | A2               | SA19                 | 0,27           | 0,73            | 0,18             |
| v       | A3               | SA2                  | 0,29           | 0,80            | 9,74             |
| vi      | "                | SA8                  | 0,38           | 1,01            | 1,15             |
| vii     | "                | SA7                  | 0,60           | 1,06            | 1,38             |
| viii    | "                | SA11                 | 0,65           | 1,04            | 1,43             |
| ix      | "                | SA13                 | 0,65           | 0,86            | 4,61             |
| x       | "                | SA17                 | 0,66           | 0,95            | 6,36             |
| xi      | "                | SA20                 | 0,68           | 0,82            | 4,37             |
| xii     | B1               | SA9                  | 0,52           | 1,12            | 2,32             |
| xiii    | "                | SA7                  | 0,53           | 1,07            | 0,91             |
| xiv     | "                | SA11                 | 0,59           | 1,11            | 2,47             |
| xv      | "                | SA14                 | 0,69           | 1,07            | 2,12             |
| xvi     | "                | SA18                 | 0,69           | 1,10            | 3,16             |
| xvii    | "                | SA12                 | 0,70           | 1,07            | 0,97             |
| xviii   | "                | SA5                  | 0,93           | 0,95            | 0,81             |
| xix     | C1               | SA2                  | 0,29           | 0,92            | 0,71             |
| xx      | "                | SA13                 | 0,59           | 0,97            | 0,93             |
| xxi     | "                | SA3                  | 0,63           | 0,95            | 0,93             |
| xxii    | "                | SA5                  | 0,79           | 1,10            | 1,19             |
| xxiii   | C2               | SA13                 | 0,83           | 0,92            | 0,67             |
| xxiv    | C3               | SA6                  | 0,63           | 0,96            | 0,66             |
| xv      | C3               | SA7                  | 0,74           | 1,15            | 0,96             |
| xvi     | D1               | SA14                 | 0,54           | 1,10            | 1,14             |
| xvii    | "                | SA10                 | 0,59           | 1,10            | 0,77             |
| xviii   | "                | SA5                  | 0,74           | 1,01            | 0,72             |
| xix     | "                | SA16                 | 0,82           | 1,05            | 2,62             |

[0512] Por referência à Tabela 19, combinações adequadas de catalisador e agente de transporte podem ser selecionadas. Deve-se enfatizar que as combinações preferidas de catalisador/agente de transporte, em diferentes concretizações, podem ser selecionadas com base num objetivo desejado, tal como redução máxima de Mn ou melhora na taxa de produção juntamente com redução mais modesta de Mn. Adicionalmente, os resultados acima baseiam-se numa

combinação simples de catalisador/agente de transporte, enquanto na prática, o efeito, se houver, da presença de um ou mais catalisadores adicionais ou o uso de condições de polimerização contínua devem também ser considerados na seleção de uma combinação de catalisadores e agente(s) de transporte.

#### Exemplo 23 - Formação de Copolímero em Multibloco Funcionalizado

[0513] Um reator de 1L é carregado com 600 mL de hexano seco desoxigenado e 40 mmol de dietil zinco e aquecido até 100°C sob nitrogênio. O reator é então pressurizado até 10 psi (70 kPa) com etileno. Uma mistura de 10  $\mu$ m de catalisador (A1), 10  $\mu$ moles de catalisador (B1) e 50 micromoles de MMAO é então injetada no reator e etileno alimentado conforme necessário para manter 10 psi (70 kPa) durante 40 minutos. O reator é então ventilado e resfriado até temperatura ambiente e purgado com nitrogênio durante 20 minutos. Durante purga vigorosa com nitrogênio, uma corrente de ar é introduzida pelo fundo do reator durante 1 hora e a pasta resultante agitada por mais uma hora. A pasta de produto do reator é então removida do reator, agitada com água e secada para dar 25,5g de polímero. A análise de GPC revela  $M_w = 1281$ ,  $M_n = 1018$ ,  $M_w/M_n = 125$ . A análise  $^1H$  NMR revela 27% de conversão de extremidades de cadeia com terminação zinco em extremidades de cadeia com terminação hidroxila.

#### Exemplos 24-28 Copolimerização de etileno/1-buteno

[0514] As polimerizações em solução contínua são conduzidas seguindo o procedimento descrito acima para os Exemplos 5-19 com as exceções seguintes, o comonômero usado em todos os exemplos é o 1-buteno e para o Exemplo 25 uma

mistura de DEZ e MAO (razão molar de 99:1) é usada como agente de transporte de cadeia (CSA). Os detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 19. Pode-se observar que a mistura de agentes de transporte de cadeia resulta em aproximadamente 40% de melhora na eficiência, ao se preparar produtos substancialmente similares (densidade=0,88, I2=2). As propriedades de polímero selecionado são providas nas Tabelas 21-24. As propriedades térmicas do polímero são as seguintes:

[0515] A curva DSC na Figura 36 para o polímero do Exemplo 24 mostra um pico com um ponto de fusão de 114,9° C com um calor de fusão de 44,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 42,6°C com uma área de pico de 48,4 por cento. A diferença entre Tm DSC e Tcrystaf é de 72,3°C.

[0516] A curva DSC na Figura 37 para o polímero do Exemplo 25 mostra um pico com um ponto de fusão de 114,5°C com um calor de fusão de 41,5g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 41,°C com uma área de pico de 24,2 por cento. A diferença entre Tm DSC e Tcrystaf é de 73,5°C.

[0517] A curva DSC na Figura 38 para o polímero do Exemplo 26 mostra um pico com um ponto de fusão de 116,7° C com um calor de fusão de 45,7 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 40,2°C com uma área de pico de 6,1 por cento. A diferença entre Tm DSC e Tcrystaf é de 76,5°C.

[0518] A curva DSC na Figura 39 para o polímero do Exemplo 27 mostra um pico com um ponto de fusão de 118,4° C com um calor de fusão de 47,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 40,2°C com uma área de pico de 6,1 por cento. A diferença entre Tm DSC e Tcrystaf é de 79,8°C.

[0519] A curva DSC na Figura 40 para o polímero do Exemplo

28 mostra um pico com um ponto de fusão de 121,3° C com um calor de fusão de 143,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 74,4°C com uma área de pico de 96,6 por cento. A diferença entre Tm DSC e Tcrystaf é de 46,9°C.

TABELA 20 - Condições de processo

| Ex. | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub><br>kg/h | Solv.<br>kg/h | H <sub>2</sub><br>sccm <sup>1</sup> | T<br>°C | Al <sup>2</sup><br>conc.<br>ppm | Fluxo<br>Al<br>kg/h | Cat.<br>B2 <sup>3</sup><br>ppm | Fluxo<br>B2<br>kg/h | Conc.<br>CSA<br>% | Fluxo<br>CSA<br>% | Conc.<br>co-<br>cat.<br>ppm | Fluxo<br>co-<br>cat.<br>kg/h | [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]/<br>[DEZ] <sup>6</sup> | Taxa<br>Polim.<br>kg/h | Conv.<br>% | Sólidos<br>% | Efic. <sup>9</sup> |
|-----|---------------------------------------|---------------|-------------------------------------|---------|---------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------|------------|--------------|--------------------|
| 24  | 2,04                                  | 9,55          | 0                                   | 120     | 95,08                           | 0,11                | 41,02                          | 0,05                | 0,92 <sup>4</sup> | 0,07              | 1452                        | 0,06                         | 373                                                     | 1,61                   | 90,6       | 12,3         | 172,5              |
| 25  | "                                     | "             | "                                   | "       | "                               | 0,07                | "                              | 0,04                | 0,92 <sup>5</sup> | 0,08              | "                           | 0,08                         | 440                                                     | 1,74                   | 89,5       | 13,2         | 134,7              |
| 26  | "                                     | 11,36         | 6,43                                | "       | "                               | 0,06                | "                              | 0,08                | 0,92 <sup>4</sup> | 0,04              | "                           | 0,05                         | 859                                                     | 1,72                   | 89,9       | 11,6         | 234,0              |
| 27  | "                                     | 11,36         | 14,33                               | "       | "                               | "                   | "                              | 0,07                | 0,92 <sup>4</sup> | "                 | "                           | 0,05                         | 760                                                     | 1,76                   | 91,1       | 11,9         | 256,2              |
| 28  | 0,82                                  | 11,36         | 0                                   | "       | "                               | "                   | "                              | 0,18                | 0,89 <sup>5</sup> | 0,10              | 1662                        | 0,06                         | 310                                                     | 1,30                   | 90,5       | 9,4          | 137,2              |

<sup>1</sup>padrão cm<sup>3</sup>/min

<sup>2</sup>dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido] (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil (6-piridin-2-diil)metano)]háfnio

<sup>3</sup>dibenzil bis(1-(2-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di (t-butil) fenil) imuno) zircônio

<sup>4</sup>CSA era DEZ sem adição de MAO

<sup>5</sup>CSA era uma mistura de DEZ e MAO numa razão molar de 99:1

<sup>6</sup>razão molar no reator

<sup>7</sup>taxa de produção de polímero

<sup>8</sup>porcentagem de conversão de etileno no reator

<sup>9</sup>eficiência, kg polímero/g M onde g M=g Hf +g Zr.

TABELA 21 - Teste de propriedade física

| Ex. | Densid.<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | I2  | I10  | I10/I2 | Mw<br>(g/mol) | Mn<br>(g/mol) | Mw/Mn | Calor<br>fusão<br>(J/g) | Tm<br>(°C) | Tc<br>(°C) | T <sub>CRYSTAF</sub><br>(°C) | Tm-<br>T <sub>CRYSTAF</sub><br>(°C) | CRYSTAF<br>Área Pico<br>(%) |
|-----|---------------------------------|-----|------|--------|---------------|---------------|-------|-------------------------|------------|------------|------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 24  | 0,8802                          | 2,0 | 12,8 | 6,3    | 92100         | 44300         | 2,1   | 44                      | 115        | 94         | 43                           | 72                                  | 48                          |
| 25  | 0,8792                          | 1,4 | 9,4  | 6,5    | 97700         | 48000         | 2,0   | 41                      | 114        | 93         | 41                           | 73                                  | 24                          |
| 26  | 0,8796                          | 1,4 | 9,3  | 6,5    | 108400        | 55000         | 2,0   | 45                      | 117        | 98         | 40                           | 77                                  | 6                           |
| 27  | 0,8815                          | 0,9 | 6,5  | 6,9    | 121800        | 57300         | 2,1   | 48                      | 118        | 99         | 39                           | 80                                  | 6                           |
| 28  | 0,9192                          | 1,1 | 6,7  | 6,1    | 103500        | 54500         | 1,9   | 140                     | 121        | 108        | 74                           | 47                                  | 97                          |

TABELA 22 - Propriedades mecânicas a alta temperatura de copolímero de etileno-buteno

| Ex. | G' (25°C) /<br>G' (100°C) | 300% Recup.deformação<br>(80°C) (%) | Deformação permanente à compressão<br>(70° C) (%) |
|-----|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 24  | 5,3                       | falhou                              | 48                                                |
| 25  | 4,6                       | falhou                              | 46                                                |
| 26  | 3,2                       | falhou                              | 43                                                |
| 27  | 3,2                       | falhou                              | 44                                                |
| 28  | 8,6                       | -                                   | -                                                 |

TABELA 23 - Propriedades mecânicas a temperatura ambiente de copolímero de etileno-buteno

| Ex. | Mod.<br>Flex.<br>(MPa) | Mód.<br>tração<br>(MPa) | Resist.<br>Tração<br>(MPa) | Along.<br>Ruptu-<br>ra (%) | Resist.ruptura<br>entalhe p/tração<br>(mJ) | 300% recup.<br>deform.<br>21°C (%) | Tensão<br>retrat. a<br>150% deform.<br>(kPa) | Deform.<br>perman.Com-<br>pressão<br>21°C(%) | Relax.<br>tensão<br>a 50%<br>deform. |
|-----|------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|
| 24  | 28                     | 19                      | 11,1                       | 1619                       | 730                                        | 84                                 | 1014                                         | 19                                           | 32                                   |
| 25  | 28                     | 20                      | 11,7                       | 1617                       | 720                                        | 85                                 | 1011                                         | 10                                           | -                                    |
| 26  | 26                     | 18                      | 11,6                       | 1658                       | 970                                        | 85                                 | 965                                          | 20                                           | -                                    |
| 27  | 29                     | 21                      | 13,0                       | 1452                       | 1060                                       | 85                                 | 973                                          | 5                                            | -                                    |
| 28  | 334                    | 232                     | 34,3                       | 980                        | 350                                        | -                                  | -                                            | -                                            | -                                    |

TABELA 24 - Propriedades ópticas de copolímero de etileno-buteno

| Ex. | Opacidade Interna (%) | Transparência (%) | Brilho a 45° (%) |
|-----|-----------------------|-------------------|------------------|
| 24  | 33                    | 73                | 42               |
| 25  | 33                    | 72                | 44               |
| 26  | 34                    | 74                | 50               |
| 27  | 17                    | 75                | 61               |
| 28  | 62                    | 64                | 50               |

[0520] Exemplos 29-3, Comparativos M-P

[0521] As condições de reação dos Exemplos 1-4 são substancialmente repetidas para preparar copolímeros de etileno e uma variedade de comonômeros alifáticos (1-hexeno, 1-octeno, 1-decano, 1,5-hexadieno, e 4-metil-1-penteno). O agente de transporte de cadeia utilizado é o trioctilaluminio (SA5). MAO é substituído com CSA para os comparativos M-P. Os detalhes do processo estão descritos na Tabela 25. As propriedades de polímero estão resumidas na Tabela 26.

TABELA 25 - Dados do processo

| Ex | Comonô-<br>mero       | Comon<br>( $\alpha$ L) | Cat.<br>(A1)<br>( $\alpha$ mol) | Cat.<br>(B1)<br>( $\alpha$ mol) | Cocatal.1<br>( $\alpha$ mol) | MMAO<br>( $\alpha$ mol) | SA1<br>( $\alpha$ mol) | Rend.<br>(g) |
|----|-----------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------|
| M* | 1-octeno              | 314                    | 0,06                            | 0,10                            | 0,192                        | 0,8                     | -                      | 0,1894       |
| 29 | 1-octeno              | 314                    | 0,06                            | 0,10                            | 0,192                        | -                       | 10                     | 0,2765       |
| N* | 1-deceno              | 379                    | 0,06                            | 0,10                            | 0,192                        | 0,8                     | -                      | 0,2208       |
| 30 | 1-deceno              | 379                    | 0,06                            | 0,10                            | 0,192                        | -                       | 10                     | 0,2474       |
| O* | 1-hexeno              | 250                    | 0,06                            | 0,10                            | 0,192                        | 0,8                     | -                      | 0,1695       |
| 31 | 1-hexeno              | 250                    | 0,06                            | 0,10                            | 0,192                        | -                       | 10                     | 0,2497       |
| 32 | 1,5-<br>hexadieno     | 237                    | 0,06                            | 0,10                            | 0,192                        | -                       | 10                     | 0,2965       |
| P* | 4-metil-<br>1-penteno | 253                    | 0,06                            | 0,10                            | 0,192                        | 0,8                     | -                      | 0,1276       |
| 33 | 4-metil-<br>1-penteno | 253                    | 0,06                            | 0,10                            | 0,192                        | -                       | 10                     | 0,2267       |

[0522] As propriedades térmicas dos polímeros resultantes são as seguintes:

[0523] A curva DSC na Figura 41 para o polímero do Exemplo



29 mostra um pico com um ponto de fusão de 121,6° C com um calor de fusão de 138,7 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 61,0°C com uma área de pico de 17,8 por cento. A diferença entre Tm DSC e Tcrystaf é de 60,6°C.

[0524] A curva DSC na Figura 42 para o polímero do Exemplo 30 mostra um pico com um ponto de fusão de 123,3° C com um calor de fusão de 146,3 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 50,6°C com uma área de pico de 25,4 por cento. A diferença entre Tm DSC e Tcrystaf é de 72,7°C.

[0525] A curva DSC na Figura 43 para o polímero do Exemplo 31 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,7° C com um calor de fusão de 160,3 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 52,3°C com uma área de pico de 95,1 por cento. A diferença entre Tm DSC e Tcrystaf é de 68,4°C.

[0526] A curva DSC na Figura 44 para o polímero do Exemplo 32 mostra um pico com um ponto de fusão de 122,9° C com um calor de fusão de 183,2 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 64,1°C com uma área de pico de 95,2 por cento. A diferença entre Tm DSC e Tcrystaf é de 58,7°C.

[0527] A curva DSC na Figura 45 para o polímero do Exemplo 33 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,8° C com um calor de fusão de 177,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 64,1°C com uma área de pico de 95,7 por cento. A diferença entre Tm DSC e Tcrystaf é de 56,7°C.

[0528] A curva DSC na Figura 46 para o polímero do exemplo Comparativo M\* mostra um pico com um ponto de fusão de 121,9° C com um calor de fusão de 112,3 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 78,9°C com uma área de pico de 36,1 por cento. A diferença entre Tm DSC e Tcrystaf é de 43,0°C.

[0529] A curva DSC na Figura 47 para o polímero do exemplo Comparativo N\* mostra um pico com um ponto de fusão de 121,7° C com um calor de fusão de 85,5 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 30,0°C com uma área de pico de 69,7 por cento. A diferença entre T<sub>m</sub> DSC e T<sub>crystaf</sub> é de 91,7°C. Porém, deve-se observar que o M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> para este exemplo comparativo é 15 e muito maior que o dos exemplos da invenção.

[0530] A curva DSC na Figura 48 para o polímero do exemplo Comparativo O\* mostra um pico com um ponto de fusão de 122,6° C com um calor de fusão de 134,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 81,1°C com uma área de pico de 40,4 por cento. A diferença entre T<sub>m</sub> DSC e T<sub>crystaf</sub> é de 41,5°C.

[0531] A curva DSC na Figura 49 para o polímero do exemplo Comparativo P\* mostra um pico com um ponto de fusão de 121,9° C com um calor de fusão de 148,2 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 82,8°C com uma área de pico de 33,3 por cento. A diferença entre T<sub>m</sub> DSC e T<sub>crystaf</sub> é de 39,1°C.

[0532] A Figura 50 é um gráfico da diferença em T<sub>m</sub> DSC de pico - temperatura CRYSTAF de pico como função de Entalpia de Fusão por DSC para os Exemplos 24, 25, 29-33, Polímeros Comparativos M-P, e os copolímeros de etileno/octeno disponíveis no comércio.

TABELA 26 - Propriedades físicas de polímero

| Ex. | Comonômero        | CSA | Tipo Polímero | Mw (g/mol) | Mn (g/mol) | Mw/Mn | ΔH (J/g) | T <sub>m</sub> (°C) | T <sub>c</sub> (°C) | T <sub>CRYSTAF</sub> (°C) | T <sub>m-T<sub>CRYSTAF</sub></sub> (°C) | Área Pico Crystaf (%) |
|-----|-------------------|-----|---------------|------------|------------|-------|----------|---------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------------------------|-----------------------|
| M*  | 1-octeno          | -   | mistura       | 398.900    | 24.400     | 16,3  | 112      | 122                 | 108                 | 79                        | 43                                      | 36                    |
| 29  | 1-octeno          | SA5 | multibloco    | 28.600     | 9.280      | 3,1   | 139      | 122                 | 109                 | 61                        | 61                                      | 18                    |
| N*  | 1-deceno          | -   | mistura       | 414.400    | 27.600     | 15,0  | 86       | 122                 | 108                 | 80                        | 42                                      | 24                    |
| 30  | 1-deceno          | SA5 | multibloco    | 26.200     | 8.030      | 3,3   | 146      | 123                 | 113                 | 51                        | 73                                      | 25                    |
| O*  | 1-hexeno          | -   | mistura       | 368.100    | 23.400     | 15,7  | 135      | 123                 | 108                 | 81                        | 42                                      | 40                    |
| 31  | 1-hexeno          | SA5 | multibloco    | 26.200     | 8.130      | 3,2   | 160      | 121                 | 109                 | 52                        | 68                                      | 95                    |
| 32  | 1,5-hexadieno     | SA5 | multibloco    | 29.000     | 9.860      | 2.9   | 183      | 123                 | 111                 | 64                        | 59                                      | 95                    |
| P*  | 4-metil-1-penteno | -   | mistura       | 412.800    | 29.500     | 14,0  | 148      | 122                 | 110                 | 83                        | 39                                      | 33                    |
| 33  | 4-metil-1-penteno | SA5 | multibloco    | 25.900     | 7.450      | 3,5   | 178      | 121                 | 110                 | 64                        | 57                                      | 96                    |

Comparativo, não exemplo da invenção

## Exemplos 34-36, Comparativos Q-S

[0533] As condições de reação dos Exemplos 1-4 são substancialmente repetidas para preparar copolímeros de etileno e uma variedade de comonômeros aromáticos e cicloalifáticos (estireno, ciclopenteno, e biciclo[2.2.1]hept-2-eno (norborneno)). O agente de transporte de cadeia utilizado é o dietilzinco (SA1). MMAO é substituído com CSA para comparativos Q-S. Os detalhes de polimerização são providos na Tabela 27. As propriedades de polímero estão contidas na Tabela 28.

TABELA 27 - Dados do processo

| Ex | Comonômero               | Comon. (αL) | Cat (A1) (αmol) | Cat. (B1) (αmol) | Co-cat. 1 (αmol) | MMAO (αmol) | SA1 (αmol) | Rend. (g) |
|----|--------------------------|-------------|-----------------|------------------|------------------|-------------|------------|-----------|
| Q* | estireno                 | 231         | 0,30            | 0,30             | 0,72             | 3,0         | -          | 0,1892    |
| 34 | estireno                 | 231         | "               | "                | "                | -           | 10         | 0,1702    |
| R* | ciclopenteno             | 177         | "               | "                | "                | 3,0         | -          | 0,2099    |
| 35 | ciclopenteno             | 177         | "               | "                | "                | -           | 10         | 0,1652    |
| S* | biciclo[2.2.1]hept-2-eno | 333         | "               | "                | "                | 3,0         | -          | 0,1626    |
| 36 | biciclo[2.2.1]hept-2-eno | 333         | "               | "                | "                | -           | 10         | 0,1354    |

TABELA 28 - Propriedades físicas de polímero

| Ex. | Comonômero               | CSA | Tipo polímero | Mw (g/mol) | Mn (g/mol) | Mw/Mn | Calor fusão (J/g) | T <sub>m</sub> (°C) | T <sub>G</sub> (°C) | T <sub>CRYSTAF</sub> (°C) | T <sub>m-CRYSTAF</sub> (°C) | Área Pico Crystaf (%) |
|-----|--------------------------|-----|---------------|------------|------------|-------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| Q*  | estireno                 | -   | mistura       | 111.500    | 35.900     | 3,11  | 133               | 117                 | 104                 | 73                        | 44                          | 97                    |
| 34  | estireno                 | SA1 | multibloco    | 15.200     | 11.700     | 1,30  | 187               | 123                 | 114                 | 69                        | 54                          | 95                    |
| R*  | ciclopenteno             | -   | mistura       | 129.300    | 17.600     | 7,35  | 193               | 128                 | 115                 | 82                        | 47                          | 86                    |
| 35  | ciclopenteno             | SA1 | multibloco    | 13.600     | 9.660      | 1,41  | 231               | 130                 | 119                 | 81                        | 50                          | 84                    |
| S*  | biciclo[2.2.1]hept-2-eno | -   | mistura       | 680.300    | 120.200    | 5,66  | 80                | 81                  | 92                  | -                         | -                           | -                     |
| 36  | biciclo[2.2.1]hept-2-eno | SA1 | multibloco    | 15.700     | 9.560      | 1,64  | 138               | 109                 | 97                  | 30                        | 79                          | 21                    |

### REIVINDICAÇÕES

1. Interpolímero de etileno em multibloco, caracterizado pelo fato de ser obtido através do contato de etileno, e adição de um ou mais monômeros polimerizáveis sob condições de polimerização com uma composição compreendendo a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

(A) um primeiro catalisador de polimerização de olefina;

(B) um segundo catalisador de polimerização de olefina capaz de preparar polímeros com propriedades químicas ou físicas diferentes das do polímero preparado pelo catalisador (A) sob condições de polimerização equivalentes, e

(C) um agente de transporte de cadeia capaz de transferir fragmentos de polímero sob condições de polimerização entre os locais de catalisador ativo dos catalisadores (A) e (B); dito interpolímero contendo nele, dois ou mais segmentos ou blocos diferentes no conteúdo de co-monômero, cristalinidade, densidade, ponto de fusão ou temperatura de transição de vidro, e tendo um ponto de fusão cristalino único ( $T_m$ ) como medido por DSC.

2. Interpolímero, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o catalisador (B) ter um índice de incorporação de comonômero menor que o índice de incorporação de comonômero do catalisador (A).

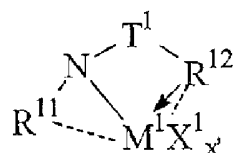
3. Interpolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o agente de transporte ser um composto de alumínio, zinco ou gálio contendo pelo menos um substituinte hidrocarbila tendo de 1 a 12 carbonos.

