



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

(11) PI 0820608-2 B1



(22) Data do Depósito: 29/02/2008

(45) Data de Concessão: 16/04/2019

(54) Título: PELÍCULA ORIENTADA

(51) Int.Cl.: C08L 23/04; C08J 5/18.

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

(72) Inventor(es): XIAOBING YUN; SHIH-YAW LAI; JING LI; HONGYU CHEN; YUTAKA MAEHARA.

(86) Pedido PCT: PCT CN2008070390 de 29/02/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/105938 de 03/09/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/08/2010

(57) Resumo: PELÍCULA ORIENTADA A presente invenção refere-se a películas orientadas tendo força de encolhimento, temperatura de encolhimento, resistência à rasgadura e/ou estabilidade de bolha melhorada(s). Por exemplo, a tensão de encolhimento da película orientada a 110°C é de menos que 3 MPa. A película orientada compreende uma composição de polímero compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/a-olefina, sendo que o interpolímero de etileno/a-olefina poderá ter, por exemplo, uma Mw/Mn de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, Tm, em graus Celsius, e uma densidade, d, em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de Tm e d correspondem à relação: $T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2$.

"PELÍCULA ORIENTADA"

[0001] Películas de baixa força de encolhimento, tais como polietileno biaxialmente orientado (BOPE), são amplamente usadas no mercado para embalar produtos delicados ou de baixa rigidez tais como revistas e materiais textéis devido à sua boa aparência de embalagem. Adicionalmente à força de encolhimento, é desejável que uma película de embalagem tenha outras propriedades desejáveis tais como baixa temperatura de encolhimento, alta resistência à rasgadura e/ou alta resistência de selagem.

[0002] Películas de baixa força de encolhimento tendo baixa temperatura de encolhimento são desejáveis porque tal propriedade poderá possibilitar que produtos termicamente sensíveis (p.ex., chocolates, doces, etc.) sejam embalados a temperaturas suficientemente baixas para que tais produtos passem por um processo de embalagem sem deteriorações ou danos. Outra propriedade desejável de películas de baixa força de encolhimento é a alta resistência à rasgadura uma vez que quebras de película durante os processos de aparar e perfurar a película poderão ocasionar interrupções indesejáveis em linhas de empacotamento.

[0003] Também é desejável que películas com baixa força de encolhimento tenham uma alta resistência de selagem uma vez que a alta resistência de selagem melhora a integridade da embalagem e reduz a taxa de falhas de embalagem durante o transporte.

[0004] Ademais, uma alta estabilidade de bolha também é desejável para a produção de películas com baixa força de encolhimento, tais como películas de BOPE, e particularmente películas de BOPE compreendendo polietileno de baixa

densidade linear (PEBDL), particularmente a uma quantidade relativamente alta de PEBDL. Para melhorar a estabilidade da segunda bolha formada durante o processo de extrusão (p.ex., processo de extrusão de película de bolha dupla), películas de BOPE são geralmente reticuladas com um agente reticulante ou co-extrudadas com um polipropileno que geralmente tem uma estabilidade de orientação mais alta que polietilenos tais como PEBDL. Uma vez que a reticulação de películas de BOPE poderá ser cara, seria desejável eliminar a necessidade da etapa de reticular. Ademais, seria também desejável eliminar a necessidade do uso de resinas de polipropileno como estabilizante de segunda bolha uma vez que o uso de polipropileno tem um efeito indesejável nas propriedades da película tal como na resistência à rasgadura e na temperatura de encolhimento.

[0005] Daí, existe a necessidade no mercado de películas com baixa resistência de encolhimento tendo uma baixa e/ou alta estabilidade de segunda bolha sem a necessidade de da etapa de reticular ou o uso de resinas de polipropileno como estabilizantes de segunda bolha.