4. Interpolímero, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de o agente de transporte ser um

composto de dialquilzinco.

5. Interpolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de o catalisador (A) compreender um complexo compreendendo um metal de transição selecionado dos Grupos 4-8 da Tabela Periódica de Elementos, e um ou mais ligantes  $\pi$ -ligados deslocalizados ou ligantes polivalentes em base de Lewis.

6. Interpolímero, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o catalisador (A) corresponder à fórmula:



onde:

$R^{11}$  é selecionado de alquila, cicloalquila, heteroalquila, cicloheteroalquila, arila e derivados dos mesmos inerteemente substituídos contendo de 1 a 30 átomos não contando hidrogênio ou um derivado divalente dos mesmos;

$T^1$  é um grupo de ponte divalente de 1 a 41 átomos que não hidrogênio; e

$R^{12}$  é um grupo heteroarila  $C_{3-20}$  contendo funcionalidade de base de Lewis;

$M^1$  é um metal do Grupo 4;

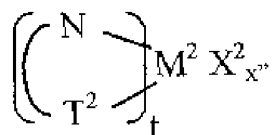
$X^1$  é um grupo ligante aniônico, neutro ou dianiônico;

$x'$  é um número de 0 a 5, indicando o número de tais grupos  $X^1$ ; e

ligações, ligações opcionais e interações doadoras de elétrons são representadas por linhas, linhas pontilhadas e setas, respectivamente.

7. Interpolímero, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de o catalisador (B) corresponder à fórmula:



onde:

$\text{M}^2$  é um metal dos Grupos 4-10 da Tabela Periódica de Elementos;

$\text{T}^2$  é um grupo contendo nitrogênio, oxigênio ou fósforo;

$\text{X}^2$  é halo, hidrocarbila ou hidrocarbiloxi;

$t$  é um ou dois;

$\text{x}''$  é um número selecionado para prover equilíbrio de carga;

e  $\text{T}^2$  e  $\text{N}$  são ligados por um ligante de ponte.

8. Interpolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de ter pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius e densidade,  $d^*$ , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

$T_m > -2002,9 + 4538,5(d^*) - 2422,2(d^*)^2$  e onde o interpolímero tem um  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5.

9. Interpolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de ter um  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5, uma quantidade delta (pico DSC mais alto menos pico CRYSTAF mais alto) maior do que a quantidade,  $y^*$ , definida pela equação:

$y^* > -0,1299 (\Delta H) + 62,81,$

e um calor de fusão de até 130 J/g,

sendo que o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então



a temperatura CRYSTAF será de 30°C, e  $\Delta H$  será o valor numérico do calor de fusão em J/g.

10. Interpolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de ter uma resistência à tração acima de 10 MPa e um alongamento na ruptura de pelo menos 600 por cento a uma taxa de separação de cabeça transversal de 11 cm/min.

11. Interpolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de ter uma quantidade delta (pico DSC mais alto (medido a partir da linha de referência) menos o pico CRYSTAF mais alto) maior do que 48°C e um calor de fusão maior ou igual a 130 J/g, sendo que o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de 30°C.

12. Interpolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de ter uma relação de módulo de armazenamento,  $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$  de 1 a 50 e uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento.

13. Interpolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de ter um calor de fusão inferior a 85 J/g e uma resistência de blocagem de pelota igual ou inferior a 100 lbs/pé quadrado (4800 Pa).

14. Interpolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de compreender, na forma polimerizada, pelo menos 50 moles por cento de etileno, tendo uma deformação permanente à

compressão a 70°C inferior a 80 por cento.

15. Interpolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de ter uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 90°C e um módulo flexional de 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa).

16. Interpolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de ter uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1mm a uma temperatura de pelo menos 90°C, e um módulo flexional de 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa).

17. Interpolímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de ter uma perda de volume de resistência à abrasão de acordo com ISO 4649 inferior a 90 mm<sup>3</sup>.

18. Interpolímero, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de ter um módulo de armazenamento,  $G'$ , de forma que o log ( $G'$ ) seja maior ou igual a 0,4 MPa, a uma temperatura de 100°C.

19. Interpolímero, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de ter um módulo de armazenamento,  $G'$ , de forma que o log ( $G'$ ) seja maior ou igual a 1,0 MPa, a uma temperatura de 100°C.

20. Derivado reticulado, caracterizado pelo fato de ser obtido do interpolímero em multibloco definido em qualquer uma das reivindicações 1-19.

21. Composição, caracterizada pelo fato de compreender o interpolímero em multibloco definido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-19, na forma de uma película, pelo menos uma camada de uma película multicamada, pelo menos uma

camada de um artigo laminado, um artigo de espuma, uma fibra, um artigo não-tecido, um artigo moldado por injeção, um artigo moldado a sopro, um artigo rotomoldado ou um adesivo.

1/48

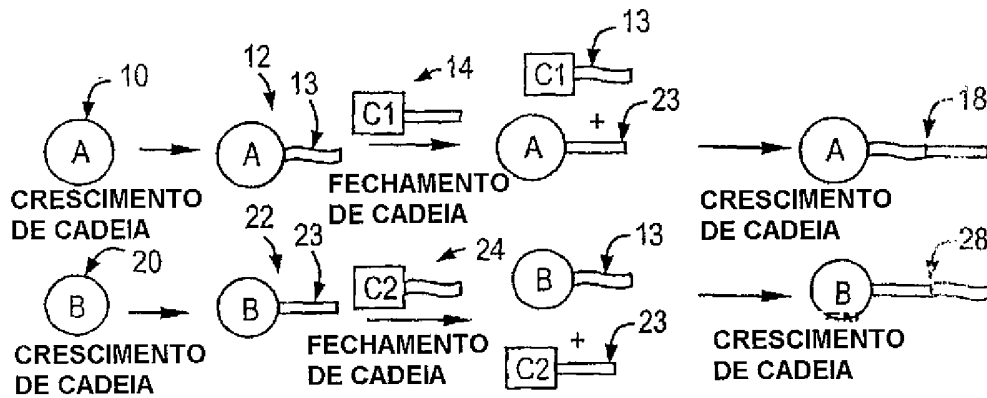


FIG.1

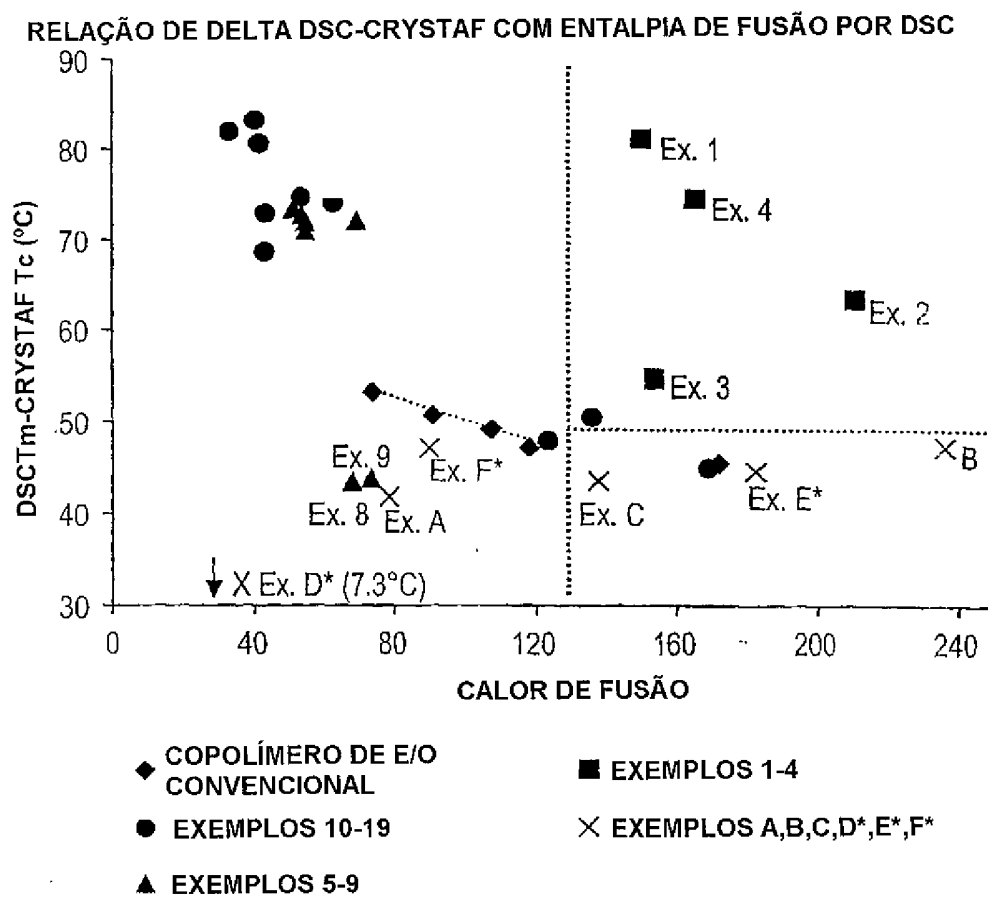
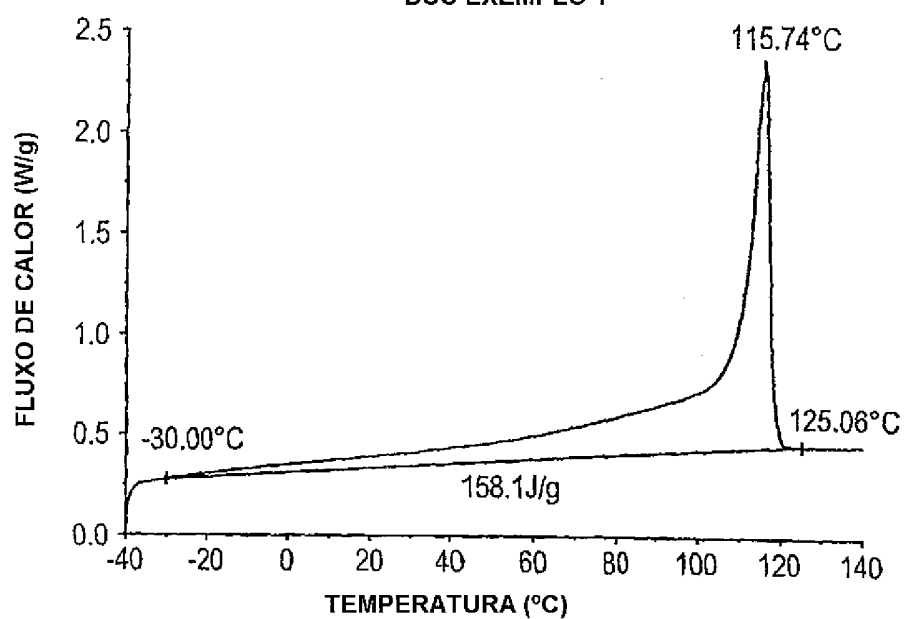


FIG.2

2/48

**FIG.3**

DSC EXEMPLO 1



**RELATÓRIO**

CRYSTAF

LIMS #: 77391.0

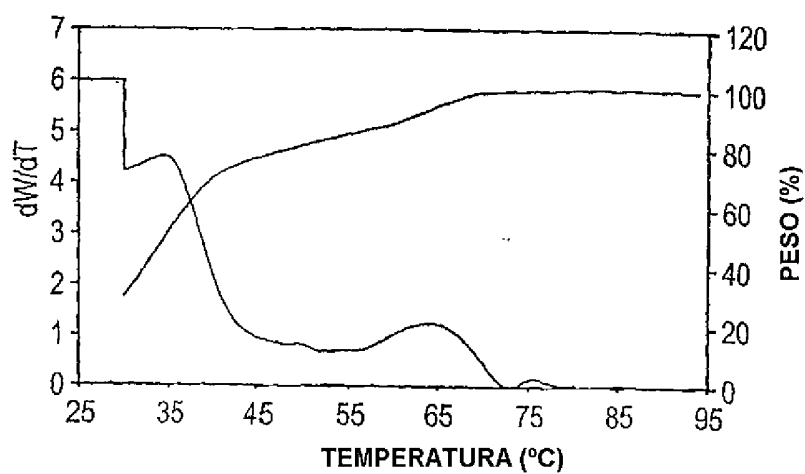
REF.: 102285-A2

Crystaf ID: 38600.0

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 34.5     | 52.9     |
| PICO 2       | 64.0     | 16.5     |
| PICO 3       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4       | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 30.0     |

**ESTATÍSTICA**

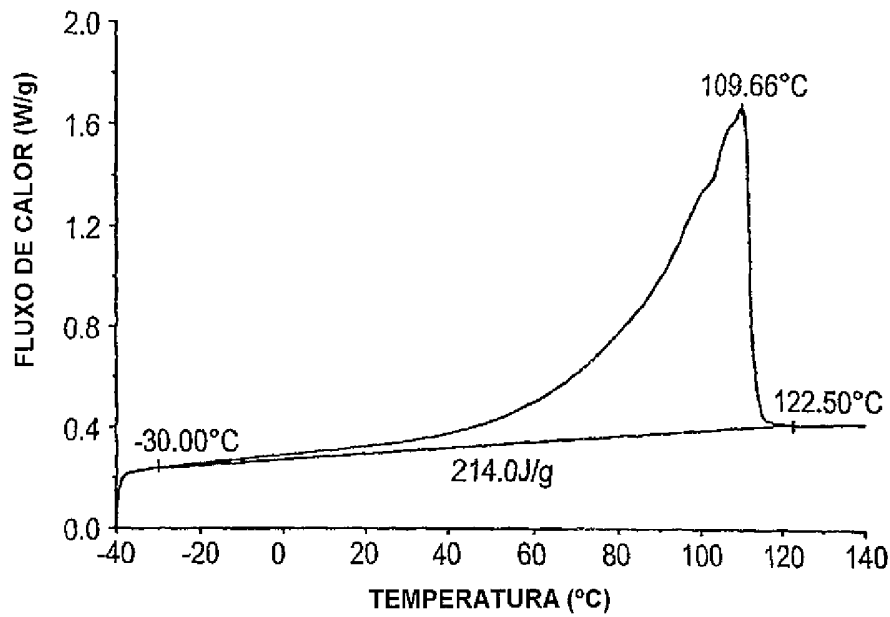
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 38.2 |
| Tw      | 41.0 |
| r       | 1.1  |
| R       | 7.3  |
| RMS T   | 12.0 |
| MEDIANO | 34.6 |
| SDBI    | 18.5 |



3/48

# FIG.4

DSC EXEMPLO 2



## RELATÓRIO

CRYSTAF

LIMS #: 77392.0

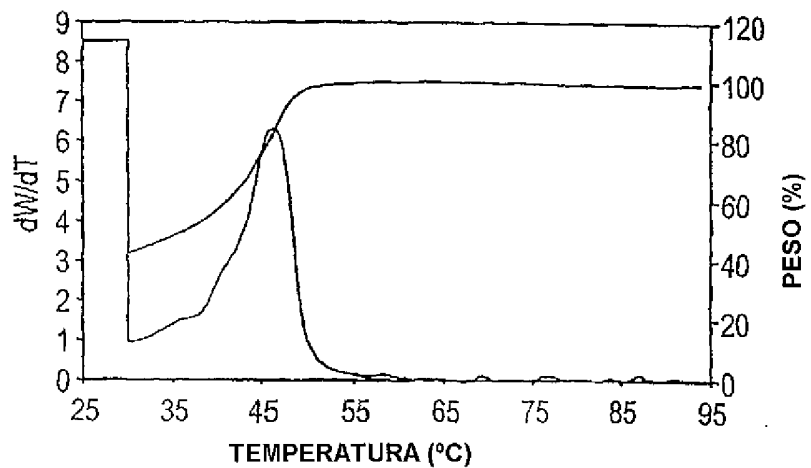
REF.: 102285-A2

Crystaf ID: 38630.0

|         | Temp (C) | Area (%) |
|---------|----------|----------|
| PICO 1  | 46.2     | 57.0     |
| PICO 2  | 0.0      | 0.0      |
| PICO 3  | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4  | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL | < 30     | 42.6     |

## ESTATÍSTICAS

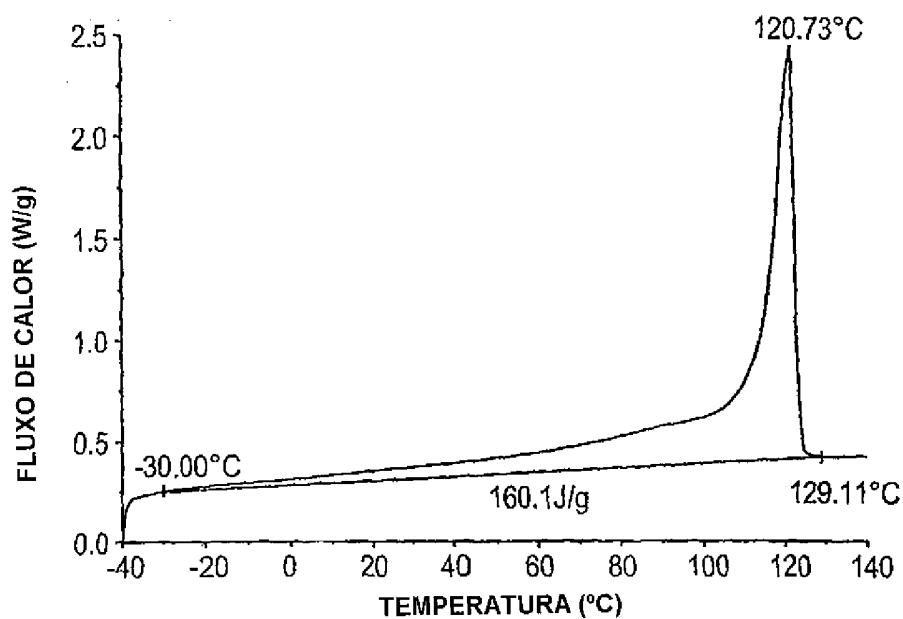
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 38.1 |
| Tw      | 39.5 |
| r       | 1.0  |
| R       | 3.7  |
| RMS T   | 7.5  |
| MEDIANO | 36.3 |
| SDBI    | 18.9 |



4/48

**FIG.5**

DSC EXEMPLO 3



**RELATÓRIO**

CRYSTAF

LIMS #: 77393.0

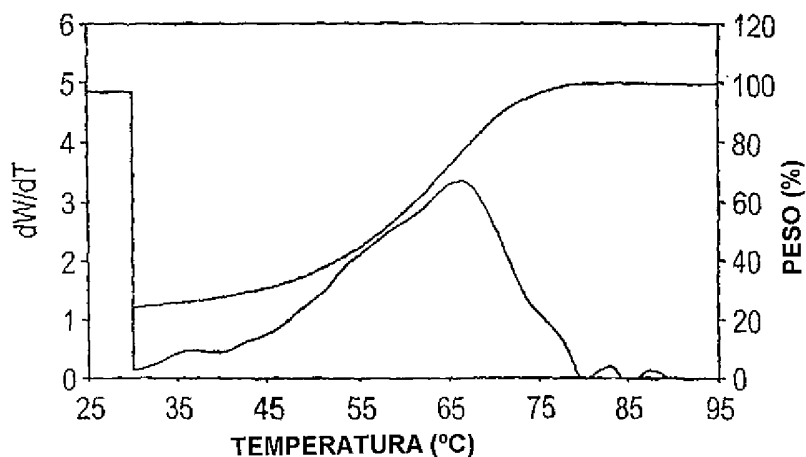
REF.: 102285-E4

Crystaf ID: 38661.0

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 36.7     | 3.2      |
| PICO 2       | 66.1     | 71.8     |
| PICO 3       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4       | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 24.3     |

**ESTATÍSTICAS**

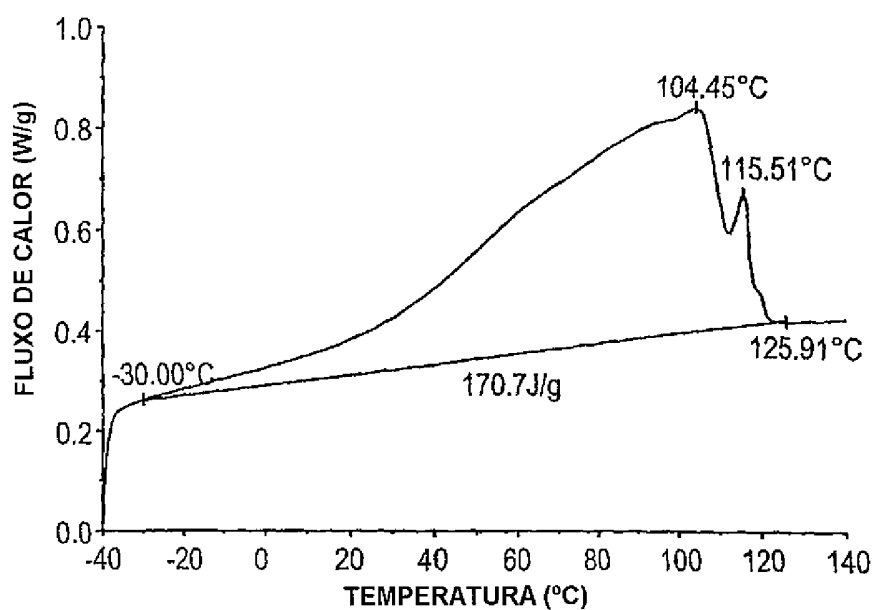
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 51.6 |
| Tw      | 56.1 |
| r       | 1.1  |
| R       | 8.8  |
| RMST    | 14.1 |
| MEDIANO | 57.3 |
| SDBI    | 18.4 |



5/48

FIG.6

DSC EXEMPLO 4



RELATÓRIO

CRYSTAF

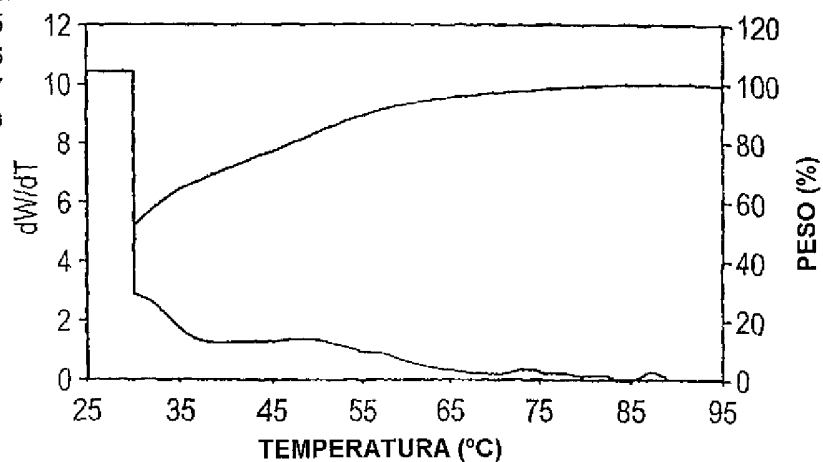
LIMS #: 77394.0

REF.: 102285-E5

Crystaf ID: 38691.0

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 30.0     | 18.2     |
| PICO 2       | 48.4     | 26.5     |
| PICO 3       | 73.7     | 1.6      |
| PICO 4       | 77.2     | 0.7      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 51.9     |

|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 37.2 |
| Tw      | 40.2 |
| r       | 1.1  |
| R       | 8.1  |
| RMST    | 12.5 |
| MEDIANO | 30.0 |
| SDBI    | 23.3 |

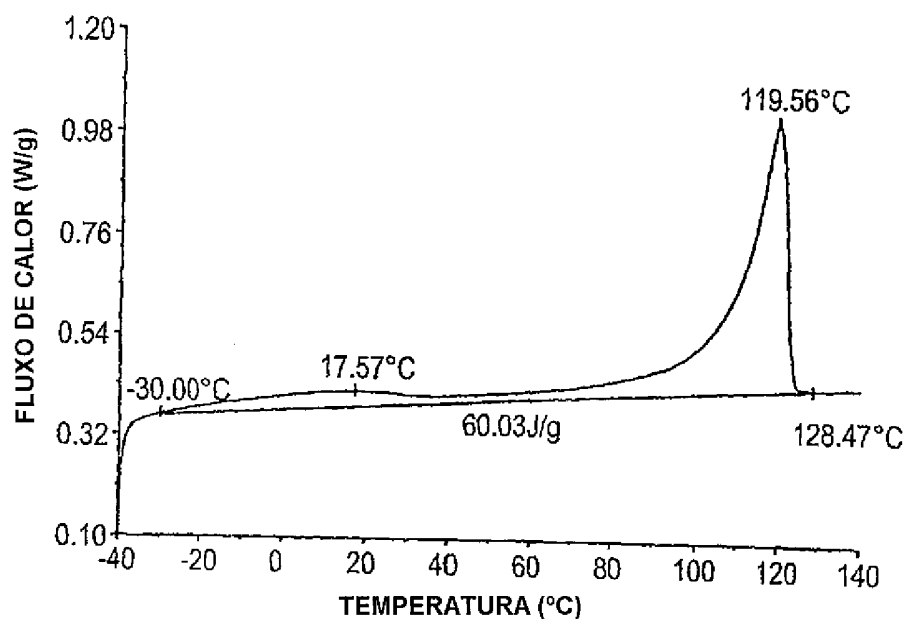




6/48

FIG.7

DSC EXEMPLO 5



RELATÓRIO

CRYSTAF

LIMS #: 70205.0

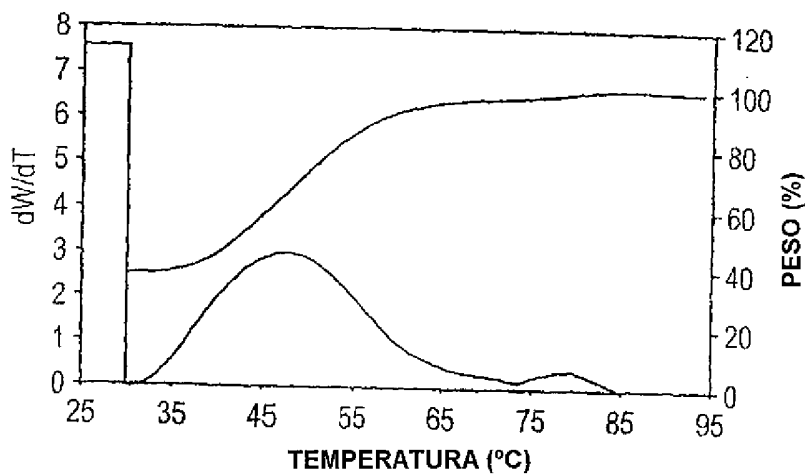
REF.: 200402166-28-8

Crystaf ID: 609-04

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 47.6     | 59.5     |
| PICO 2       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 3       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4       | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 37.8     |

ESTATÍSTICAS

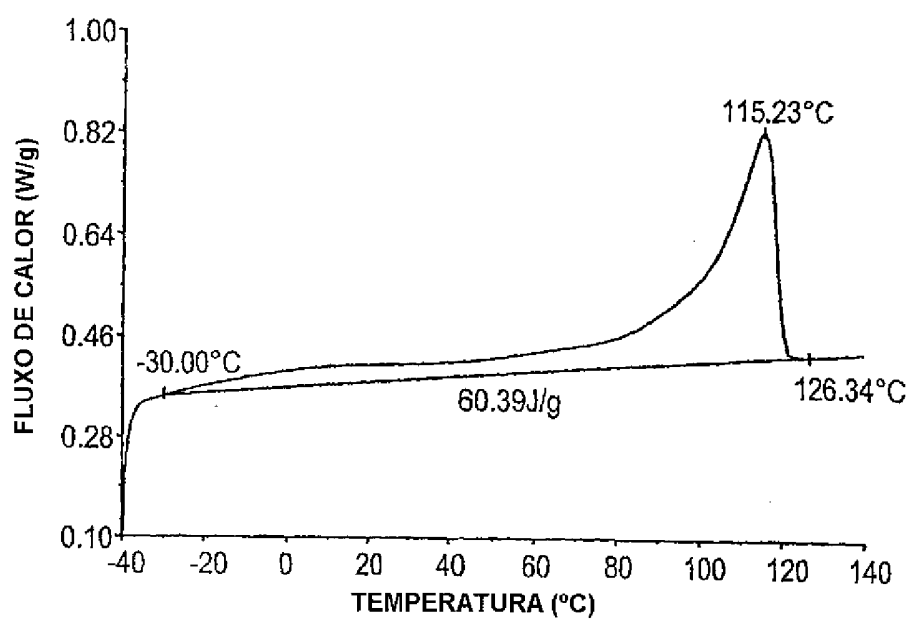
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 42.5 |
| Tw      | 45.5 |
| r       | 1.1  |
| R       | 7.1  |
| RMS T   | 11.8 |
| MEDIANO | 42.3 |
| SDBI    | 19.0 |



7/48

**FIG.8**

DSC EXEMPLO 6



**RELATÓRIO**

CRYSTAF

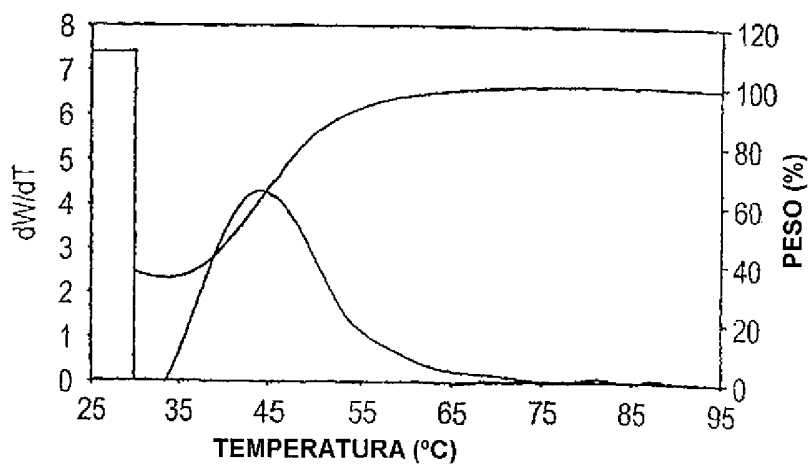
LIMS #: 70203.0

REF.: 200402166-28-6

Crystaf ID: 607-04

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 44.2     | 62.7     |
| PICO 2       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 3       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4       | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 37.0     |

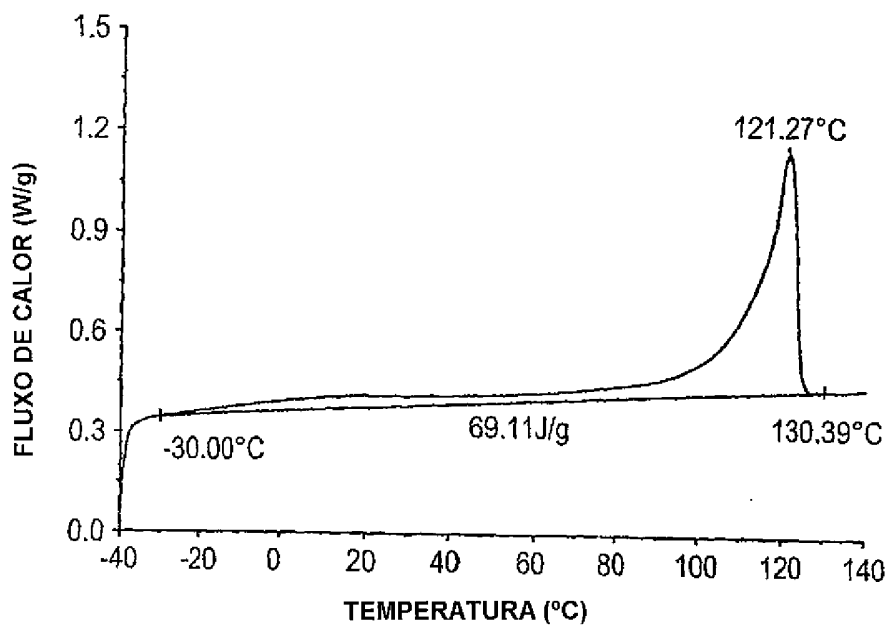
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 41.2 |
| Tw      | 43.1 |
| r       | 1.0  |
| R       | 4.6  |
| RMST    | 8.8  |
| MEDIANO | 41.3 |
| SDBI    | 18.9 |



8/48

# FIG.9

DSC EXEMPLO 7



## RELATÓRIO

CRYSTAF

LIMS #: 70432.0

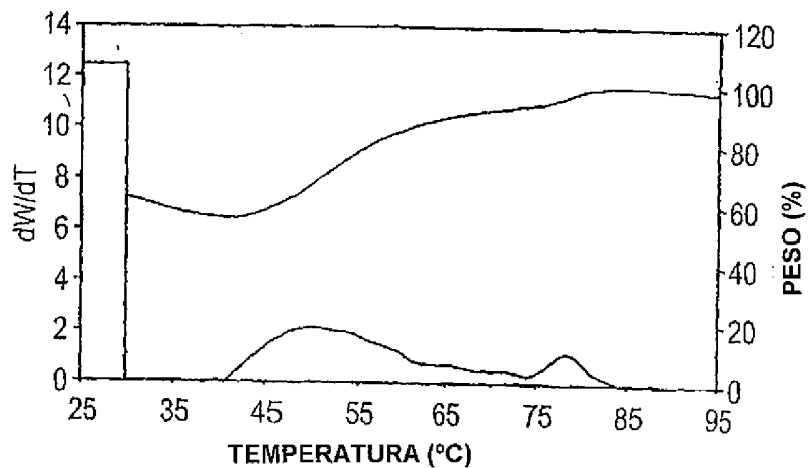
REF.: 200402166-28-10

Crystaf ID: 621-04

|         | Temp (C) | Area (%) |
|---------|----------|----------|
| PICO 1  | 49.2     | 29.4     |
| PICO 2  | 70.3     | 2.0      |
| PICO 3  | 78.1     | 6.2      |
| PICO 4  | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL | < 30     | 62.2     |

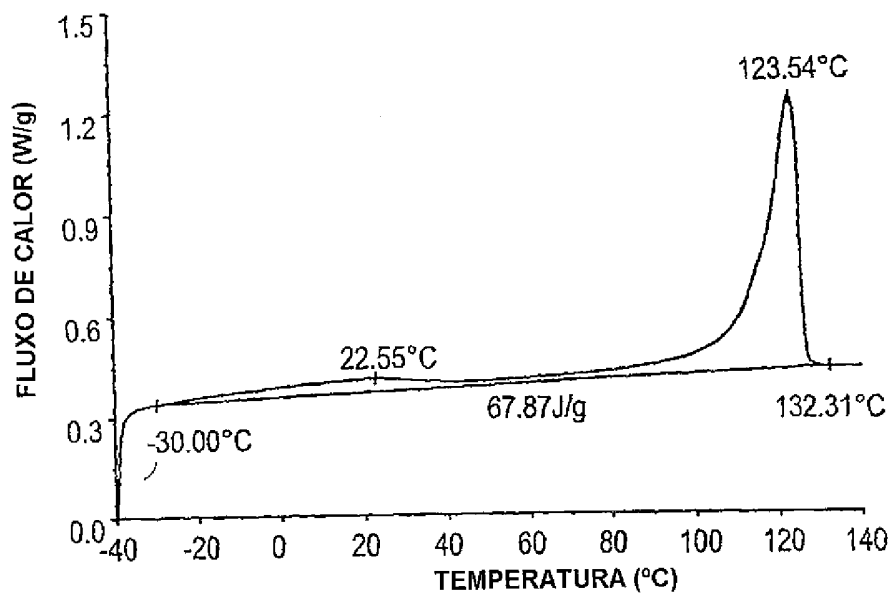
## ESTATÍSTICAS

|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 42.1 |
| Tw      | 47.3 |
| r       | 1.1  |
| R       | 12.6 |
| RMS T   | 16.0 |
| MEDIANO | 30.0 |
| SDBI    | 23.0 |



9/48

**FIG.10**  
DSC EXEMPLO 8



**RELATÓRIO**  
**CRYSTAF**

LIMS #: 70552.0

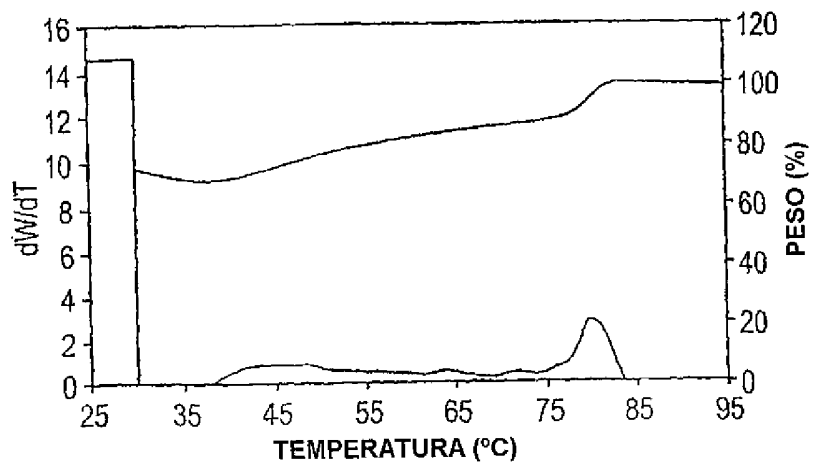
REF.: 200402166-28-13

Crystaf ID: 631-04

|         | Temp (C) | Area (%) |
|---------|----------|----------|
| PICO 1  | 47.3     | 9.7      |
| PICO 2  | 63.8     | 2.9      |
| PICO 3  | 72.1     | 1.8      |
| PICO 4  | 80.1     | 12.7     |
| SOLÚVEL | < 30     | 72.7     |

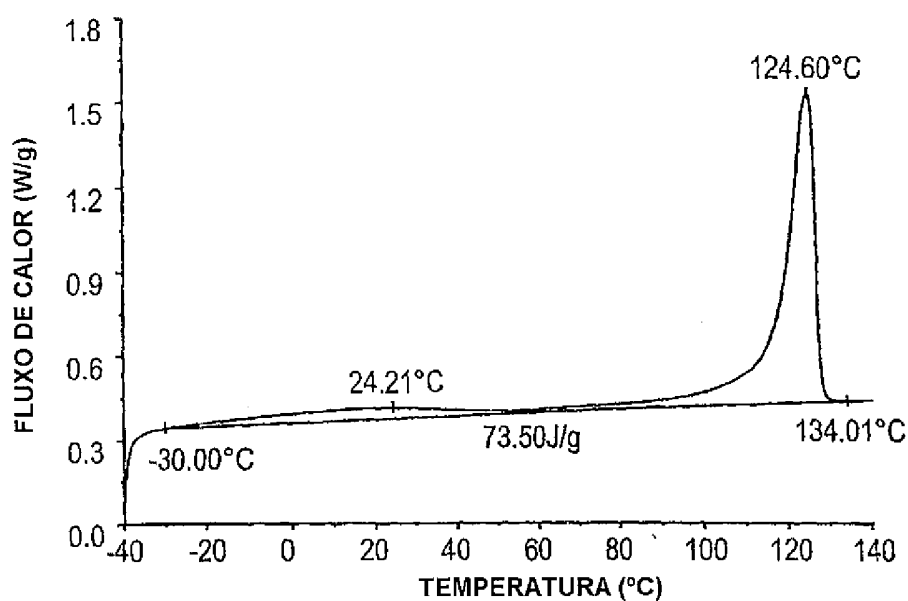
**ESTATÍSTICAS**

|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 39.5 |
| Tw      | 46.4 |
| r       | 1.2  |
| R       | 17.4 |
| RMS T   | 19.9 |
| MEDIANO | 30.0 |
| SDBI    | 25.9 |



10/48

**FIG.11**  
DSC EXEMPLO 9



**RELATÓRIO**  
**CRYSTAF**

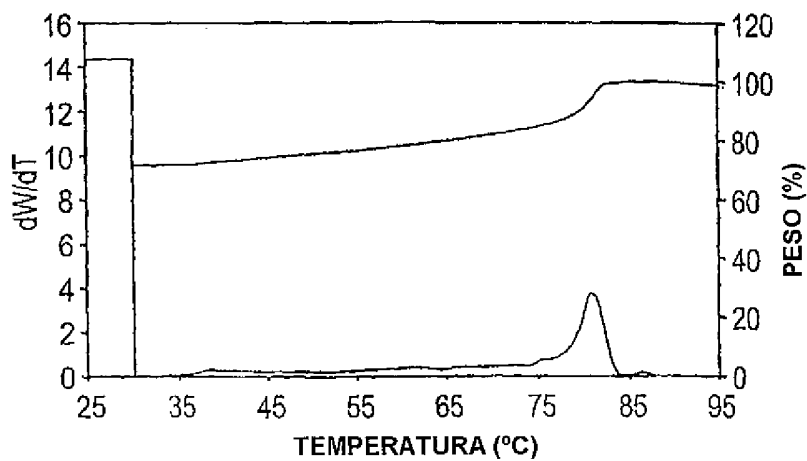
LIMS #: 70553.0

REF.: 200402166-28-14

Crystaf ID: 632-04

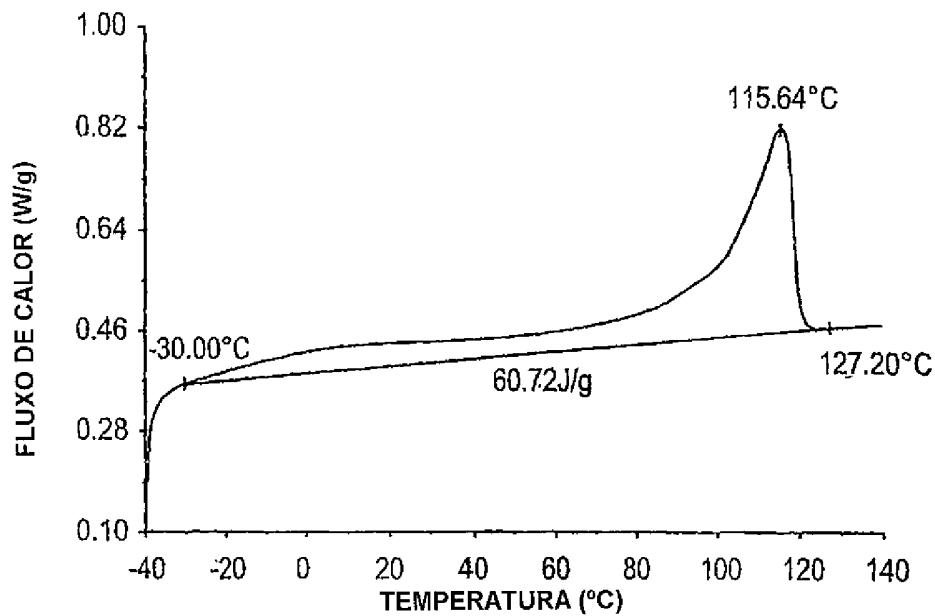
|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 39.6     | 2.2      |
| PICO 2       | 62.0     | 3.0      |
| PICO 3       | 72.2     | 2.0      |
| PICO 4       | 80.8     | 16.0     |
| SOLÚVEL < 30 |          | 71.9     |

|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 39.4 |
| Tw      | 47.3 |
| r       | 1.2  |
| R       | 20.1 |
| RMST    | 21.6 |
| MEDIANO | 30.6 |
| SDBI    | 25.9 |



11/48

**FIG.12**  
DSC EXEMPLO 10



**RELATÓRIO**

CRYSTAF

LIMS #: 73541.0

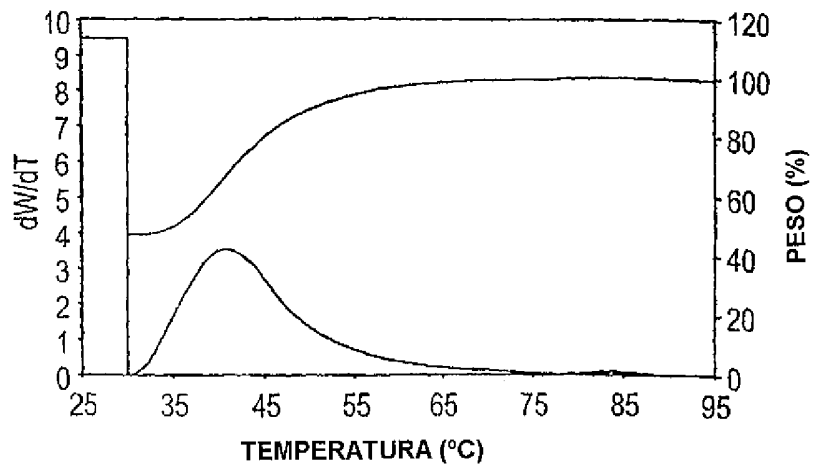
REF.: 04C25R01

Crystaf ID: 697-04

|         | Temp (C) | Area (%) |
|---------|----------|----------|
| PICO 1  | 40.9     | 52.4     |
| PICO 2  | 0.0      | 0.0      |
| PICO 3  | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4  | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL | < 30     | 47.2     |

**ESTATÍSTICAS**

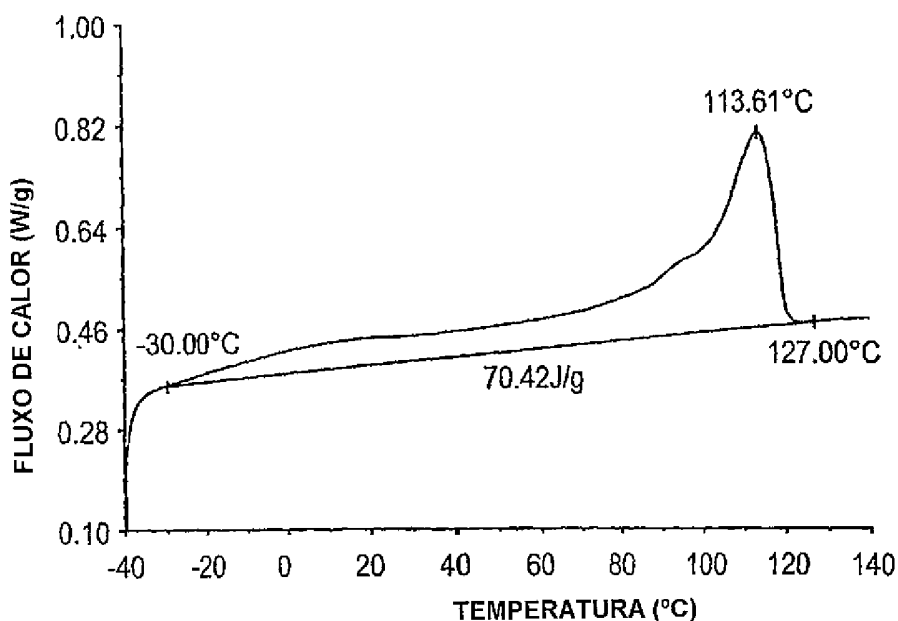
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 38.0 |
| Tw      | 39.9 |
| r       | 1.0  |
| R       | 4.9  |
| RMS T   | 8.9  |
| MEDIANO | 34.9 |
| SDBI    | 20.5 |



12/48

# FIG.13

DSC EXEMPLO 11



## RELATÓRIO

CRYSTAF

LIMS #: 73542.0

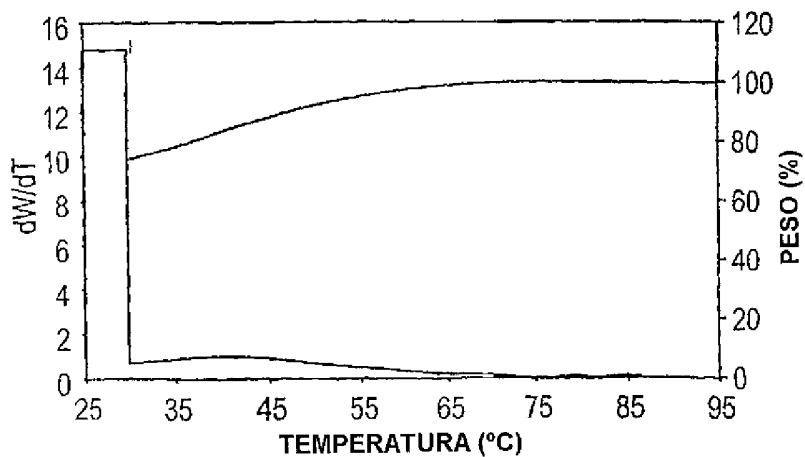
REF.: 04C25R02

Crystaf ID: 698-04

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 39.6     | 25.2     |
| PICO 2       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 3       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4       | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 74.0     |

## ESTATÍSTICAS

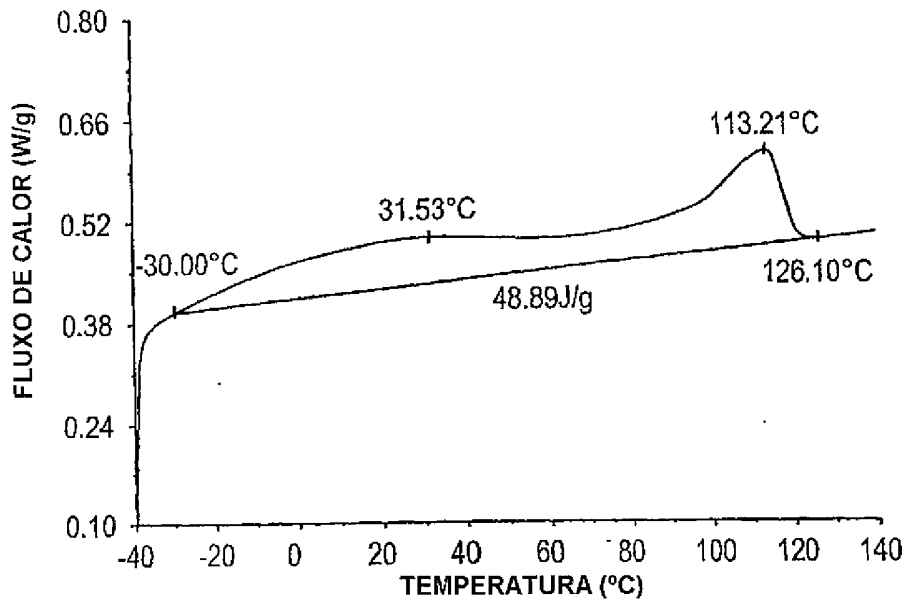
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 34.3 |
| Tw      | 36.2 |
| r       | 1.1  |
| R       | 5.6  |
| RMS T   | 9.6  |
| MEDIANO | 30.0 |
| SDBI    | 22.3 |