[0006] São providas aqui películas biaxialmente orientadas compreendendo um interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina e um polietileno. Em certas concretizações, o interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina poderá ser usado em películas biaxialmente orientadas via co-extrusão e misturação. Em outras concretizações, o interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina exibe uma baixa tensão de encolhimento no estado semi-fundido. Em certas concretizações, a tensão de encolhimento das películas biaxialmente orientadas divulgadas aqui poderá ser reduzida em cerca de 10% a cerca de 40%

comparativamente à película baseada em PEBDL puro. Em outras concretizações, a resistência à rasgadura das películas biaxialmente orientadas divulgadas aqui poderá ser aumentada em cerca de 10% a cerca de 30% comparativamente à película baseada em PEBDL puro. Em concretizações adicionais, as películas biaxialmente orientadas divulgadas aqui poderão também ter uma resistência de selagem mais alta, menor encolhimento e melhor aparência de embalagem que a película baseada em PEBDL puro. As películas biaxialmente orientadas divulgadas aqui também poderão ter uma janela de orientação mais ampla que a película baseada em PEBDL puro.

[0007] Também são providas aqui películas orientadas compreendendo uma composição de polímero compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, onde o interpolímero de etileno/ α -olefina:

(a) tem uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

$$T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2 \text{ ou}$$

(b) tem uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e é definido por um calor de fusão, ΔH , em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius, definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC mais alto e o pico de CRYSTAF mais alto, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero até } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ maior que } 130 \text{ J/g,}$$

sendo que o pico de CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e caso menos que 5 por

cento do polímero cumulativo tenha um pico identificável, então a temperatura de CRYSTAF é de 30°C; ou

(c) tem uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300 por cento de deformação elástica e um ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e uma densidade d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem a relação a seguir, quando o interpolímero de etileno/ α -olefina estiver substancialmente isento de fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d) \text{ ou}$$

(d) possui uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, a fração tipicamente tendo um teor de comonômero de pelo menos 5 por cento superior que aquele de um interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui o(s) mesmo(s) comonômero(s) e índice de fusão, densidade, e teor molar de comonômero (com base em todo o polímero) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou

(e) tem um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de cerca de 1:1 a cerca de 10:1; ou

(f) tem pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando TREF, sendo definido pela fração possuir um índice de bloco de pelo menos cerca de 0,5 e até cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3, ou

(g) tem um índice de bloco maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3,

sendo que a tensão de encolhimento da película orientada estirada a 110°C é de menos que 3 MPa.

[0008] Em algumas concretizações, a tensão de encolhimento da película orientada estirada a 110°C é de menos que 2,5 MPa ou menos que 2,0 MPa. Em outras concretizações, a tensão de encolhimento da película orientada estirada a 115°C é de menos que 1,2 MPa ou de menos que 1,0 MPa.

[0009] Em certas concretizações, a composição de polímero compreende adicionalmente um segundo polímeros selecionado do grupo consistindo de polietileno, polipropileno, polibutileno, poli(etileno-co-acetato de vinila), poli(cloreto de vinila), copolímero de etileno-propileno, um polímero misto de etileno e acetato de vinila, polímeros mistos de estireno-butadieno e combinações destes. Em outras concretizações, o segundo polímero é polietileno. Em concretizações adicionais, o polietileno é um polietileno de baixa densidade linear.

[0010] Em algumas concretizações, o % de encolhimento da película orientada é de pelo menos cerca de 7,5% ou pelo menos cerca de 8,5% a uma temperatura de encolhimento de 95°C de acordo com ASTM D-2732. Em certas concretizações, a resistência à rasgadura de Elmendorf da película orientada na direção transversal é de pelo menos 0,05 N de acordo com ASTM D-1922 quando a razão de estiramento for de 4,5 x 4,5 e estirada a 100°C. Em outras concretizações, a densidade do interpolímero de etileno/ α -olefina é de cerca de 0,85 g/cm³ a cerca de 0,92 g/cm³.

[0011] Em certas concretizações, o índice de fusão (I_2) do interpolímero de etileno/ α -olefina é de cerca de 0,2 g/10 min a cerca de 15 g/10 min. Em outras concretizações, o índice de fusão (I_2) é de cerca de 0,5 g/10 min a cerca de 3 g/10 min.