13/48

# FIG.14

DSC EXEMPLO 12



## RELATÓRIO

CRYSTAF

LIMS #: 73543.0

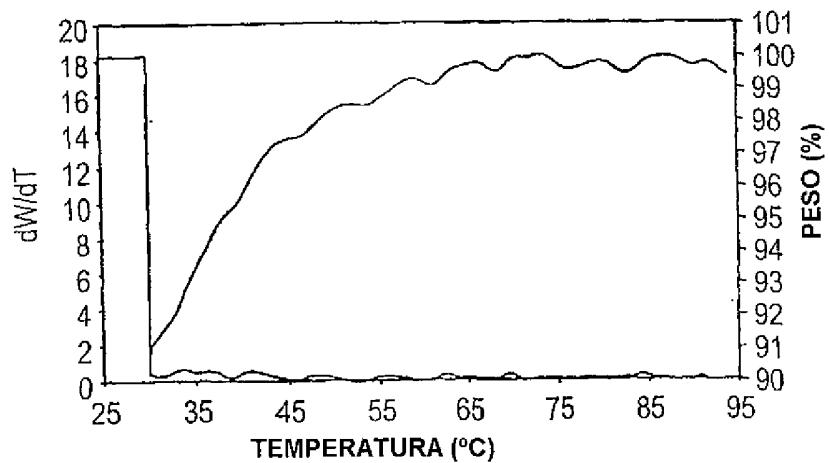
REF.: 04C25R03

Crystaf ID: 699-04

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 33.6     | 2.2      |
| PICO 2       | 36.7     | 1.7      |
| PICO 3       | 41.1     | 2.2      |
| PICO 4       | 48.1     | 1.0      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 91.0     |

## ESTATÍSTICAS

|       |      |
|-------|------|
| Tn    | 31.2 |
| Tw    | 31.8 |
| r     | 1.0  |
| R     | 1.8  |
| RMS T | 5.2  |
|       | 30.0 |
| SDBI  | 26.4 |

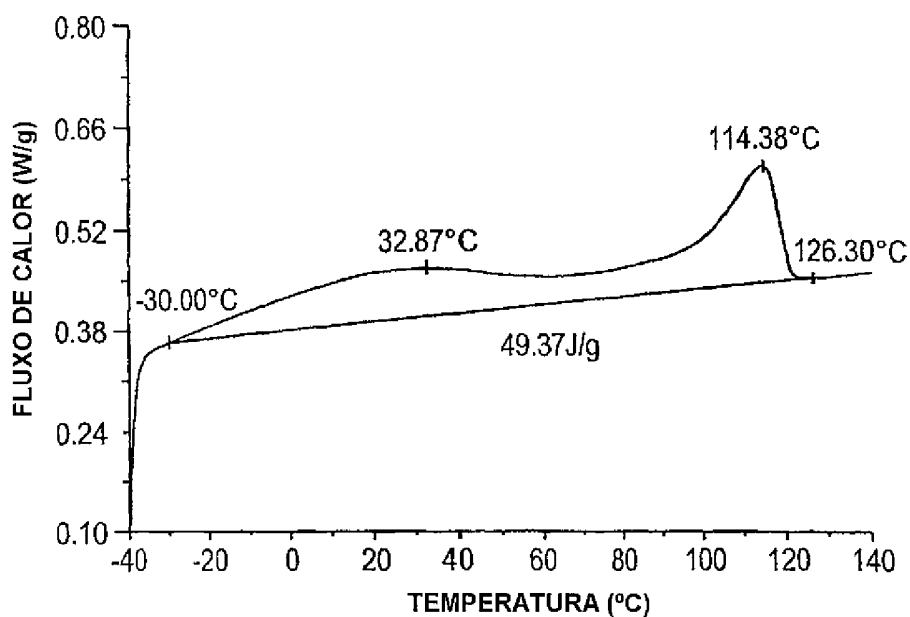




14/48

**FIG.15**

DSC EXEMPLO 13



**RELATÓRIO  
CRYSTAF**

LIMS #: 73698.0

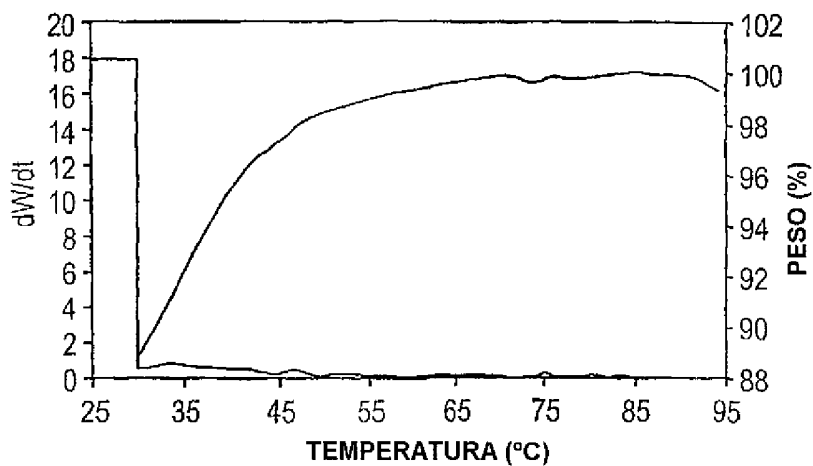
REF.: 04C25R04 20040216

Crystaf ID: 718-04

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 33.8     | 7.7      |
| PICO 2       | 46.2     | 1.4      |
| PICO 3       | 51.7     | 0.5      |
| PICO 4       | 62.2     | 0.5      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 88.9     |

**ESTATÍSTICAS**

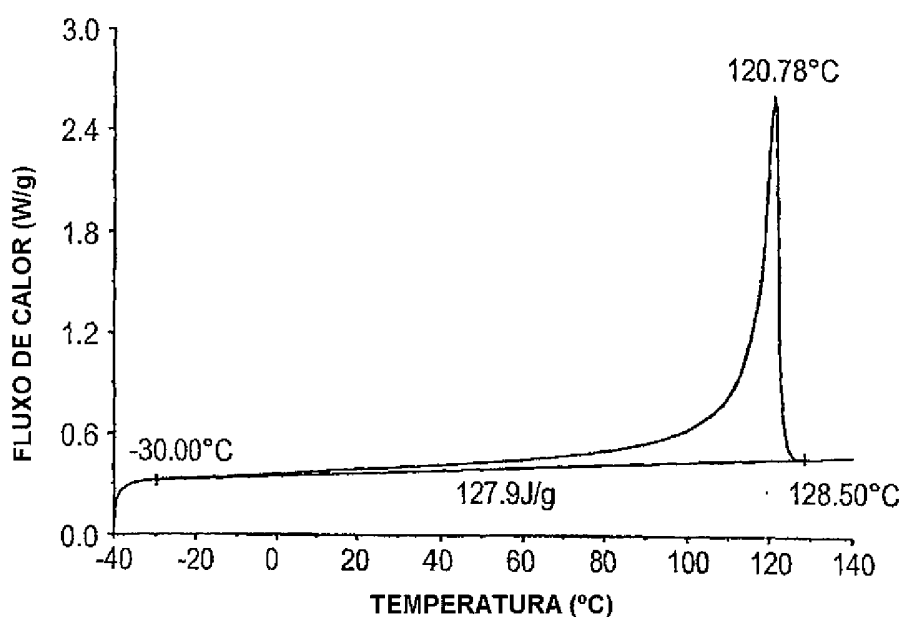
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 31.4 |
| Tw      | 31.9 |
| r       | 1.0  |
| R       | 1.7  |
| RMS T   | 4.6  |
| MEDIANO | 30.0 |
| SDBI    | 23.6 |



15/48

## FIG.16

DSC EXEMPLO 14



### RELATÓRIO

CRYSTAF

LIMS #: 73699.0

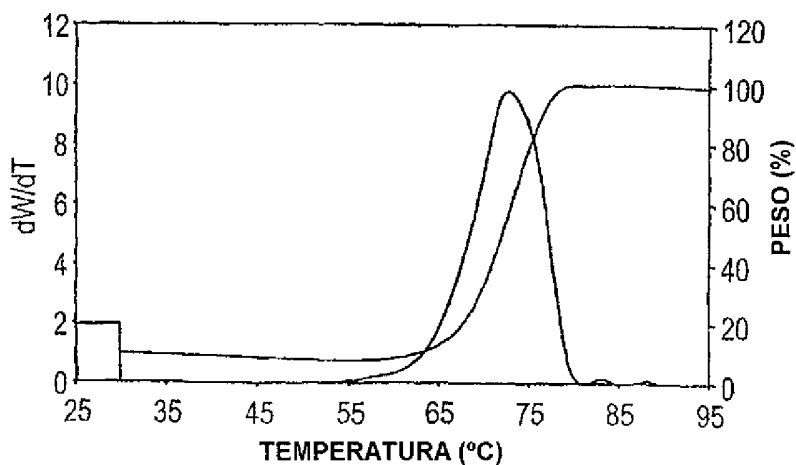
REF.: 04C25R05 20040216

Crystaf ID: 715-04

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 72.9     | 92.2     |
| PICO 2       | 83.0     | 0.1      |
| PICO 3       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4       | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 9.6      |

### ESTATÍSTICAS

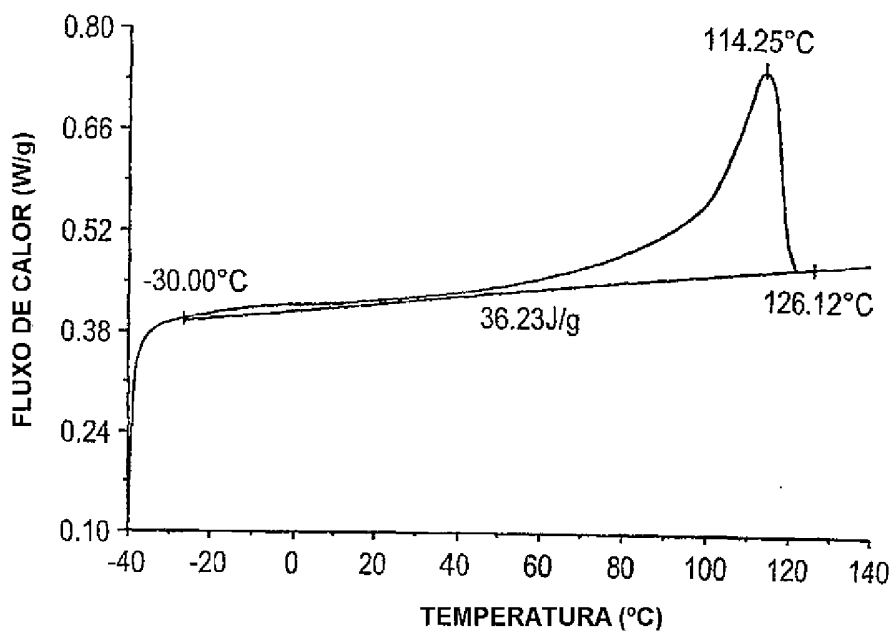
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 68.1 |
| Tw      | 70.5 |
| r       | 1.0  |
| R       | 3.6  |
| RMS T   | 9.0  |
| MEDIANO | 72.1 |
| SOBI    | 20.0 |



16/48

FIG.17

DSC EXEMPLO 15



# RELATÓRIO

CRYSTAF

LIMS #: 74111.0

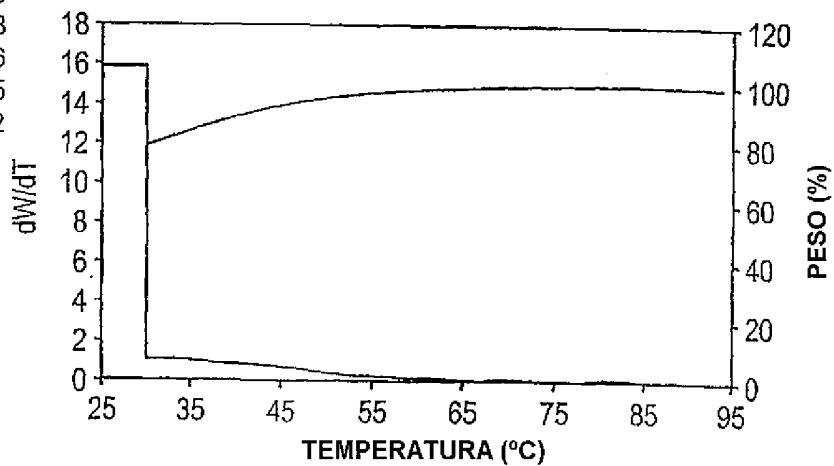
REF.: 104C25R06 20040216

Crystaf ID: 719-04

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 30.0     | 0.9      |
| PICO 2       | 32.3     | 9.8      |
| PICO 3       | 41.4     | 9.6      |
| PICO 4       | 69.1     | 0.5      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 79.2     |

## ESTATÍSTICAS

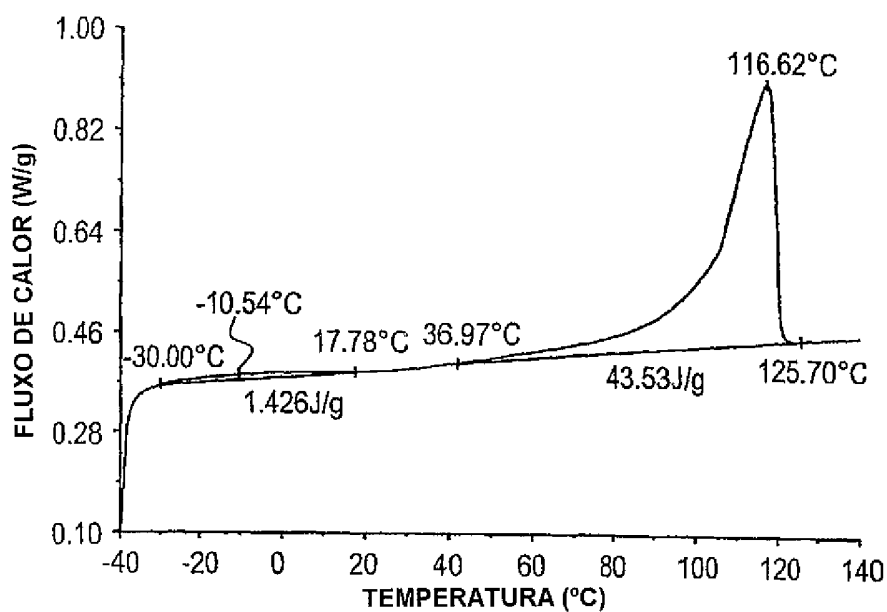
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 32.9 |
| Tw      | 34.0 |
| r       | 1.0  |
| R       | 3.6  |
| RMS T   | 7.2  |
| MEDIANO | 30.0 |
| SDBI    | 23.2 |



17/48

# FIG.18

DSC EXEMPLO 16



## RELATÓRIO CRYSTAF

LIMS #: 74112.0

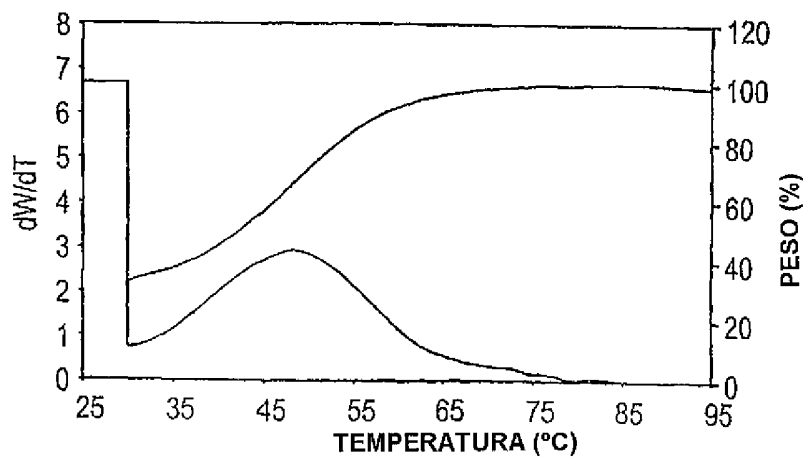
REF.: 200402166-39 04C25

Crystaf ID: 725-04

|         | Temp (C) | Area (%) |
|---------|----------|----------|
| PICO 1  | 48.0     | 65.0     |
| PICO 2  | 0.0      | 0.0      |
| PICO 3  | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4  | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL | 30       | 33.4     |

## ESTATÍSTICAS

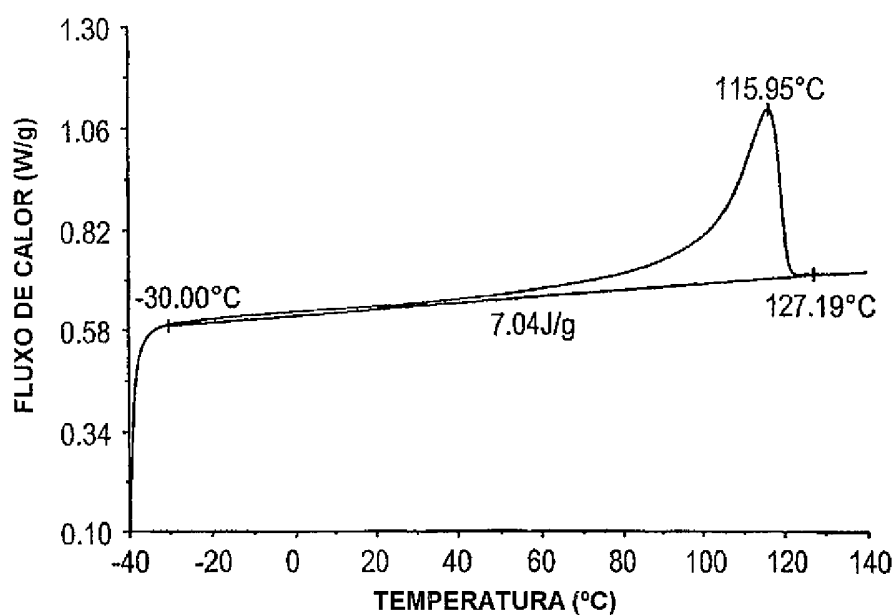
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 42.0 |
| Tw      | 44.7 |
| r       | 1.1  |
| R       | 6.4  |
| RMS T   | 10.8 |
| MEDIANO | 42.0 |
| SDBI    | 19.9 |



18/48

# FIG.19

DSC EXEMPLO 17



## RELATÓRIO

CRYSTAF

LIMS #: 74115.0

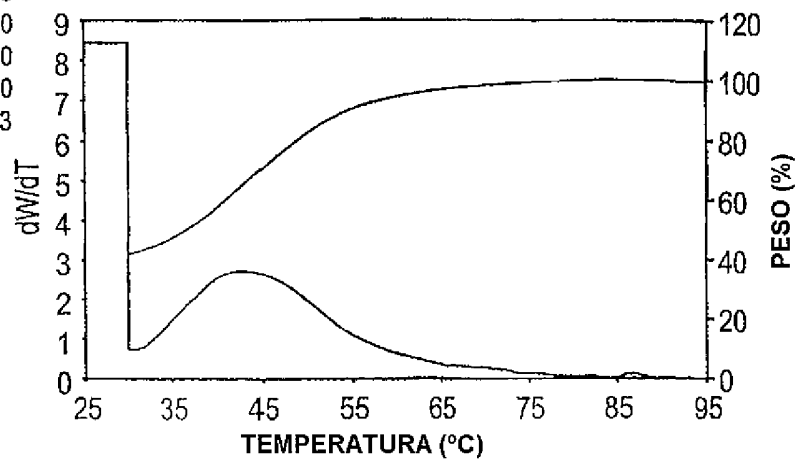
REF.: 200402166-39 04C25

Crystaf ID: 726-04

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 43.1     | 56.8     |
| PICO 2       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 3       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4       | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 42.3     |

## ESTATÍSTICAS

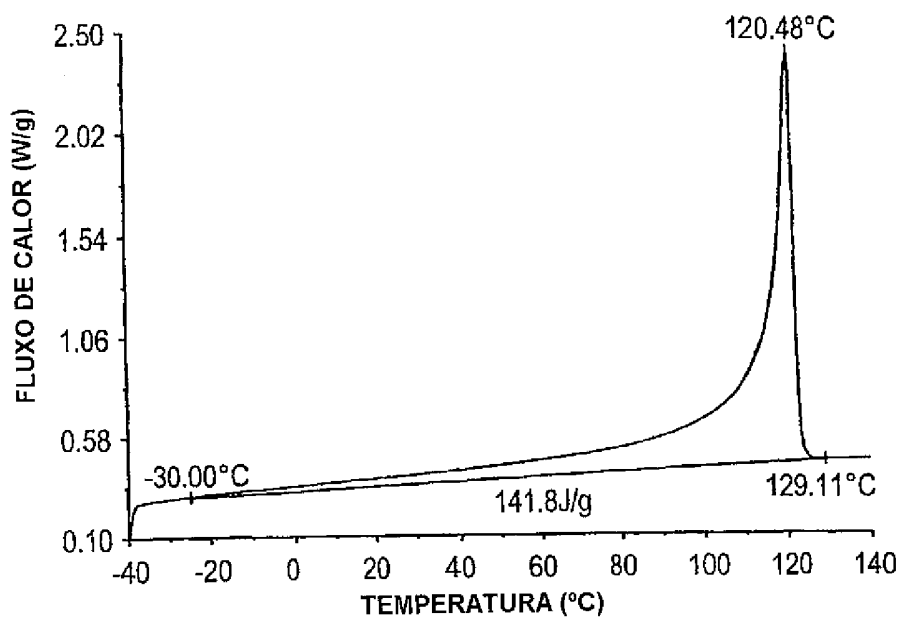
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 39.5 |
| Tw      | 42.0 |
| r       | 1.1  |
| R       | 6.3  |
| RMS T   | 10.7 |
| MEDIANO | 36.7 |
| SDBI    | 20.6 |



19/48

**FIG.20**

DSC EXEMPLO 18



**RELATÓRIO**

CRYSTAF

LIMS #: 74113.0

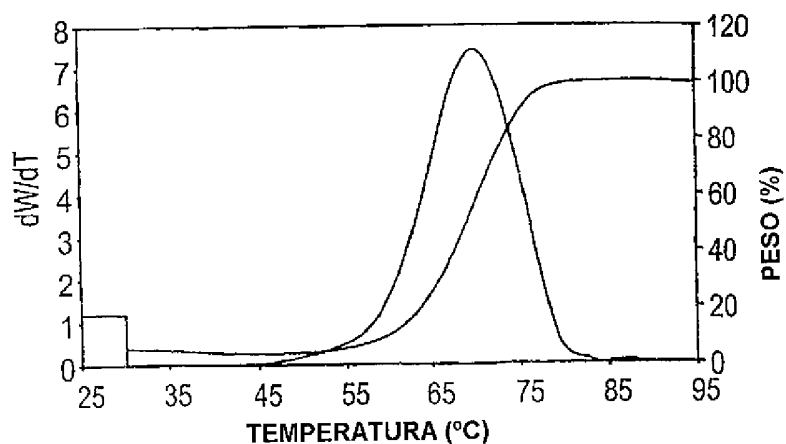
REF.: 04C25R08 20040216

Crystaf ID: 716-04

|               | Temp (C) | Area (%) |
|---------------|----------|----------|
| PICO 1        | 70.0     | 94.0     |
| PICO 2        | 0.0      | 0.0      |
| PICO 3        | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4        | 0.0      | 0.0      |
| SOI.ÚVEL < 30 |          | 5.9      |

**ESTATÍSTICAS**

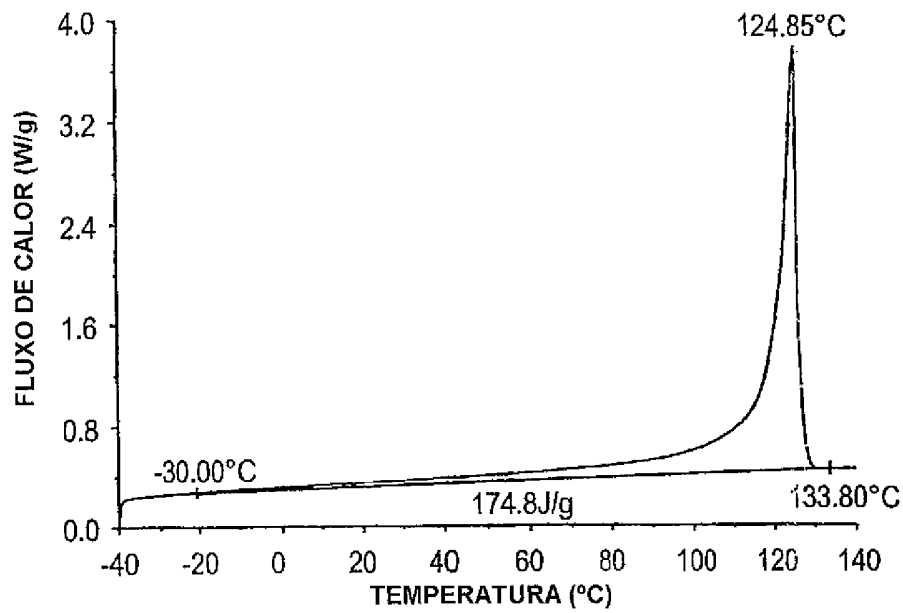
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 66.9 |
| Tw      | 68.2 |
| r       | 1.0  |
| R       | 1.8  |
| RMS T   | 7.1  |
| MEDIANO | 68.9 |
| SDBI    | 17.7 |