[0012] Em algumas concretizações, a película orientada é uma película orientada monoaxialmente. Em certas outras concretizações, a película orientada é uma película orientada biaxialmente.

[0013] Em certas concretizações, a película orientada compreende uma ou mais camadas. Em outras concretizações, a película orientada compreende três camadas, sendo que as duas camadas externas compreendem um polietileno e uma camada interna compreende a composição de polímero. Em concretizações adicionais, o polietileno nas duas camadas externas é um polietileno de baixa densidade linear. Em certas concretizações, a razão de espessura das três camadas é de cerca de 1:8:1 a cerca de 1:2:1, sendo que as duas camadas externas têm cerca de a mesma espessura.

[0014] Em certas concretizações, a película orientada compreende adicionalmente uma camada selante, uma camada de suporte, uma camada de ligação ou uma combinação das mesmas. Em outras concretizações, a espessura total da película orientada é de cerca de 8 micra a cerca de 60 micra.

[0015] Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina é um copolímero de octeno. Em outras concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina é um copolímero de etileno/buteno. Em concretizações adicionais, o interpolímero de etileno/ α -olefina é um copolímero de etileno-hexeno.

[0016] Também é provido aqui um processo para fazer uma película orientada, compreendendo as etapas de:

- (a) prover uma composição de polímero compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina;
 - (b) converter a composição de pelo menos em uma fita primária usando uma primeira etapa de formação de película;
 - (c) resfriar bruscamente a fita primária até uma temperatura de cerca de 15°C a cerca de 25°C;
 - (d) reaquecer a fita primária; e
 - (e) converter a fita primária na película orientada usando uma segunda etapa de formação de polietileno,
- sendo que o interpolímero d etileno/ α -olefina:

tem uma M_w/M_n de 1,7 a 3,5, e pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

$$T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2, \text{ ou}$$

(ii) tem uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e é definido por um calor de fusão, ΔH , em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius, definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC mais alto e o pico de CRYSTAF mais alto, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero até } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ maior que } 130 \text{ J/g,}$$

sendo que o pico de CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e caso menos que 5 por cento do polímero cumulativo tenha um pico identificável, então a temperatura de CRYSTAF é de 30°C; ou

(iii) tem uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300

por cento de deformação elástica e um ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e uma densidade d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem a relação a seguir, quando o interpolímero de etileno/ α -olefina estiver substancialmente isento de uma fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d) \text{ ou}$$

(iv) tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, a fração tipicamente tendo um teor de comonômero de pelo menos 5 por cento superior que aquele de um interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o interpolímero de etileno aleatório comparável possui o(s) mesmo(s) comonômero(s) e índice de fusão, densidade, e teor molar de comonômero (com base em todo o polímero) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou

(v) tem um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de cerca de 1:1 a cerca de 10:1; ou

(vi) tem pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, é definida pela fração possuir um índice de bloco de pelo menos cerca de 0,5 e até cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3, ou

(vii) tem um índice de bloco maior que zero e até 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3.

[0017] Em algumas concretizações, a etapa de formar a primeira película ocorre a uma temperatura de cerca de 100°C a cerca de 117°C. Em outras concretizações, a etapa de formar a primeira película ocorre a uma temperatura de cerca de 105°C a cerca de 115°C. Em algumas concretizações, a etapa de formar a segunda película ocorre a uma temperatura de cerca de 100°C a cerca de 117°C. Em outras concretizações, a etapa de formar a segunda película ocorre a uma temperatura de cerca de 105°C a cerca de 115°C.

[0018] Também são providas aqui películas orientadas preparadas pelo processo divulgado aqui.

[0019] Também são providas aqui bolsas orientadas preparadas pelo processo divulgado aqui.

[0020] Também são providas aqui sacolas orientadas preparadas pelo processo divulgado aqui.

Breve descrição dos desenhos

[0021] A seguir, a invenção ser á melhor descrita com relação aos desenhos em anexo, nos quais:

[0022] A figura 1 mostra a relação ponto de fusão/densidade para os polímeros inventivos (representados por losangos) comparativamente com copolímeros aleatórios tradicionais (representados por círculos) e copolímeros de Ziegler-Natta (representados por triângulos);

[0023] A figura 2 mostra plotagens de delta DSC-CRYSTAF como uma função da Entalpia de Fundido por DSC para diversos polímeros. Os losangos representam copolímeros de etileno/octeno; os quadrados representam exemplos de polímeros 1-4; os triângulos representam exemplos de polímeros 5-9; e os círculos representam exemplos de polímeros 10-19. Os símbolos "X" representam exemplos de

polímeros A*-F*;

[0024] A figura 3 mostra o efeito da densidade na recuperação elástica para películas não orientadas feitas de interpolímeros inventivos (representado pelos quadrados e círculos) e copolímeros tradicionais (representado pelos triângulos que são diversos polímeros Dow AFFINITY®). Os quadrados representam copolímeros de etileno/buteno inventivos; e os círculos representam copolímeros de etileno/octeno inventivos;

[0025] A figura 4 é uma plotagem do teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionado por TREF contra a temperatura de eluição da fração para o polímero do exemplo 5 (representado pelos círculos) e polímeros comparativos E e F (representado pelos símbolos "X"). Os losangos representam copolímeros de etileno/octeno aleatórios tradicionais;

[0026] A figura 5 é uma plotagem do teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionado por TREF contra a temperatura de eluição da fração para o polímero do exemplo 5 (representado pelos círculos) e para o comparativo F (curva 2). Os quadrados representam o exemplo F*; e os triângulos representam o Exemplo 5;

[0027] A figura 6 é um gráfico do log do módulo de armazenamento como uma função da temperatura para copolímero de etileno/1-octeno (curva 2) e copolímero de propileno/etileno (curva 3) comparativos para dois copolímeros em bloco de etileno/1-octeno divulgados aqui feitos com quantidades diferentes de agente de translado de cadeia (curva 1);

[0028] A figura 7 mostra uma plotagem de TMA (1 mm) contra o módulo flexional para alguns polímeros inventivos

(representados pelos losangos) comparativamente com alguns polímeros conhecidos. Os triângulos representam diversos polímeros Dow VERSIFY®; os círculos representam diversos copolímeros de etileno/estireno aleatórios; e os quadrados representam diversos polímeros Dow AFFINITY®;

[0029] A figura 8 mostra a tensão de encolhimento (MPa) para o exemplo comparativo M e exemplos 23-28;

[0030] A figura 9 mostra o encolhimento (%) para o exemplo comparativo M e exemplos 23-28 quando estirados a 110°C;

[0031] A figura 10 mostra a Resistência à Rasgadura de Elmendorf para o exemplo comparativo M e exemplos 23-28, testada na direção de máquina (MD) e na direção transversal (DT);

[0032] A figura 11 mostra a carga de ruptura final (MPa) para o exemplo comparativo M e exemplos 23-28, testada na direção de máquina (MD) e na direção transversal (DT);

[0033] A figura 12 mostra o alongamento final (%) para o exemplo comparativo M e exemplos 23-28, testada na direção de máquina (MD) e na direção transversal (DT); e

[0034] A figura 13 mostra a carga pico (N) para o exemplo comparativo M e exemplos 23-28, testada na direção de máquina (MD) e na direção transversal (DT).

Descrição detalhada da invenção

Definições Gerais

[0035] "Polímero" significa um composto polimérico preparado polimerizando monômeros, quer de mesmo tipo, quer diferentes. O termo genérico "polímero" engloba os termos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero", bem como "interpolímero".

[0036] "Interpolímero" refere-se a um polímero preparado

pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (que é geralmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de dois diferentes tipos de monômeros) bem como o termo terpolímero (que é geralmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de três diferentes tipos de monômeros). Ele também engloba polímeros feitos polimerizando quatro ou mais tipos de monômeros.