20/48

## FIG.21

DSC EXEMPLO 19



### RELATÓRIO

CRYSTAF

LIMS #: 74114.0

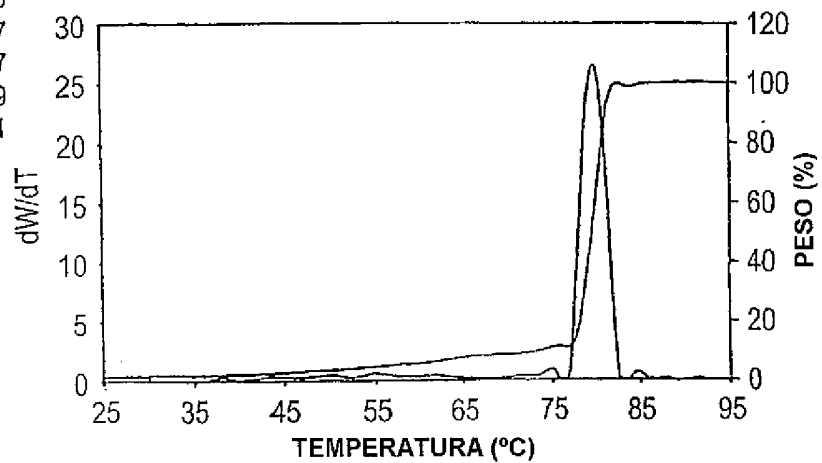
REF.: 04C25R09 20040216

Crystaf ID: 717-04

|         | Temp (C) | Area (%) |
|---------|----------|----------|
| PICO 1  | 55.0     | 2.0      |
| PICO 2  | 61.9     | 2.7      |
| PICO 3  | 74.8     | 1.7      |
| PICO 4  | 79.9     | 87.9     |
| SOLÚVEL | < 30     | 2.1      |

### ESTATÍSTICAS

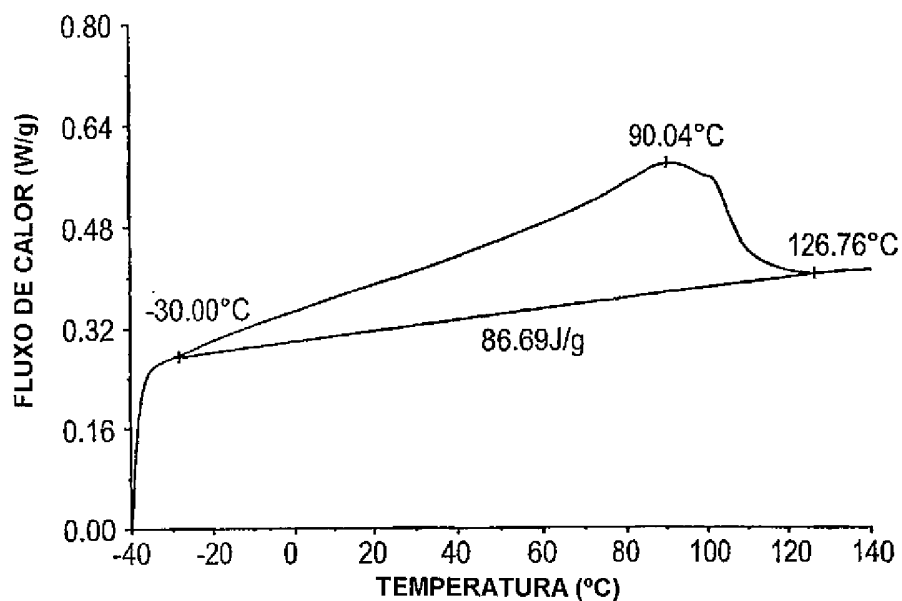
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 76.7 |
| Tw      | 77.8 |
| r       | 1.0  |
| R       | 1.5  |
| RMS T   | 7.3  |
| MEDIANO | 79.6 |
| SDBI    | 18.9 |



21/48

FIG.22

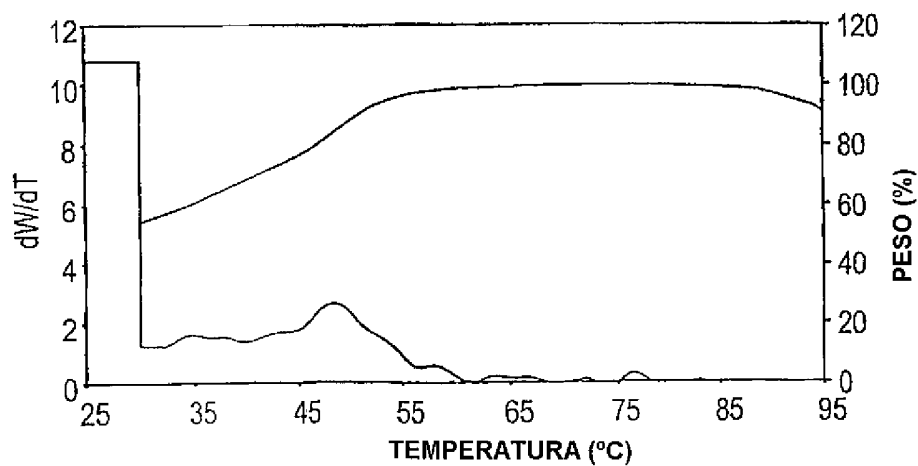
DSC COMPARATIVO A\*



RELATÓRIO  
CRYSTAF

LIMS #: 77388.0  
REF.: 102253-A6  
Crystaf ID: 38508.0

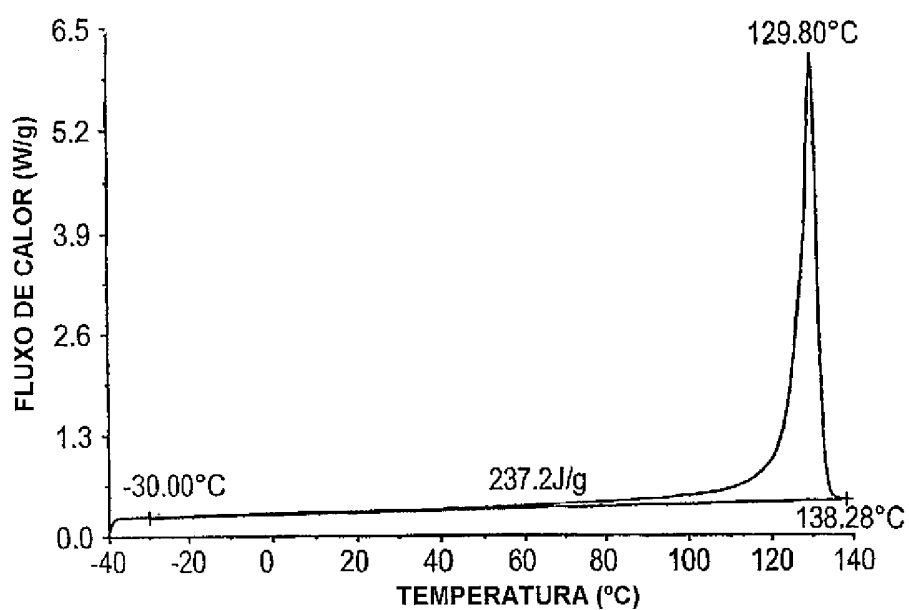
| Temp (C)     | Area (%) | ESTATÍSTICAS |      |
|--------------|----------|--------------|------|
| PICO 1       | 30.0     | Tn           | 35.9 |
| PICO 2       | 34.8     | Tw           | 36.4 |
| PICO 3       | 37.5     | r            | 1.0  |
| PICO 4       | 48.5     | R            | 1.4  |
| SOLÚVEL < 30 | 54.1     | RMS T        | 6.4  |
|              |          | MEDIANO      | 30.0 |
|              |          | SDBI         | 36.9 |





22/48

**FIG.23**  
DSC COMPARATIVO B\*



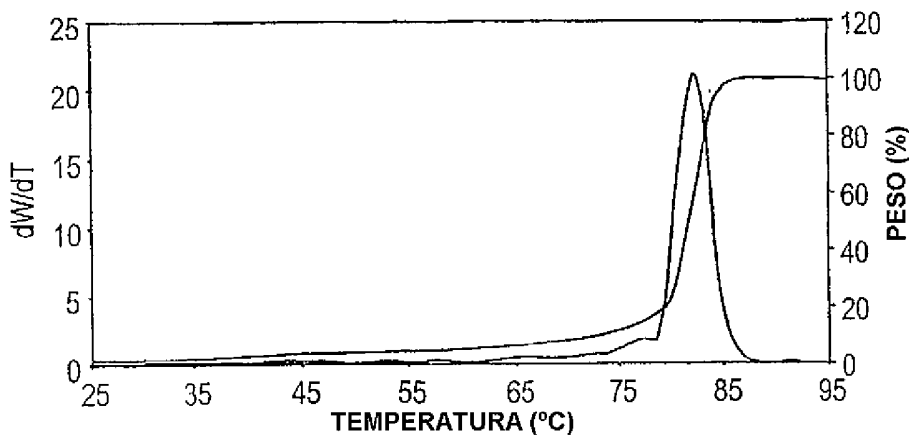
**RELATÓRIO**  
**CRYSTAF**

LIMS #: 77389.0  
REF.: 102286-A1  
Crystaf ID: 38538.0

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 77.6     | 8.7      |
| PICO 2       | 82.4     | 83.7     |
| PICO 3       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4       | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 1.6      |

**ESTATÍSTICAS**

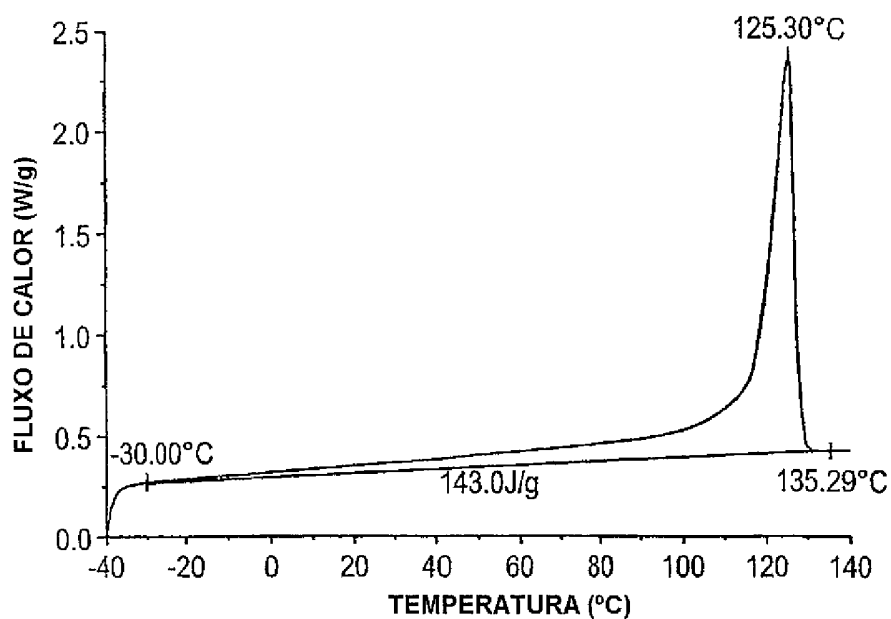
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 77.5 |
| Tw      | 79.4 |
| r       | 1.0  |
| R       | 2.5  |
| RMST    | 9.0  |
| MEDIANO | 81.8 |
| SDBI    | 18.5 |



23/48

**FIG.24**

DSC COMPARATIVO C\*



**RELATÓRIO**

CRYSTAF

LIMS #: 77390.0

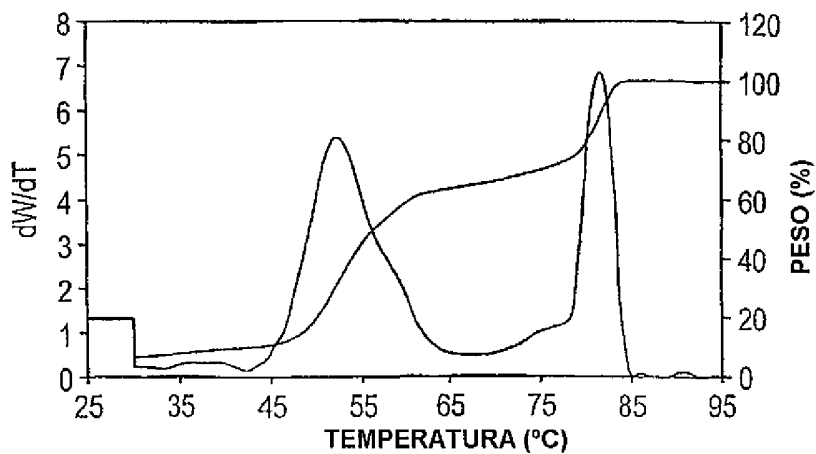
REF.: 102285-E1

Crystaf ID: 38569.0

|         | Temp (C) | Area (%) |
|---------|----------|----------|
| PICO 1  | 31.6     | 0.7      |
| PICO 2  | 38.7     | 2.3      |
| PICO 3  | 52.4     | 55.5     |
| PICO 4  | 81.8     | 34.7     |
| SOLÚVEL | < 30     | 6.6      |

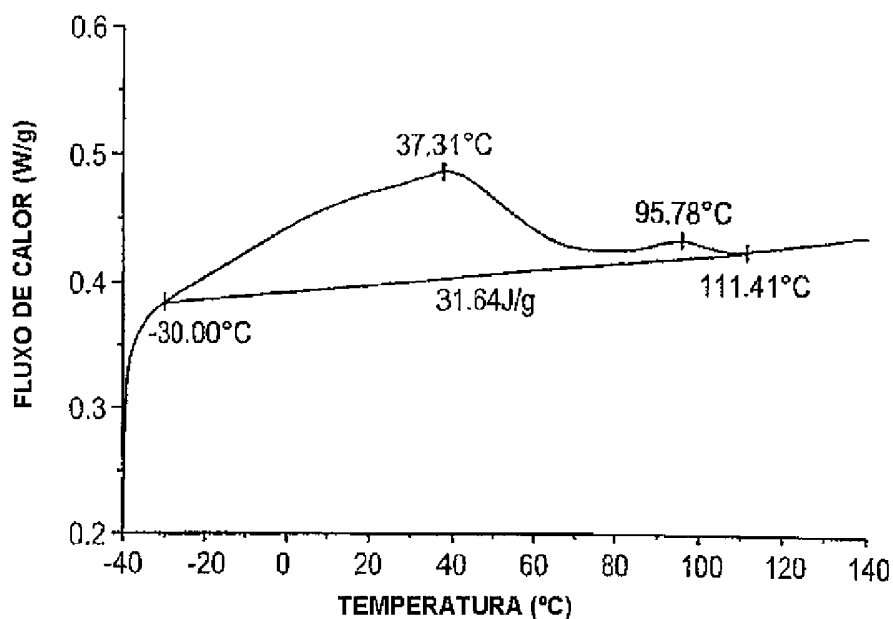
**ESTATÍSTICAS**

|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 58.0 |
| Tw      | 61.9 |
| r       | 1.1  |
| R       | 6.7  |
| RMST    | 14.9 |
| MEDIANO | 56.5 |
| SDBI    | 18.1 |



24/48

**FIG.25**  
DSC COMPARATIVO D\*



**RELATÓRIO**

CRYSTAF

LIMS #: 69534.0

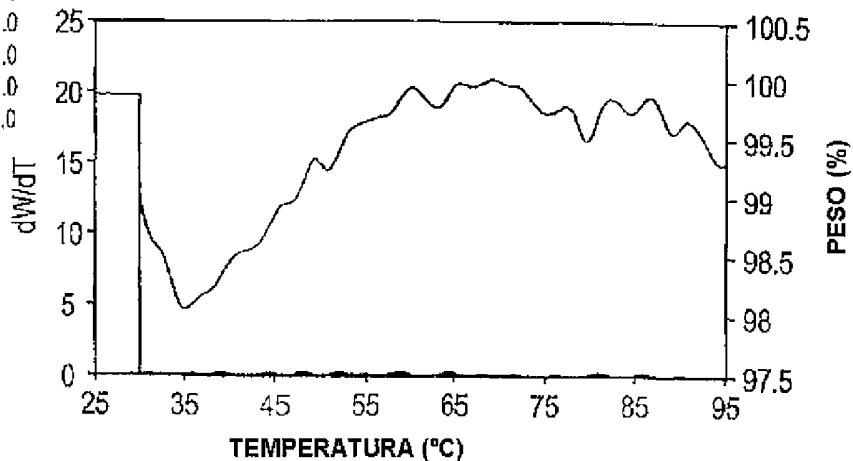
REF.: 200402166-28-2

Crystaf ID: 578-04

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 2       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 3       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4       | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 99.0     |

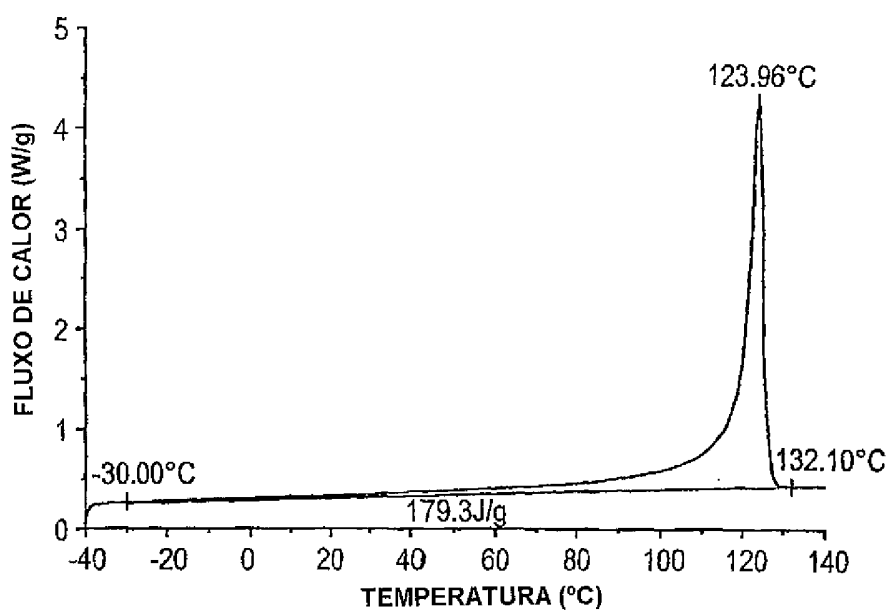
**ESTATÍSTICAS**

|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 30.3 |
| Tw      | 30.4 |
| r       | 1.0  |
| R       | 0.3  |
| RMS T   | 1.4  |
| MEDIANO | 30.0 |
| SDBI    | 26.7 |



25/48

**FIG.26**  
DSC COMPARATIVO E\*



**RELATÓRIO  
CRYSTAF**

LIMS #: 69535.0

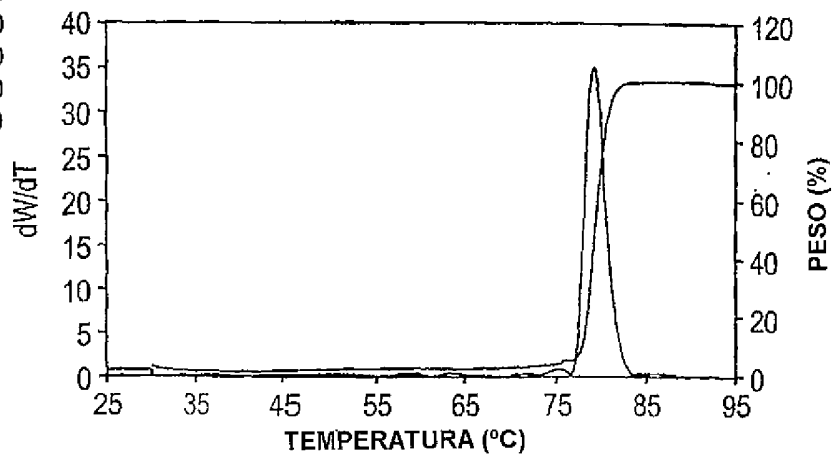
REF.: 200402166-28-3

Crystaf ID: 577-04

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 79.3     | 94.6     |
| PICO 2       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 3       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4       | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 3.0      |

**ESTATÍSTICAS**

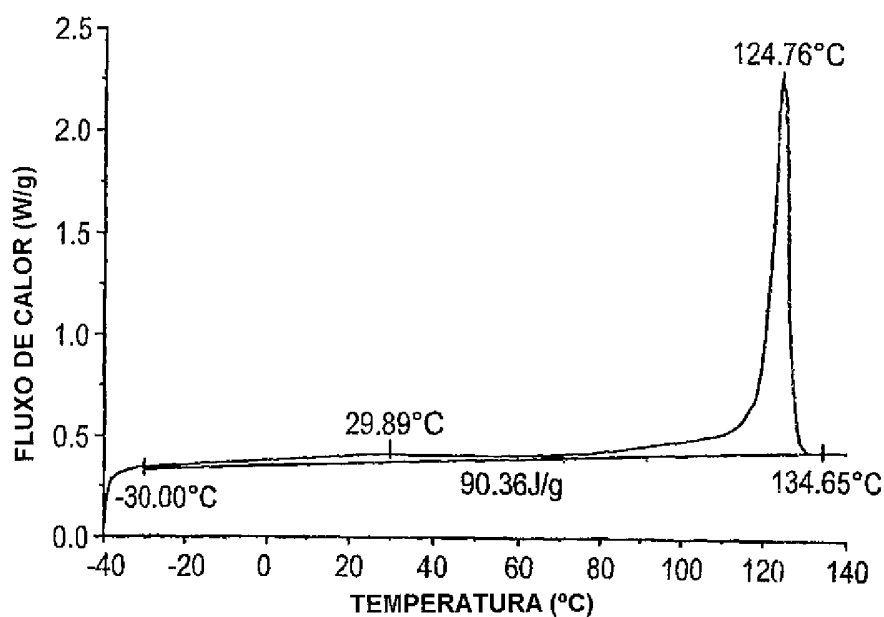
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 78.7 |
| Tw      | 79.0 |
| r       | 1.0  |
| R       | 0.4  |
| RMS T   | 3.4  |
| MEDIANO | 79.4 |
| SDBI    | 20.7 |



26/48

FIG.27

DSC COMPARATIVO F\*



RELATÓRIO

CRYSTAF

LIMS #: 70870.0

REF.: 04C22R14

Crystaf ID: 675-04

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 60.4     | 2.6      |
| PICO 2       | 65.3     | 2.7      |
| PICO 3       | 71.6     | 3.6      |
| PICO 4       | 77.6     | 19.5     |
| SOLÚVEL < 30 |          | 68.9     |

ESTATÍSTICAS

|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 41.0 |
| Tw      | 49.3 |
| r       | 1.2  |
| R       | 20.2 |
| RMS T   | 21.4 |
| MEDIANO | 30.0 |
| SDBI    | 24.2 |

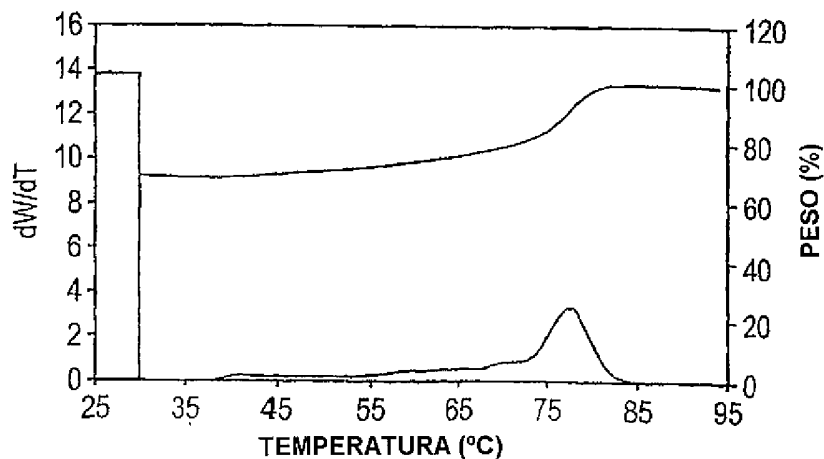
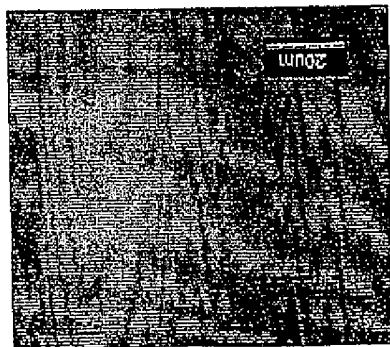
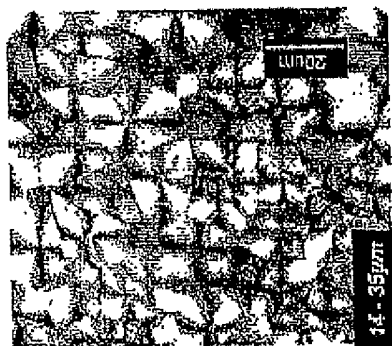