[0037] O termo "interpolímero de etileno/ α -olefina" geralmente se refere a polímeros compreendendo etileno e uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Preferivelmente, o etileno compreende a fração molar majoritária de todo o polímero, i.é, etileno compreende pelo menos cerca de 50 moles por cento de todo o polímero. Mais preferivelmente, etileno compreende pelo menos cerca de 60 moles por cento, pelo menos cerca de 70 moles por cento, ou pelo menos cerca de 80 moles por cento, com o substancial remanescente de todo o polímero compreendendo pelo menos um outro comonômero que é preferivelmente uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a composição preferida compreende um teor de etileno maior que cerca de 75 moles por cento de todo o polímero e um teor de octeno de cerca de 10 a cerca de 15, preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 25 moles por cento de todo o polímero. Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina não incluem aqueles produzidos com baixos rendimentos ou em uma quantidade minoritária ou como um sub-produto de um processo químico. Conquanto os interpolímeros de etileno/ α -olefina possam ser

misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de etileno/ α -olefina conforme produzidos são substancialmente puros e frequentemente compreendem um componente majoritário do produto de reação de um processo de polimerização.

[0038] Os termos "estirado" e "orientado" são usados na técnica e aqui intercambiavelmente, apesar de que a orientação seja de fato uma consequência de uma película ser estirada, por exemplo, pressão de ar interna empurrando no tubo ou por uma râmola puxando nas bordas da película.

[0039] Conforme usado aqui, ou de outra maneira indicado, uma composição que estiver "substancialmente livre" de um composto significa que a composição contém menos que 20% p/p, menos que 10% p/p, menos que 5% p/p, menos que 4% p/p, menos que 3% p/p, menos que 3% p/p, menos que 2% p/p, menos que 1% p/p, menos que 0,5% p/p, menos que 0,1% p/p, ou menos que 0,01% p/p, com base no peso total da composição.

[0040] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem etileno e um ou mais comonômeros de α -olefinas copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas. Isto é, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são interpolímeros em bloco, preferivelmente interpolímeros ou copolímeros em multibloco. Os termos "interpolímero" e "copolímero" são usados intercambiavelmente aqui. Em algumas concretizações, o copolímero em multibloco poderá ser representado pela seguinte fórmula:



sendo que n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60,

70, 80, 90, 100, ou superior, "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente, As e Bs são ligados de uma maneira substancialmente linear, em contrapartida a uma maneira substancialmente ramificada ou substancialmente em forma de estrela. Em outras concretizações, blocos A e blocos B são aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia do polímero. Em outras palavras, os copolímeros em bloco geralmente não têm uma estrutura conforme segue:

AAA-AA-BBB-BB

[0041] Em ainda outras concretizações, os copolímeros em bloco geralmente não possuem um terceiro tipo de bloco, que compreenda diferente(s) comonômero(s). Em ainda outras concretizações, cada bloco A e bloco B possui monômeros ou comonômeros distribuídos de maneira substancialmente aleatória dentro do bloco. Em outras palavras, nem o bloco A nem o bloco B compreende dois ou mais sub-segmentos (ou sub-blocos) de composição distinta, tal como um segmento de ponta, que tenham uma composição substancialmente diferente do restante do bloco.

[0042] Os polímeros em multibloco compreendem diversas quantidades de segmentos "duros" e "moles". Segmentos "duros" referem-se a unidades polimerizadas de blocos nas quais etileno esteja presente em uma quantidade maior que cerca de 95 por cento em peso, e preferivelmente maior que cerca de 98 por cento em peso com base no peso do polímero. Em outras palavras, o teor de comonômero (teor de monômeros diferentes de etileno) nos segmentos duros é menor que cerca de 5 por cento em peso, e preferivelmente menor que cerca de 2 por cento em peso com base no peso do polímero. Em algumas

concretizações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo etileno. Segmentos "moles", por outro lado, refere-se a blocos de unidades polimerizadas de blocos nas quais o teor de comonômero (teor de monômeros diferentes de etileno) é maior que cerca de 5 por cento, preferivelmente maior que cerca de 8 por cento em peso, maior que cerca de 10 por cento em peso, ou maior que cerca de 15 por cento em peso com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, o teor de comonômero nos segmentos moles poderá ser maior que cerca de 20 por cento em peso, maior que cerca de 25 por cento em peso, maior que cerca de 30 por cento em peso, maior que cerca de 35 por cento em peso, maior que cerca de 40 por cento em peso, maior que cerca de 45 por cento em peso, maior que cerca de 50 por cento em peso, ou maior que cerca de 60 por cento em peso.

[0043] Os segmentos moles poderão frequentemente estar presentes em um interpolímero em bloco de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco, preferivelmente cerca de 5 a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 15 a cerca de 85 por cento em peso, de cerca de 20 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 25 a cerca de 75 por cento em peso, de cerca de 30 a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 35 a cerca de 65 por cento em peso, de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em peso, ou de cerca de 45 a cerca de 55 por cento em peso do peso total do copolímero em bloco. Reciprocamente, os segmentos duros poderão estar presentes em faixas semelhantes. A percentagem em peso de segmentos duros e a percentagem em peso de segmentos moles poderão ser calculadas

com base em dados obtidos por DSC ou NMR. Tais métodos e cálculos são divulgados no pedido de patente U.S. n° de série 11/376.835, depositado em 15 de março de 2006 e publicação PCT n° WO 2005/090427, depositado em 17 de março de 2005 e que por sua vez reivindica prioridade do pedido de patente U.S. provisório n° 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004.

[0044] Para fins da prática patentária dos Estados Unidos, o conteúdo dos pedidos de patente acima mencionados é aqui integralmente incorporados por referência.

[0045] O termo "cristalino", caso empregado, refere-se a um polímero que possua um ponto de fusão (T_m) de transição de primeira ordem ou cristalino conforme determinado por calorimetria de varredura diferencial (DSC) ou técnica equivalente.

[0046] O termo "copolímero em multibloco ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero compreendendo dois ou mais segmentos ou regiões distintos (referidos como "blocos") preferivelmente ligados de maneira linear, isto é, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas ponta-a-ponta com relação à funcionalidade etilênica polimerizada, ao invés de uma maneira pendente ou enxertada. Em uma concretização preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonomero incorporado ao mesmo, a densidade, a quantidade de cristalinidade, o tamanho de cristalito atribuível a um polímero de tal composição, o tipo ou grau de taticidade (isotático ou sindiotático), a região-regularidade ou região-irregularidade, a quantidade de ramificação, incluindo ramificações de cadeia longa ou hiper-ramificação, a homogeneidade ou qualquer outra propriedade física ou química. Os copolímeros em multibloco são

caracterizados por distribuições únicas tanto de índice de polidispersidade (PDI ou M_w/M_n), distribuição de comprimento, e/ou distribuição de número de blocos, devido ao processo inédito de fazer os copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos em um processo contínuo, os polímeros desejavelmente possuem um PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente de 1,8 a 2,5, mais preferivelmente de 1,8 que 2,2, e o mais preferivelmente de 1,8 a 2,1. Quando produzidos por um processo em batelada ou semi-batelada, os polímeros possuem um 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.

[0047] "Resistência de selagem" é a resistência de uma selagem a quente à temperatura ambiente após a selagem ter sido formada e alcançada sua resistência plena.

[0048] Na descrição a seguir, todos os números são valores aproximados, independentemente de ser usado o termo "cerca de" ou "aproximadamente" em conexão aos mesmos. Eles poderão variar de 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento ou, às vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que uma faixa numérica com um limite inferior, R^L e um limite superior R^U , for divulgada, qualquer número caindo dentro desta faixa estará especificamente divulgado. Em particular, os seguintes números dentro da faixa estarão especificamente divulgados: $R = R^L + k * (R^U - R^L)$, onde k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, i.é, k é 1 por cento, 2 por cento, 3 por cento, 4 por cento, 5 por cento, ..., 50 por cento, 51 por cento, 52 por cento, ..., 95 por cento, 96 por cento, 97 por cento, 98 por cento, 99 por cento, 100 por cento. Ademais, qualquer faixa numérica

definida por dois números R conforme definidos acima também estará especificamente divulgada.