FIG.28

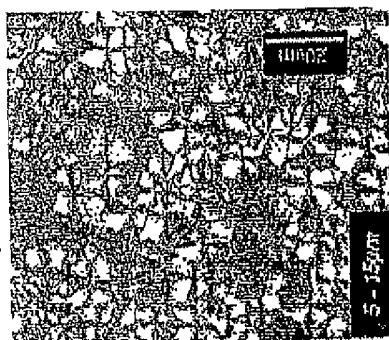
AFFINITY\* 0.875g/cc



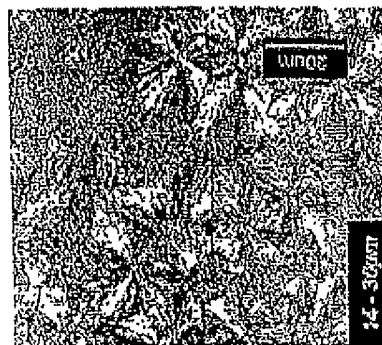
HDPE 0.94 g/cc



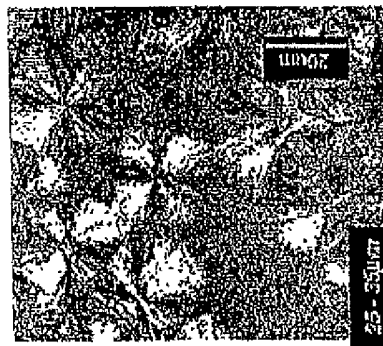
ALTO CSA



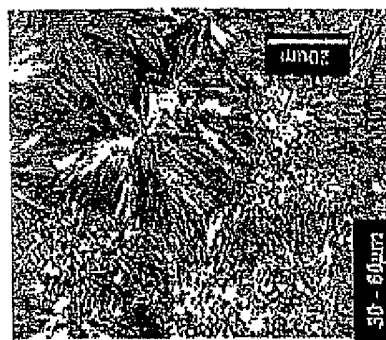
MÉDIO CSA



BAIXO CSA



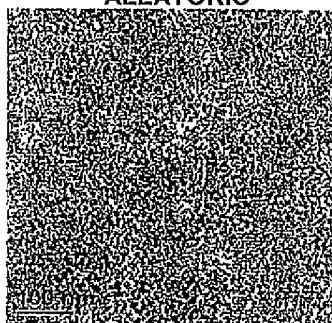
MISTURA INTRA REATOR



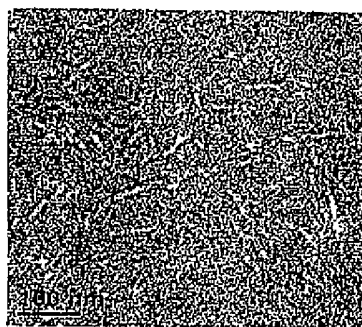
**FIG.29**

MICROSCÓPIO DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO

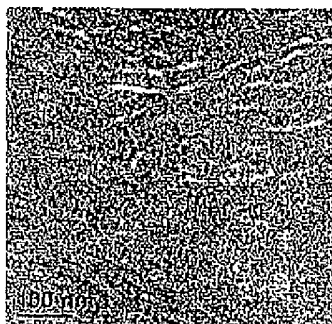
COPOLÍMERO DE E/O  
ALEATÓRIO



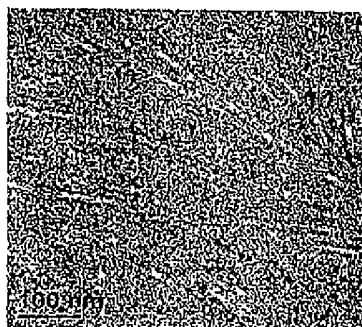
ALTO CSA



BAIXO CSA



MÉDIO CSA



29/48

COMPORTAMENTO CÍCLICO DE FIBRA A 300% DE DEFORMAÇÃO

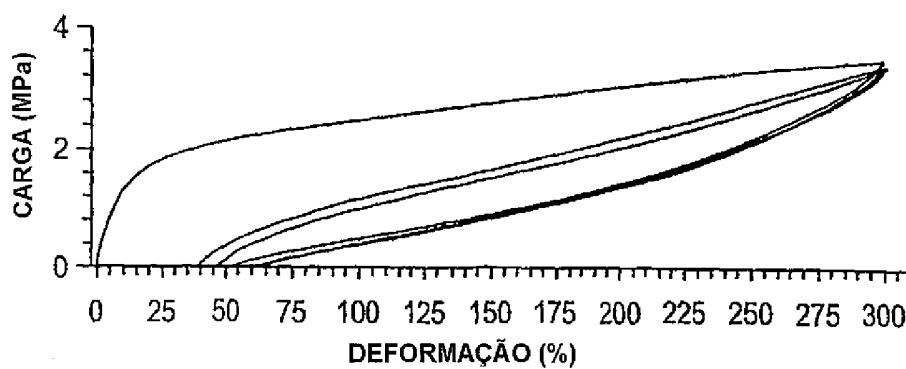
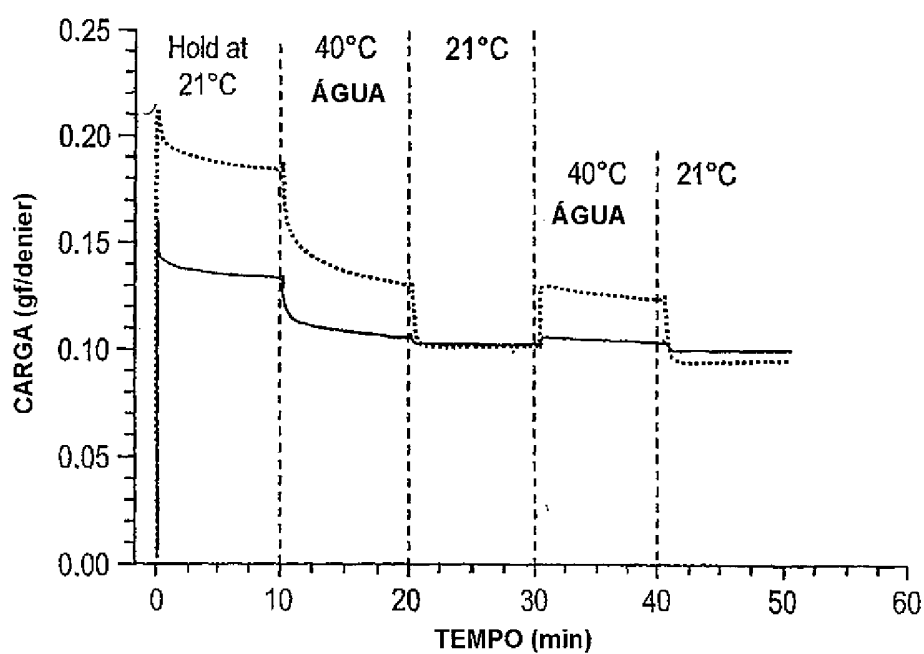


FIG.30



Ex. G\*  
Ex. 11

FIG.31



30/48

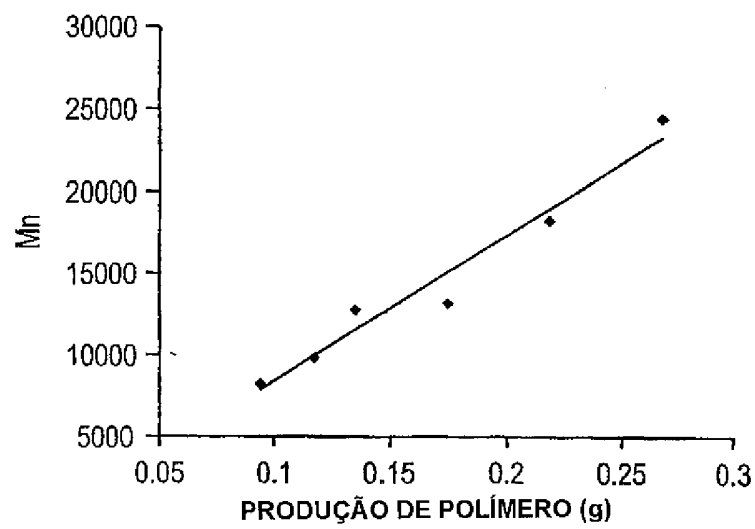


FIG.32

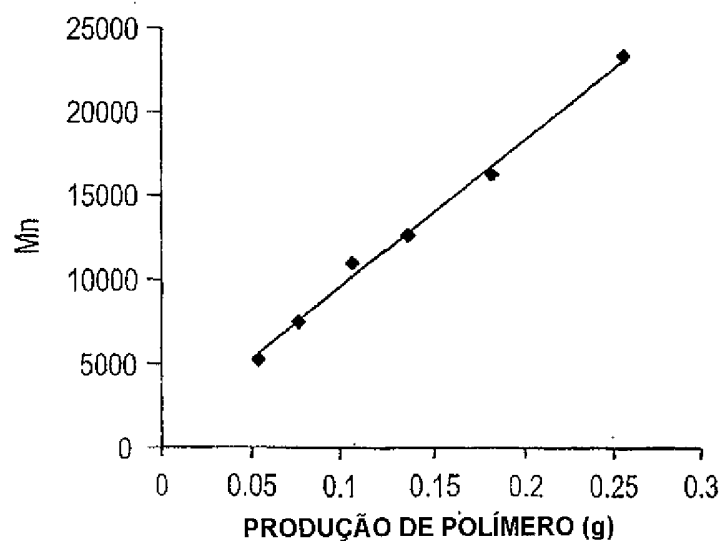


FIG.33

31/48

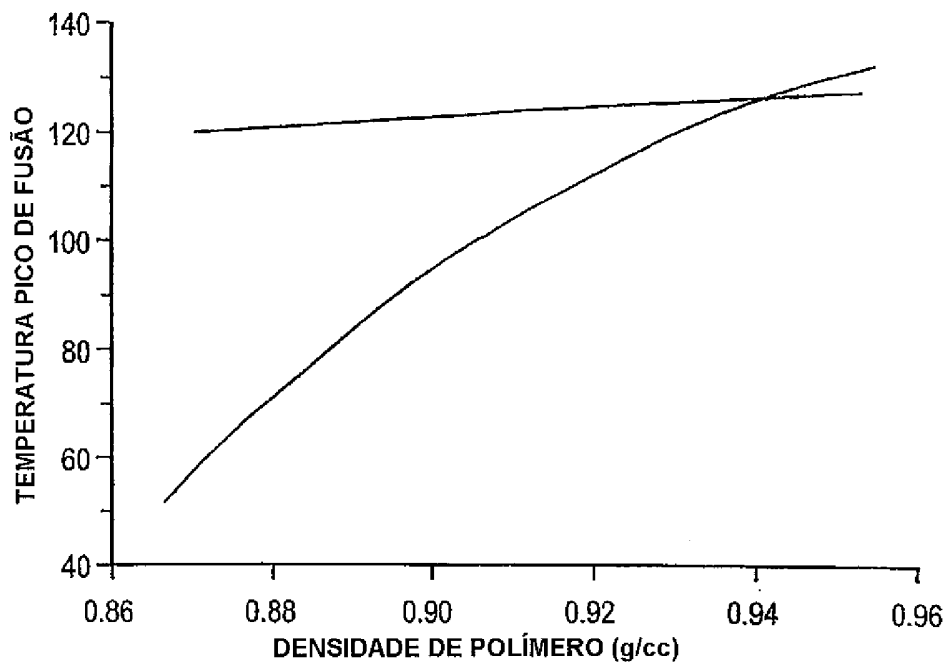


FIG.34

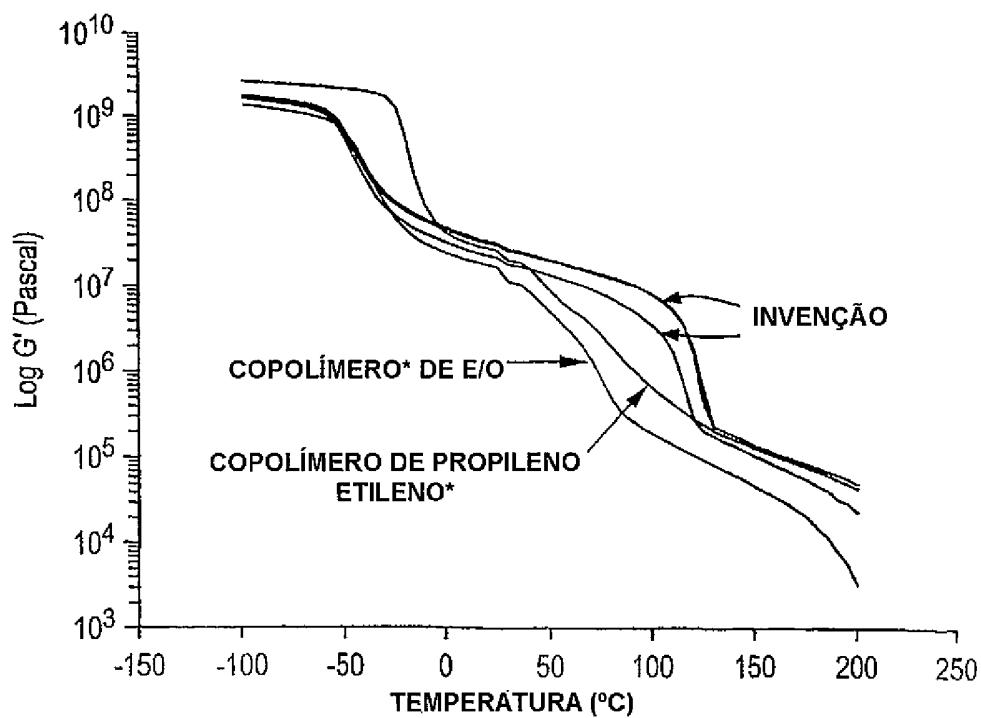
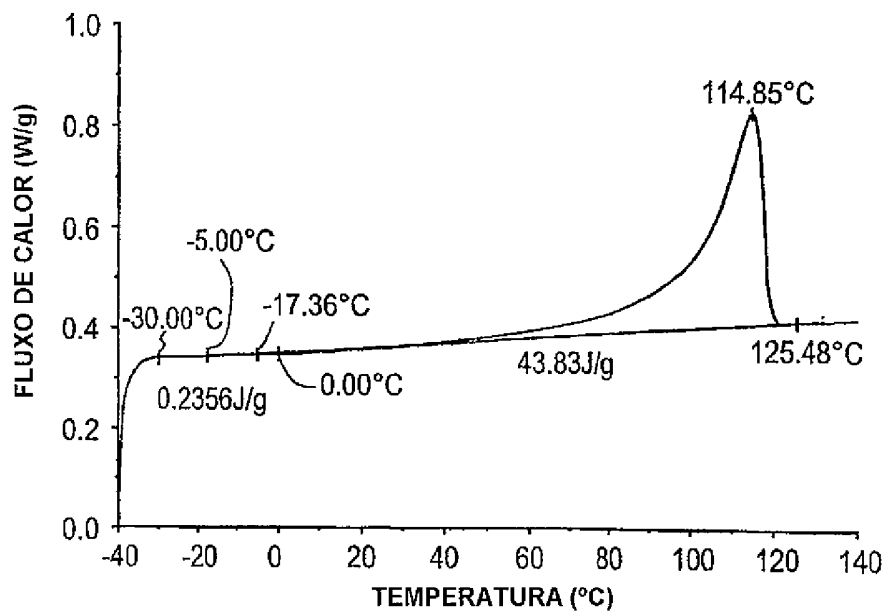


FIG.35

32/48

**FIG.36**  
DSC EXEMPLO 24



**RELATÓRIO**

**CRYSTAF**

LIMS #: 80053

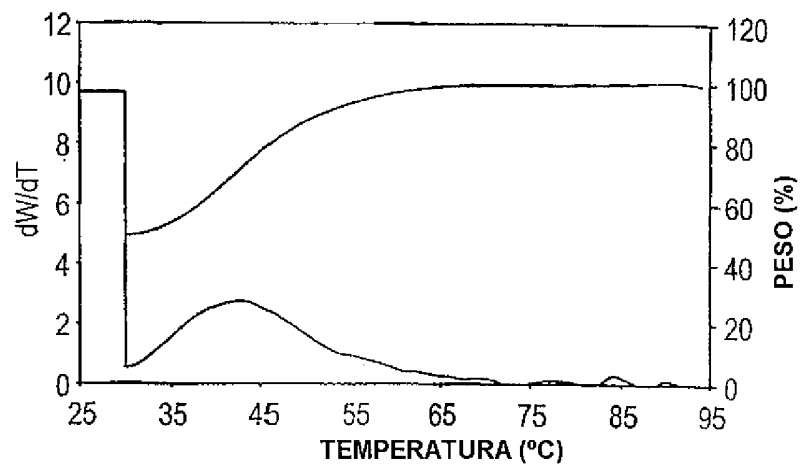
REF.: 200402602-46-9

Crystaf ID: 134-05

|         | Temp.(C) | Area (%) |
|---------|----------|----------|
| PICO 1  | 42.6     | 48.4     |
| PICO 2  | 0.0      | 0.0      |
| PICO 3  | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4  | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL | < 30     | 48.5     |

**ESTATÍSTICAS**

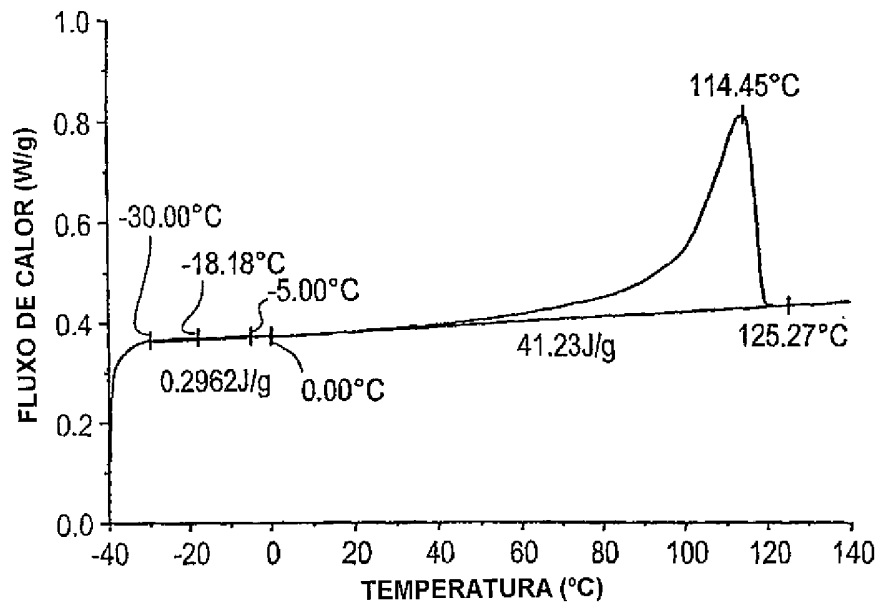
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 38.1 |
| Tw      | 40.2 |
| r       | 1.1  |
| R       | 5.7  |
| RMS T   | 9.9  |
| MEDIANO | 32.3 |
| SDBI    | 20.3 |



33/48

**FIG.37**

DSC EXEMPLO 25



**RELATÓRIO**

CRYSTAF

LIMS #: 80148-1

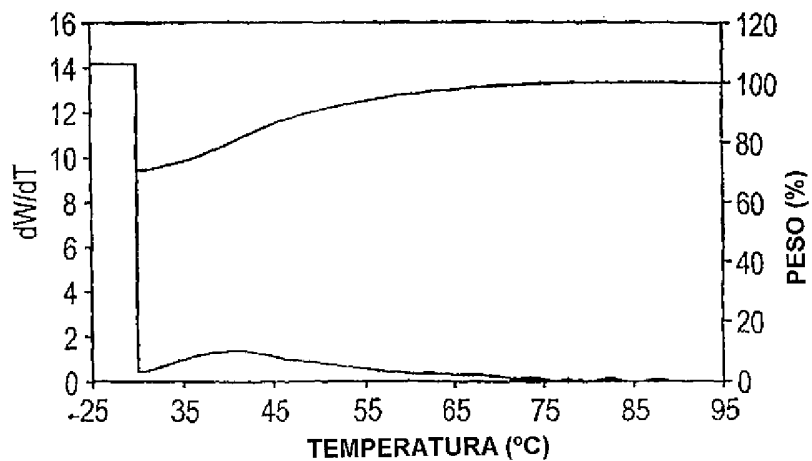
REF.: 200402602-47-1

Crystaf ID: 79-05

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 41.0     | 24.2     |
| PICO 2       | 57.2     | 3.3      |
| PICO 3       | 67.1     | 1.3      |
| PICO 4       | 73.0     | 0.3      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 70.8     |

**ESTATÍSTICAS**

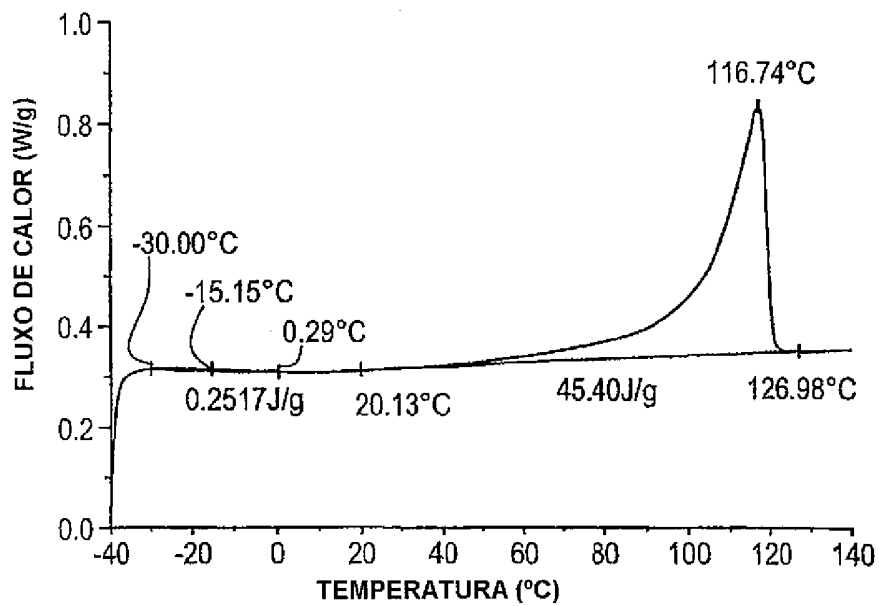
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 35.1 |
| Tw      | 37.4 |
| r       | 1.1  |
| R       | 6.4  |
| RMS T   | 10.5 |
| MEDIANO | 30.0 |
| SDBI    | 19.5 |



34/48

**FIG.38**

DSC EXEMPLO 26



**RELATÓRIO**

CRYSTAF

LIMS #: 80541

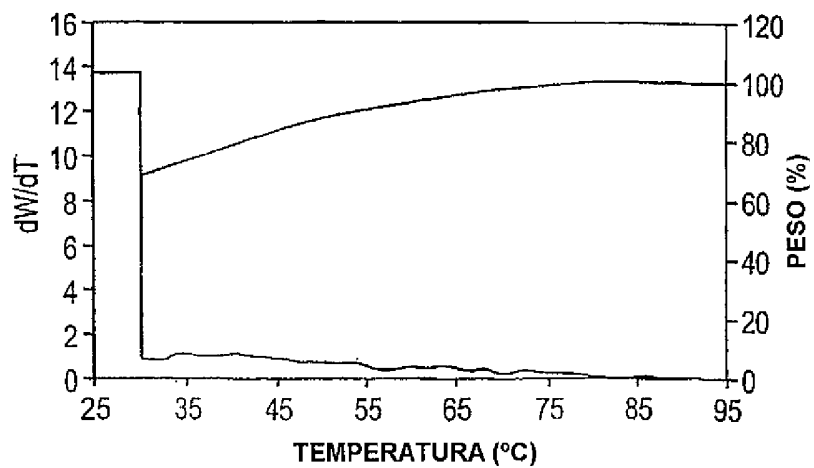
REF.: 200402602-47-3

Crystaf ID: 84-05

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 34.8     | 5.1      |
| PICO 2       | 40.2     | 6.1      |
| PICO 3       | 43.8     | 7.4      |
| PICO 4       | 53.4     | 2.7      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 68.6     |