[0049] Providas aqui são películas orientadas compreendendo uma composição de polímero compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina:

(a) tem uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

$$T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2, \text{ ou}$$

(b) tem uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e é definido por um calor de fusão, ΔH , em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius, definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC mais alto e o pico de CRYSTAF mais alto, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero até } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ maior que } 130 \text{ J/g,}$$

sendo que o pico de CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e caso menos que 5 por cento do polímero cumulativo tenha um pico identificável, então a temperatura de CRYSTAF é de 30°C ; ou

(c) tem uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300 por cento de deformação elástica e um ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e uma densidade d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem a relação a seguir, quando o interpolímero de etileno/ α -olefina estiver substancialmente isento de uma

fase reticulada:

Re > 1481 - 1629(d) ou

(d) tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, a fração tipicamente tendo um teor de comonômero de pelo menos 5 por cento superior que aquele de um interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o interpolímero de etileno aleatório comparável possui o(s) mesmo(s) comonômero(s) e índice de fusão, densidade, e teor molar de comonômero (com base em todo o polímero) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou

(e) é definido por um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de cerca de 1:1 a cerca de 10:1; ou

(f) tem pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, é definida pela fração possuir um índice de bloco de pelo menos 0,5 e até 1 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3, ou

(g) tem um índice de bloco maior que zero e até 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que 1,3.

[0050] Em algumas concretizações, a tensão de encolhimento da película orientada estirada a 110°C é de menos que 2,5 MPa ou menos que 2,0 MPa. Em outras concretizações, a tensão de encolhimento da película orientada estirada a 115°C é de menos que 1,2 MPa ou menos que 1,0 MPa.

[0051] Em certas concretizações, o % de encolhimento da película orientada é de pelo menos cerca de 7,5% ou pelo

menos cerca de 8,5% a uma temperatura de encolhimento de 95°C, de acordo com ASTM D-2732. Em outras concretizações, a densidade do interpolímero de etileno/ α -olefina é de cerca de 0,85 g/cm³ a cerca de 0,92 g/cm³.

[0052] Em certas concretizações, a resistência à rasgadura de Elmendorf da película orientada é de pelo menos 0,05 N, pelo menos 0,1 N, pelo menos 0,15 N, pelo menos 0,2 N, pelo menos 0,25 N, pelo menos 0,3 N, pelo menos 0,35 N, ou pelo menos 0,4 N de acordo com ASTM D-1922. Em outras concretizações, a resistência à rasgadura de Elmendorf da película orientada, quer na direção de máquina, quer na direção transversal, é de pelo menos 0,05 N, pelo menos 0,1 N, pelo menos 0,15 N, pelo menos 0,2 N, pelo menos 0,25 N, pelo menos 0,3 N, pelo menos 0,35 N, ou pelo menos 0,4 N de acordo com ASTM D-1922.

[0053] Em algumas concretizações, o índice de fusão (I_2) do interpolímero de etileno/ α -olefina é de cerca de 0,2 g/10 min a cerca de 15 g/10 min. Em outras concretizações, o índice de fusão (I_2) do interpolímero de etileno/ α -olefina é de cerca de 0,5 g/10 min a cerca de 3 g/10 min.

[0054] Em certas concretizações, a película orientada é uma película monoaxialmente orientada. Em outras concretizações, a película orientada é uma película biaxialmente orientada.

Interpolímeros de etileno/ α -olefina

[0055] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina divulgados aqui (também às vezes referido como "interpolímero inventivo" ou "polímero inventivo") compreendem etileno e um ou mais comonômeros de α -olefina polimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por múltiplos blocos ou

segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), preferivelmente um copolímero em multibloco. Os interpolímeros de etileno/ α -olefina são caracterizados por um ou mais dos aspectos descritos conforme segue.