**ESTATÍSTICAS**

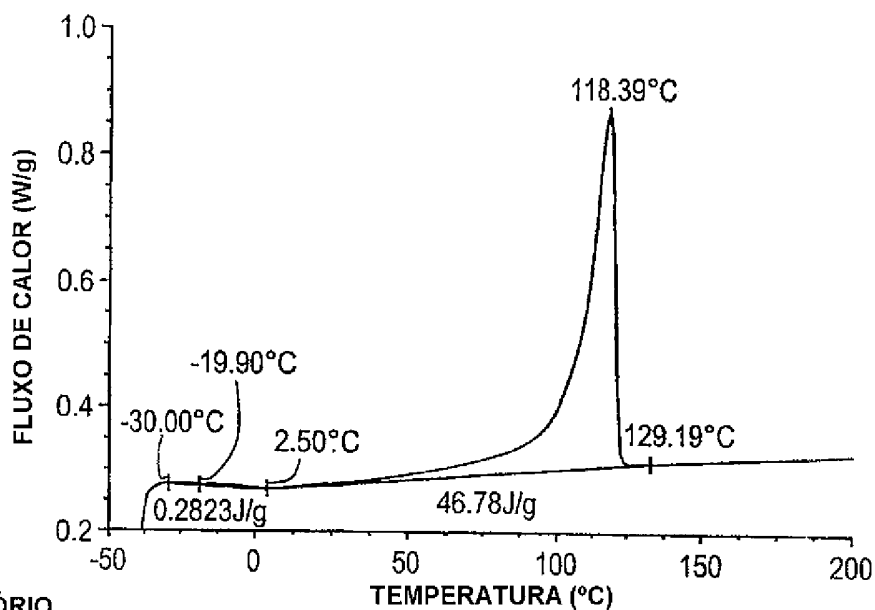
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 35.8 |
| Tw      | 38.9 |
| r       | 1.1  |
| R       | 8.5  |
| RMS T   | 12.8 |
| MEDIANO | 30.8 |
| SDBI    | 21.9 |



35/48

**FIG.39**

DSC EXEMPLO 27



**RELATÓRIO**

CRYSTAF

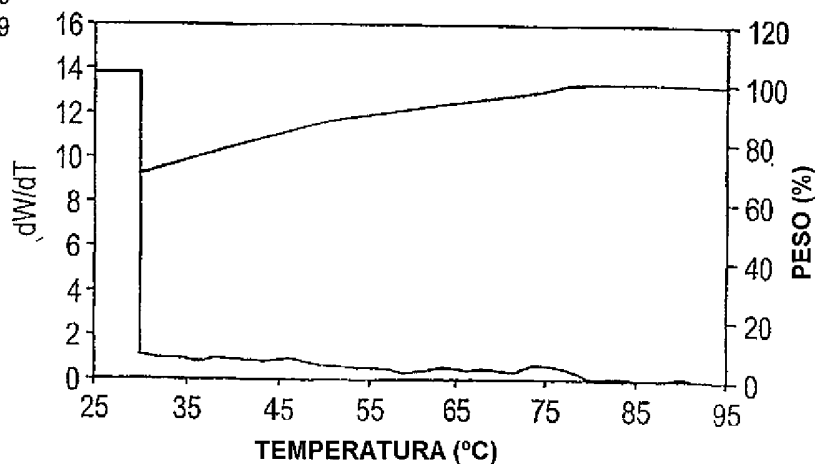
LIMS #: 80542

REF.: 200402602-47-4

Crystaf ID: 85-05

|         | Temp (C) | Area (%) |
|---------|----------|----------|
| PICO 1  | 33.5     | 3.0      |
| PICO 2  | 38.6     | 6.1      |
| PICO 3  | 45.9     | 7.6      |
| PICO 4  | 74.4     | 3.9      |
| SOLÚVEL | < 30     | 68.9     |

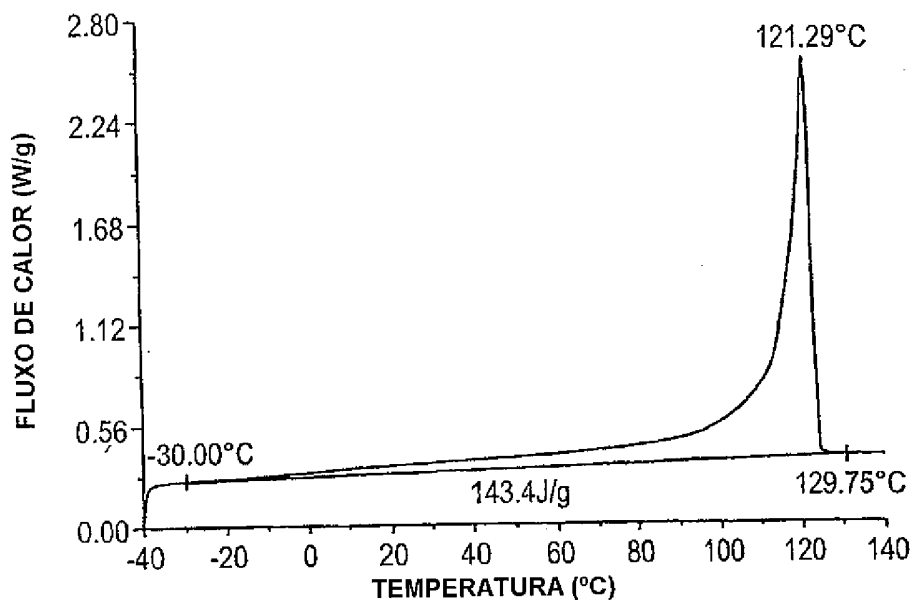
| ESTATÍSTICAS |      |
|--------------|------|
| Tn           | 36.0 |
| Tw           | 39.5 |
| r            | 1.1  |
| R            | 9.7  |
| RMS T        | 13.9 |
| MEDIANO      | 30.0 |
| SDBI         | 22.9 |



36/48

# FIG.40

DSC EXEMPLO 28



## RELATÓRIO

CRYSTAF

LIMS #: 81959

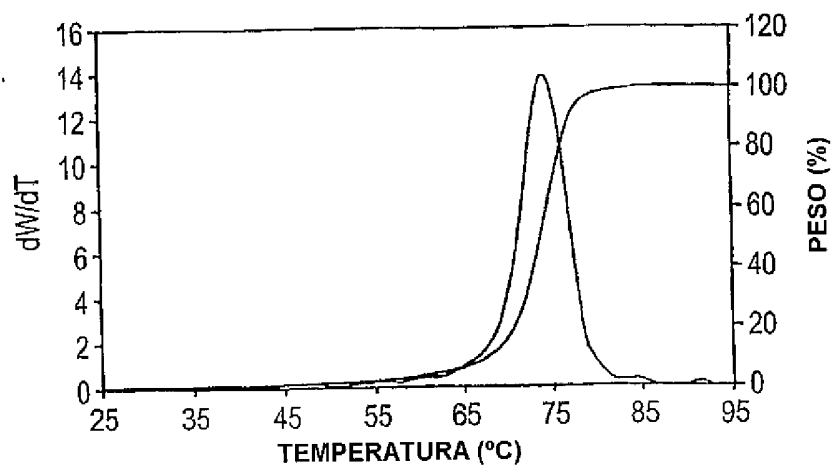
REF.: 200402602-50-6

Crystaf ID: 140-05

|         | Temp (C) | Area (%) |
|---------|----------|----------|
| PICO 1  | 74.4     | 96.6     |
| PICO 2  | 0.0      | 0.0      |
| PICO 3  | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4  | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL | < 30     | 0.4      |

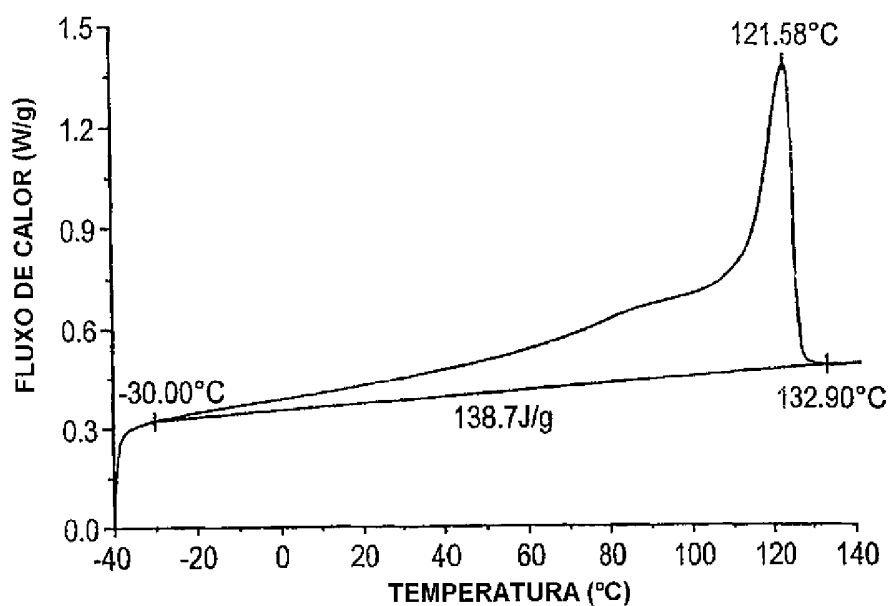
## ESTATÍSTICAS

|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 72.0 |
| Tw      | 72.7 |
| r       | 1.0  |
| R       | 1.0  |
| RMS T   | 5.8  |
| MEDIANO | 73.8 |
| SDBI    | 13.1 |



37/48

**FIG.41**  
DSC EXEMPLO 29

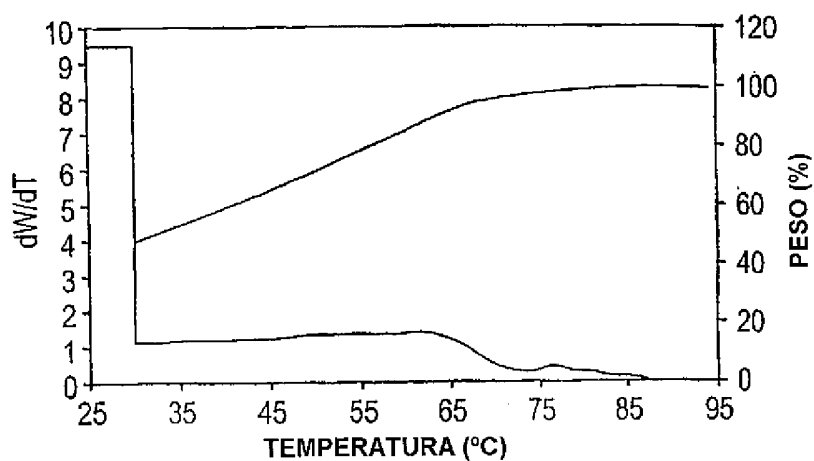


**RELATÓRIO**  
CRYSTAF  
LIMS #: 78640  
REF. Lib: 103875 B6  
Crystaf ID: 143-05

|         | Temp (C) | Area (%) |
|---------|----------|----------|
| PICO 1  | 35.6     | 11.4     |
| PICO 2  | 50.5     | 20.0     |
| PICO 3  | 61.0     | 17.8     |
| PICO 4  | 76.6     | 2.0      |
| SOLÚVEL | < 30     | 47.4     |

**ESTATÍSTICAS**

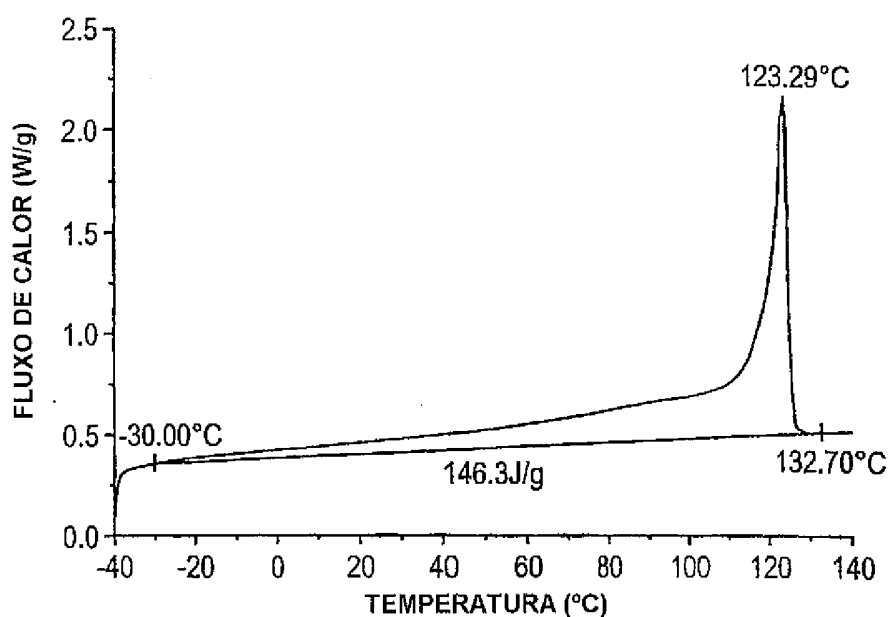
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 40.7 |
| Tw      | 45.0 |
| r       | 1.1  |
| R       | 10.5 |
| RMS T   | 14.6 |
| MEDIANO | 32.3 |
| SDBI    | 20.8 |





38/48

**FIG.42**  
DSC EXEMPLO 30



**RELATÓRIO**

CRYSTAF

LIMS #: 78644

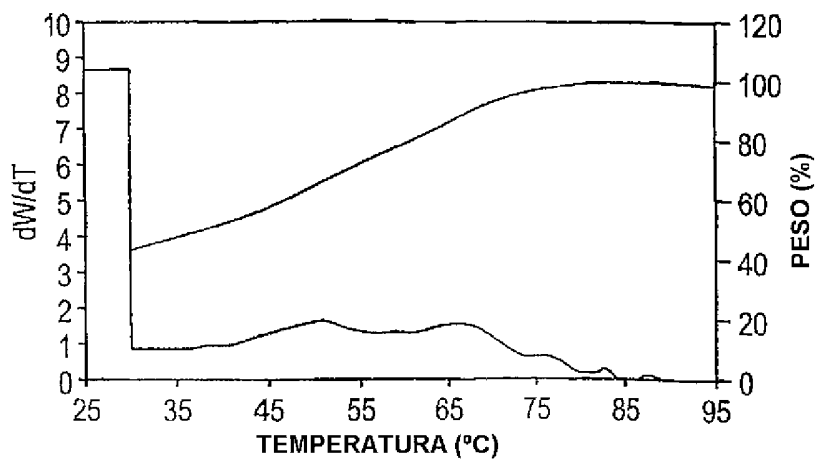
REF. Lib: 103975 C6

Crystaf ID: 145-05

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 34.4     | 2.8      |
| PICO 2       | 50.6     | 25.4     |
| PICO 3       | 59.2     | 6.2      |
| PICO 4       | 66.1     | 16.6     |
| SOLÚVEL < 30 |          | 43.3     |

**ESTATÍSTICAS**

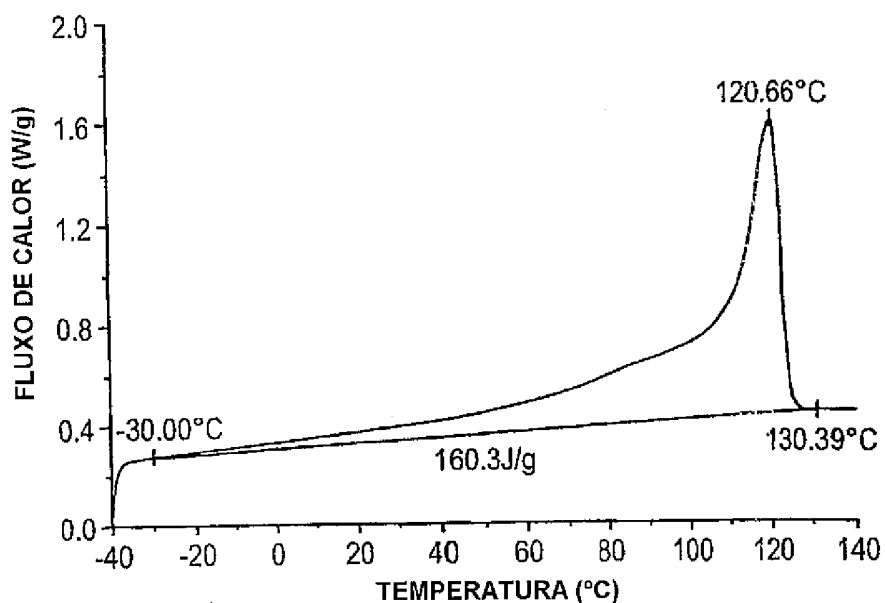
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 42.8 |
| Tw      | 47.6 |
| r       | 1.1  |
| R       | 11.2 |
| RMS T   | 15.2 |
| MEDIANO | 37.9 |
| SDBI    | 22.0 |



39/48

# FIG.43

DSC EXEMPLO 31



## RELATÓRIO

CRYSTAF

LIMS #: 78648

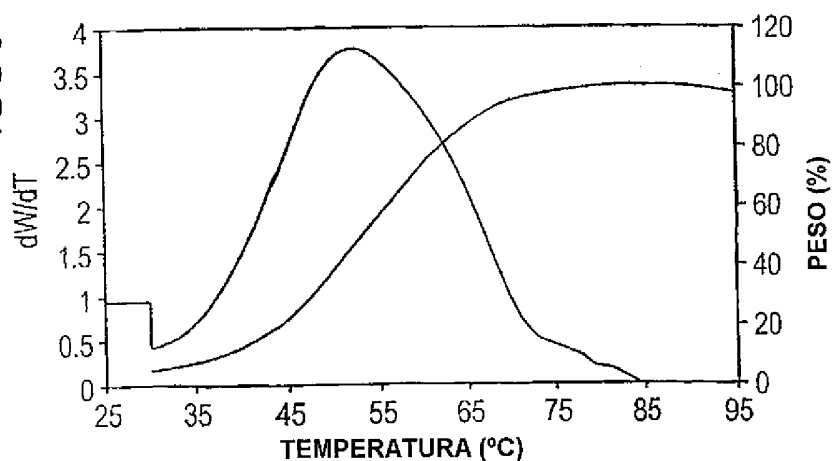
REF. Lib: 103975

Crystaf ID: 147-05

|         | Temp (C) | Area (%) |
|---------|----------|----------|
| PICO 1  | 52.3     | 95.1     |
| PICO 2  | 0.0      | 0.0      |
| PICO 3  | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4  | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL | < 30     | 4.7      |

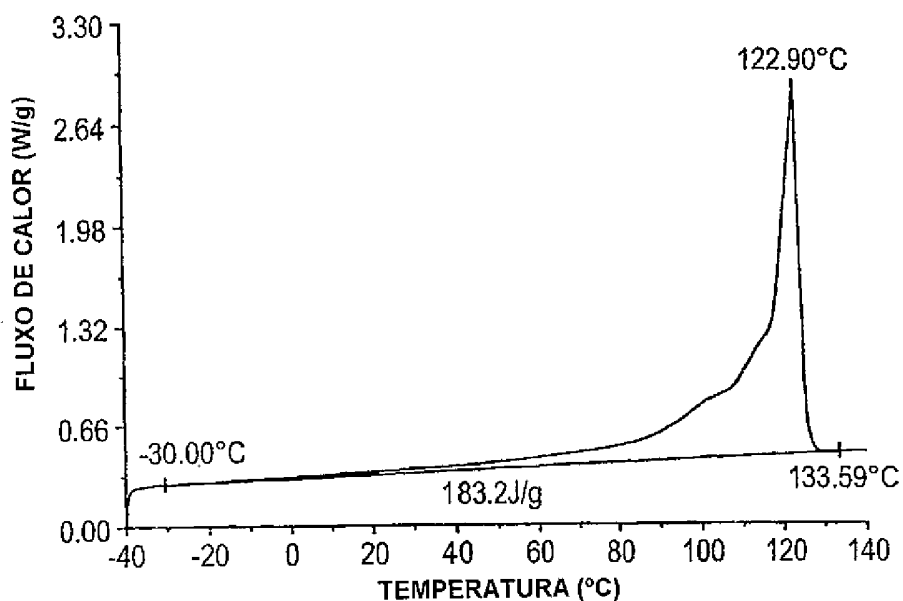
## ESTATÍSTICAS

|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 50.9 |
| Tw      | 53.0 |
| r       | 1.0  |
| R       | 4.1  |
| RMS T   | 9.8  |
| MEDIANO | 53.2 |
| SDBI    | 18.8 |



40/48

**FIG.44**  
DSC EXEMPLO 32



**RELATÓRIO  
CRYSTAF**

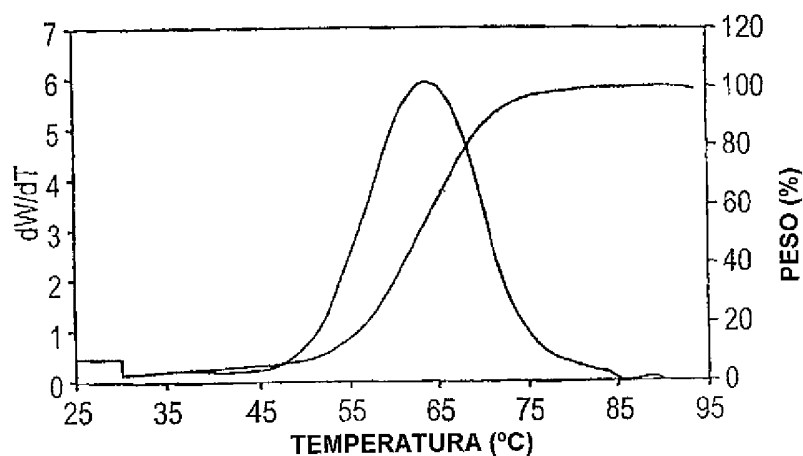
LIMS #: 78651

REF. Lib 103975 E6

Crystaf ID: 148-05

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 37.7     | 2.2      |
| PICO 2       | 64.1     | 95.2     |
| PICO 3       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4       | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 2.3      |

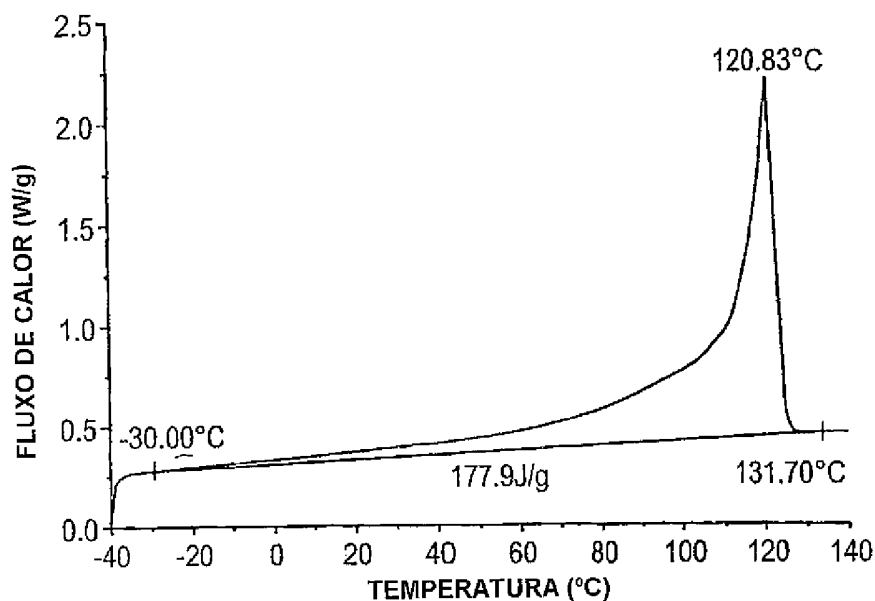
| ESTATÍSTICAS |      |
|--------------|------|
| Tn           | 60.8 |
| Tw           | 62.3 |
| r            | 1.0  |
| R            | 2.5  |
| RMS T        | 8.4  |
| MEDIANO      | 63.2 |
| SDBI         | 14.6 |



41/48

# FIG.45

DSC EXEMPLO 33



## RELATÓRIO

CRYSTAF

LIMS #: 78659

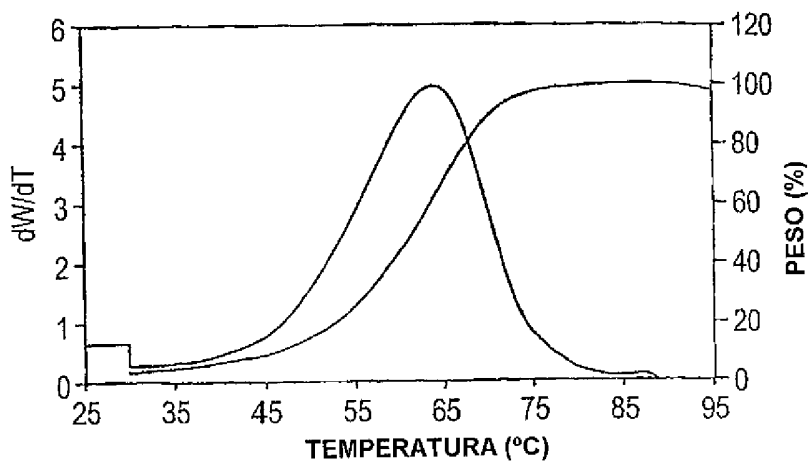
REF. Lib 103975 G6

Crystaf ID: 152-05

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 64.1     | 95.7     |
| PICO 2       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 3       | 0.0      | 0.0      |
| PICO 4       | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 3.2      |

## ESTATÍSTICAS

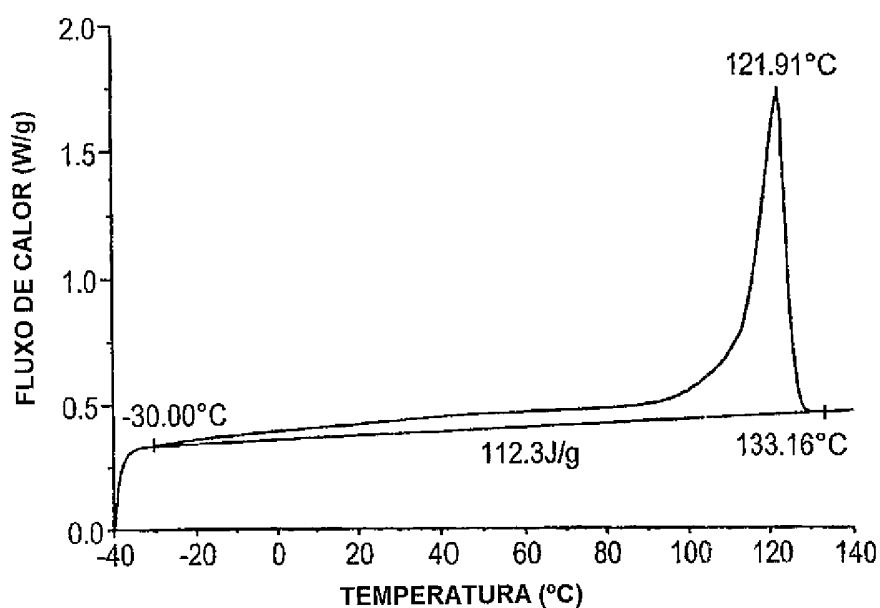
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 57.9 |
| Tw      | 59.9 |
| r       | 1.0  |
| R       | 3.4  |
| RMS T   | 9.4  |
| MEDIANO | 61.5 |
| SDBI    | 16.9 |



42/48

# FIG.46

DSC COMPARATIVO M\*



## RELATÓRIO

CRYSTAF

LIMS #: 78637

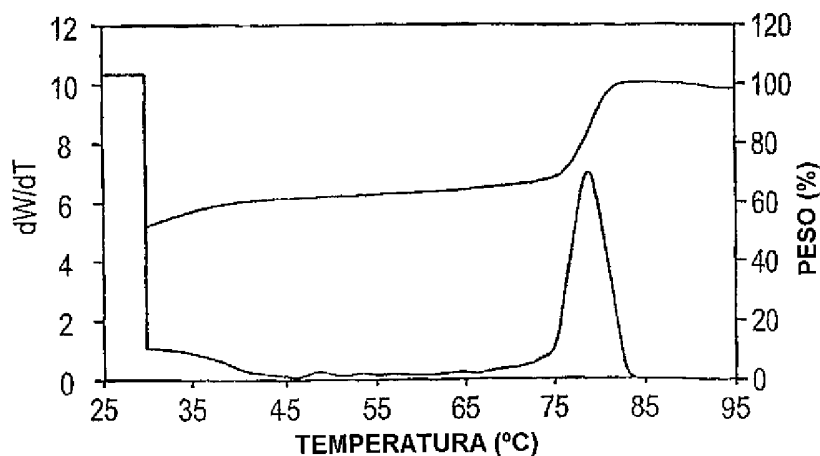
REF.: Lib 103875 B1

Crystaf ID: 142-05

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 30.0     | 9.5      |
| PICO 2       | 48.5     | 0.9      |
| PICO 3       | 53.9     | 0.6      |
| PICO 4       | 78.9     | 36.1     |
| SOLÚVEL < 30 |          | 51.8     |

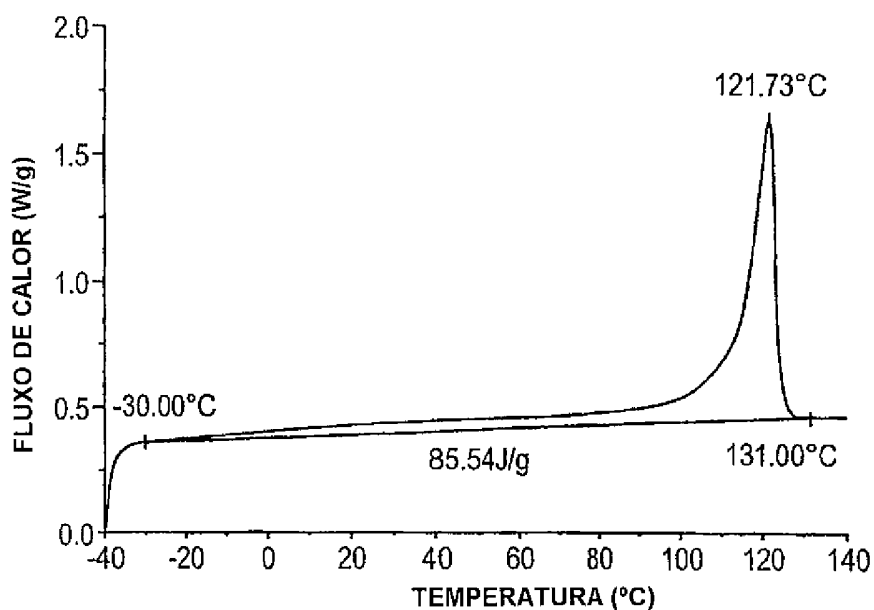
## ESTATÍSTICAS

|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 44.7 |
| Tw      | 54.5 |
| r       | 1.2  |
| R       | 21.9 |
| RMS T   | 22.9 |
| MEDIANO | 30.0 |
| SDBI    | 25.2 |



43/48

**FIG.47**  
DSC COMPARATIVO N\*



**RELATÓRIO**

CRYSTAF

LIMS #: 78641

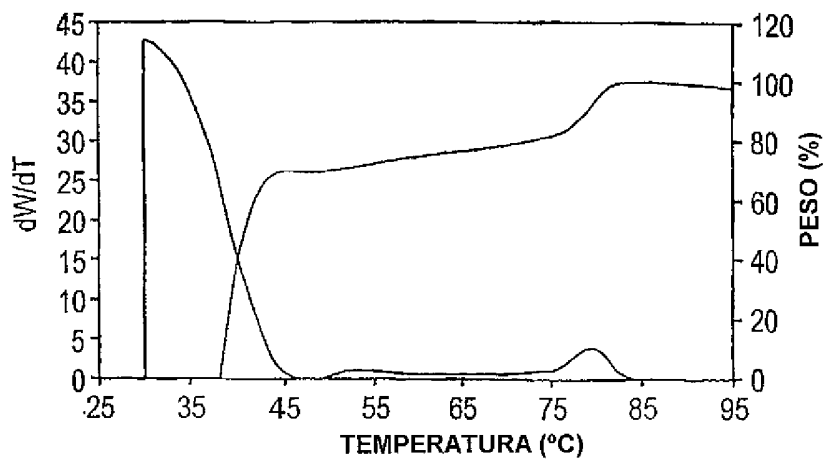
REF.: Lib 103875 C1

Crystaf ID: 144-05

|              | Temp (C) | Area (%) |
|--------------|----------|----------|
| PICO 1       | 30.0     | 69.7     |
| PICO 2       | 53.2     | 5.9      |
| PICO 3       | 79.7     | 24.4     |
| PICO 4       | 0.0      | 0.0      |
| SOLÚVEL < 30 |          | 0.0      |

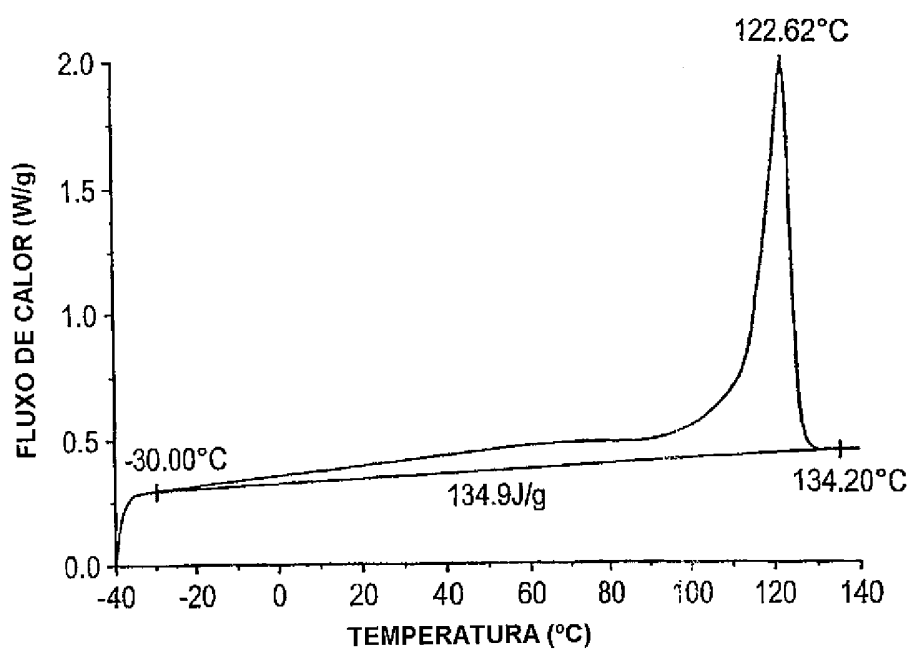
**ESTATÍSTICAS**

|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 41.0 |
| Tw      | 42.4 |
| r       | 1.0  |
| R       | 3.4  |
| RMS T   | 11.0 |
| MEDIANO | 41.0 |
| SDBI    | 22.4 |



44/48

**FIG.48**  
DSC COMPARATIVO O\*



**RELATÓRIO**  
**CRYSTAF**

LIMS #: 78645

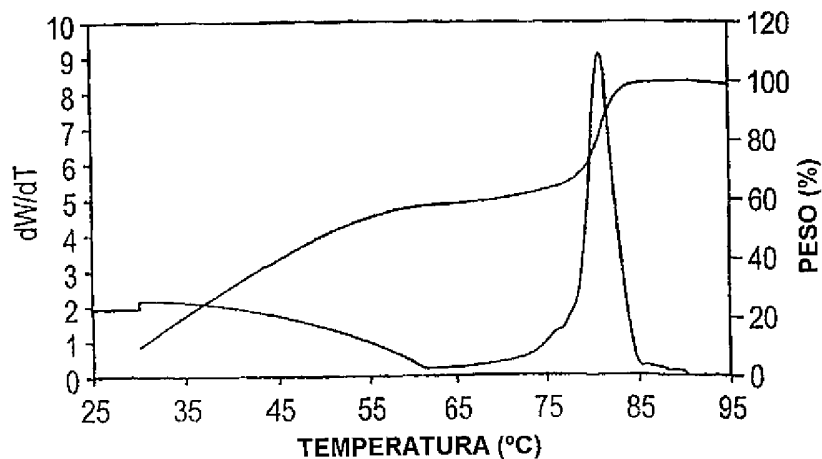
REF.: 103975 D1

Crystaf ID: 146-05

|         | Temp (C) | Area (%) |
|---------|----------|----------|
| PICO 1  | 30.0     | 48.1     |
| PICO 2  | 65.5     | 1.0      |
| PICO 3  | 81.1     | 40.4     |
| PICO 4  | 85.9     | 0.7      |
| SOLÚVEL | < 30     | 9.7      |

**ESTATÍSTICAS**

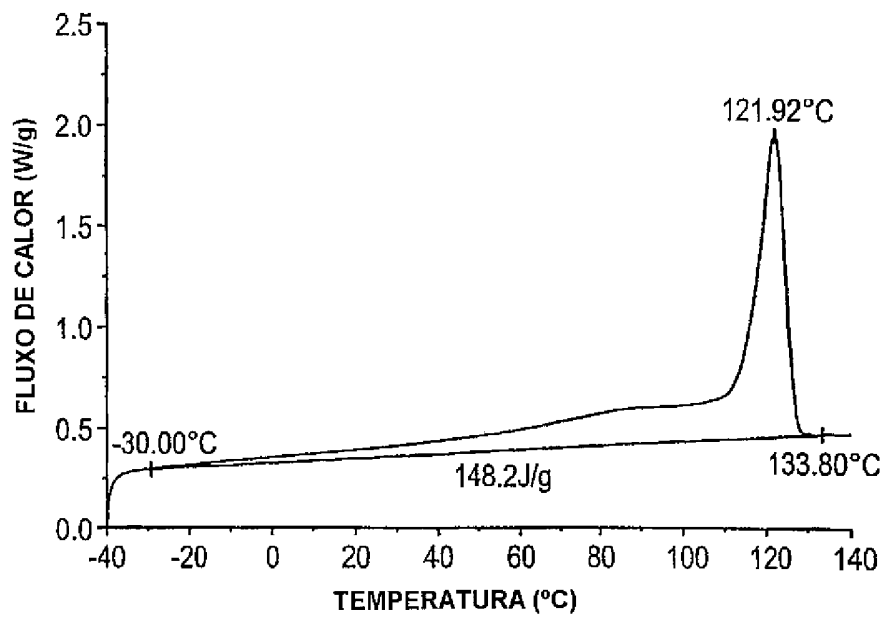
|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 50.8 |
| Tw      | 58.1 |
| r       | 1.1  |
| R       | 14.3 |
| RMS T   | 20.1 |
| MEDIANO | 51.7 |
| SDBI    | 22.3 |



45/48

## FIG.49

DSC COMPARATIVO P\*



### RELATÓRIO

CRYSTAF

LIMS #: 78657

REF.: 103975 G4

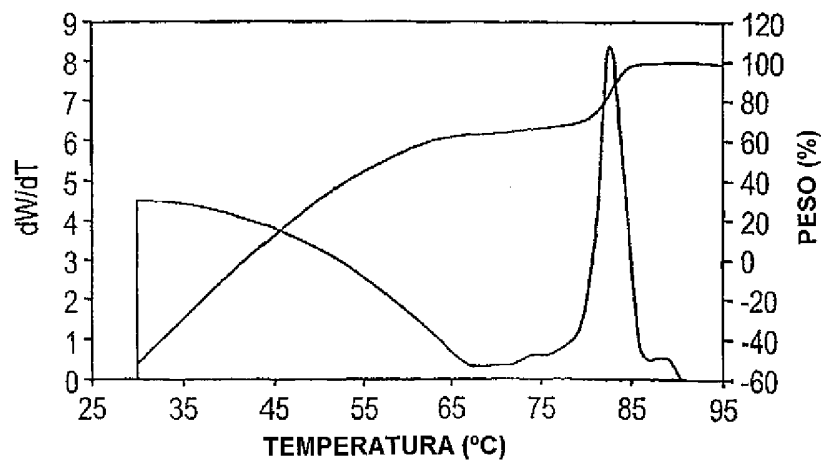
Crystaf ID: 151-05

Temp (C) Area (%)

PICO 1  
PICO 2  
PICO 3  
PICO 4 82.8 33.3  
SOLÚVEL < 30

### ESTATÍSTICAS

|         |      |
|---------|------|
| Tn      | 54.8 |
| Tw      | 58.1 |
| r       | 1.1  |
| R       | 6.0  |
| RMS T   | 15.8 |
| MEDIANO | 57.3 |
| SDBI    | 24.6 |





RELAÇÃO DE DELTA DSC-CRYSTAF COM ENTALPIA DE FUNDIDO POR DSC

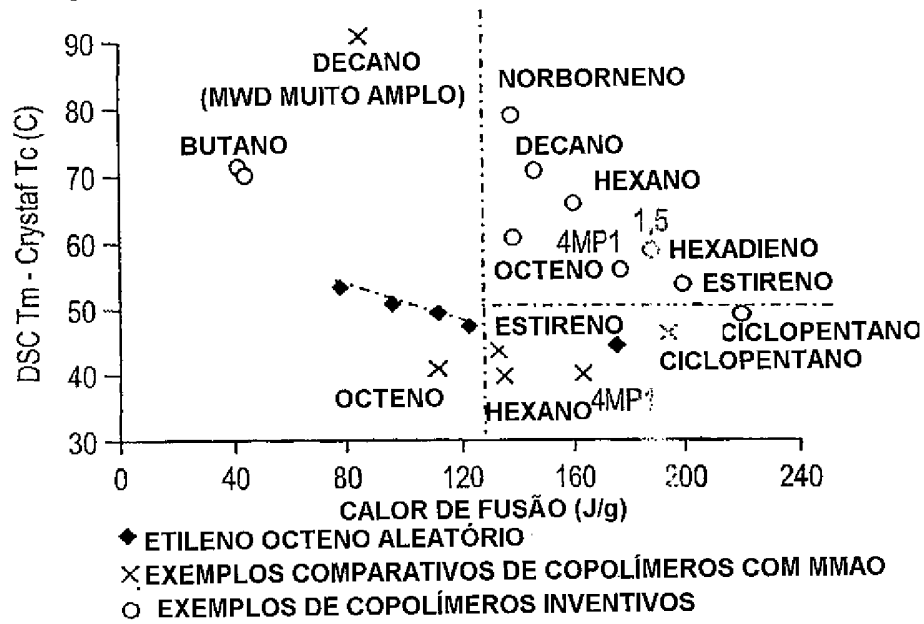


FIG.50

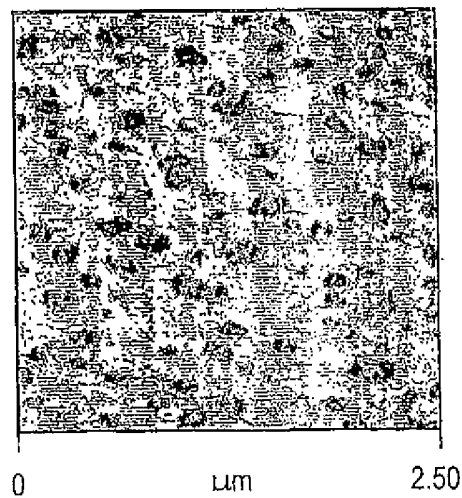
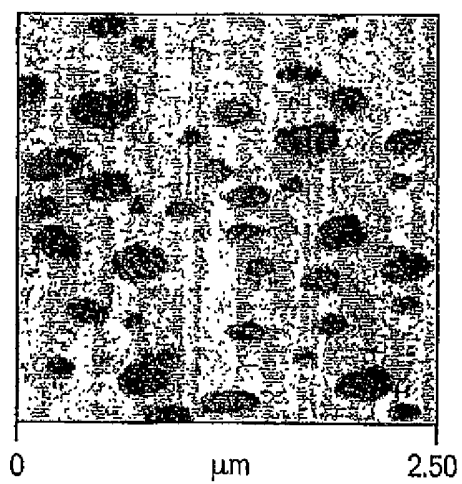
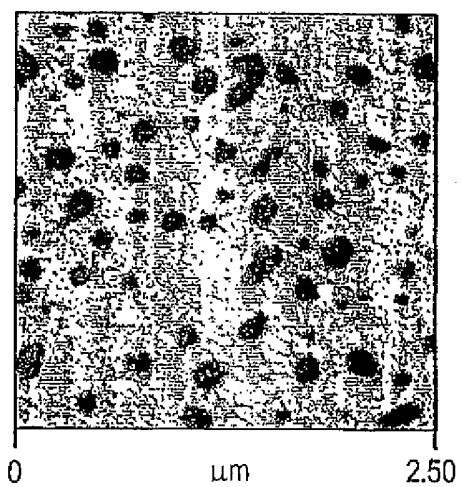


FIG.51

47/48



**FIG.52**



**FIG.53**

48/48

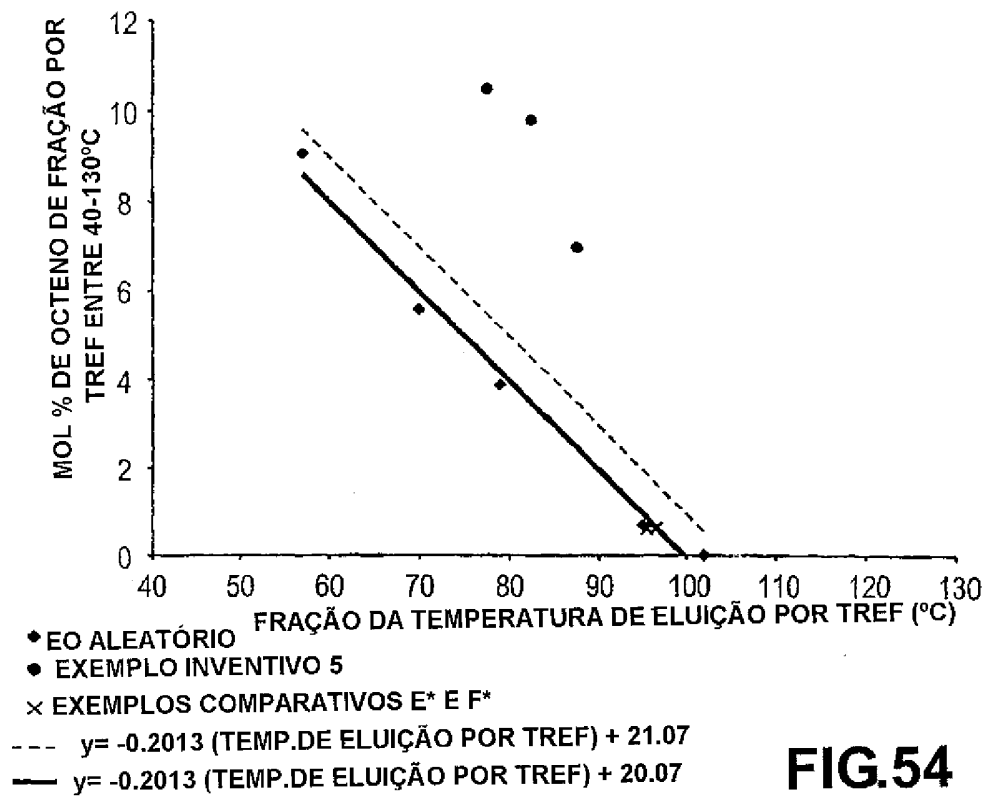


FIG.54

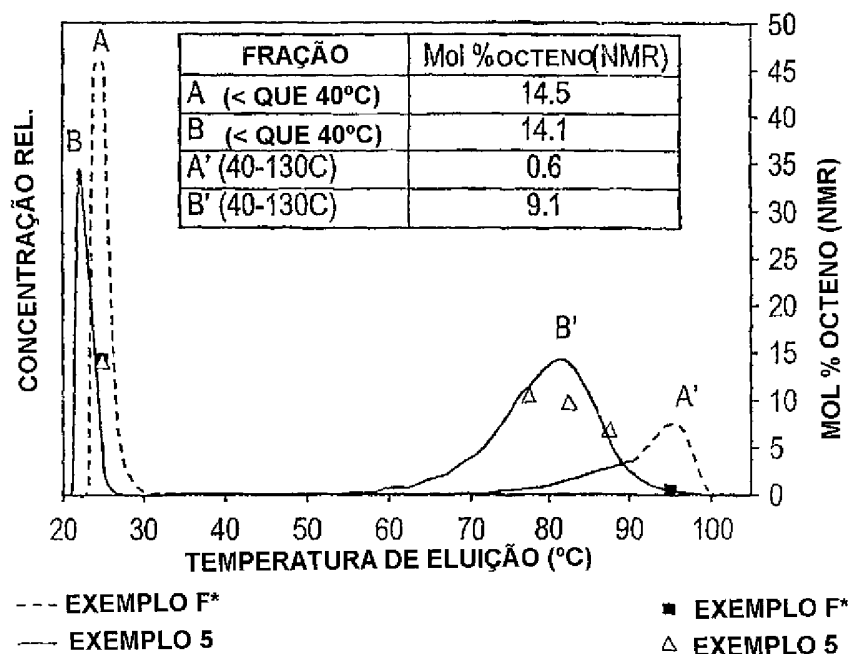


FIG.55

RESUMO

"INTERPOLÍMERO DE ETILENO EM MULTIBLOCO, DERIVADO RETICULADO E COMPOSIÇÃO"

A presente invenção compreende uma composição para uso na formação de um copolímero em multibloco, dito copolímero contendo dois ou mais segmentos ou blocos que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas, um processo de polimerização utilizando os mesmos, e os polímeros resultantes, sendo que a composição compreende a mistura ou produto de reação resultante da combinação de: (A) um primeiro catalisador de polimerização de olefina com complexo metálico, (B) um segundo catalisador de polimerização de olefina com complexo metálico capazes de preparar polímeros que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas do polímero preparado através do catalisador (A) sob condições de polimerização equivalentes, e (C) um agente de transporte de cadeia.