[0056] Em um aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina usados em concretizações da invenção possuem uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius e uma densidade, d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

$$\begin{aligned} T_m &> -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2, \\ T_m &> -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2, \text{ ou} \\ T_m &\geq -6.288,1 + 13141(d) - 6720,3(d)^2, \text{ ou} \\ T_m &\geq -858,91 - 1825,3(d) + 1112,8(d)^2. \end{aligned}$$

[0057] Tal relação de ponto de fusão/densidade é ilustrada na figura 1. Diferentemente dos copolímeros aleatórios tradicionais de etileno/ α -olefina cujos pontos de fusão decrescem com densidades decrescentes, os interpolímeros inventivos (representados por losangos) exibem pontos de fusão substancialmente independentes da densidade, particularmente quando a densidade for entre cerca de 0,87 g/cm³ a cerca de 0,95 g/cm³. Por exemplo, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 110°C a cerca de 130°C quando a densidade varia de 0,875 g/cm³ a cerca de 0,945 g/cm³. Em algumas concretizações, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa entre cerca de 115°C a cerca de 125°C quando a densidade varia de 0,875 g/cm³ a cerca de 0,945 g/cm³.

[0058] Em um outro aspecto, os interpolímeros de

etileno/ α -olefina compreendem, na forma polimerizada, etileno e uma ou mais α -olefinas e são caracterizados por um ΔT , em graus Celsius, definida como a temperatura do mais alto pico de Calorimetria de Varredura Diferencial ("DSC") menos a temperatura para o mais alto pico de Análise de Fracionamento por Cristalização ("CRYSTAF") e um calor de fusão em J/g, ΔH , e ΔT e ΔH satisfazem às seguintes relações:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ ou}$$

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 64,38, \text{ ou}$$

$$\Delta T \geq -0,1299(\Delta H) + 65,95,$$

para ΔH até 130 J/g. Ademais, ΔT é igual a ou maior que 48°C para ΔH maior que 130 J/g. O pico de CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo (isto é, o pico deverá representar pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo), e caso menos que 5 por cento do polímero tenham um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF é de 30°C, e ΔH é o valor numérico do calor de fusão em J/g. Mais preferivelmente, o pico mais alto de CRYSTAF contém pelo menos 10 por cento de polímero cumulativo. A figura 2 mostra dados plotados para polímeros inventivos bem como exemplos comparativos. Áreas de pico integradas e temperaturas de pico são calculadas pelo programa de desenho computadorizado fornecido pelo fabricante do instrumento. A linha diagonal mostrada para os polímeros de etileno octeno aleatórios comparativos corresponde à equação $\Delta T = -0,1299(\Delta H) + 62,81$.

[0059] Em ainda um outro aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionados usando Fracionamento por

Eluição em Temperatura Crescente ("TREF"), caracterizados pela dita fração ter um teor molar de comonômero mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento mais alto, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento mais alto, que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável, sendo que o interpolímero de etileno aleatório comparável contém o(s) mesmo(s) comonômero(s), e tem um índice de fusão, densidade, e teor molar de comonômero (com base em todo o polímero) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero em bloco. Preferivelmente, a M_w/M_n do interpolímero comparável também está dentro de 10 por cento daquela do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável tem um teor de comonômero total dentro de 10 por cento daquele do interpolímero em bloco.

[0060] Em ainda um outro aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são caracterizados por uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido em uma película moldada por compressão de um interpolímero de etileno/ α -olefina, e uma densidade, d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores de Re e d satisfazem à relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina está substancialmente livre de fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ ou}$$

$$Re \geq 1491 - 1629(d); \text{ ou}$$

$$Re \geq 1501 - 1629(d); \text{ ou}$$

$$Re \geq 1511 - 1629(d).$$

[0061] A figura 3 mostra o efeito da densidade na recuperação elástica para películas não orientadas feitas a partir de certos interpolímeros inventivos e copolímeros aleatórios tradicionais. Para a mesma densidade, os

interpolímeros inventivos têm recuperações elásticas substancialmente mais altas.

[0062] Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm uma resistência à tração acima de 10 MPa, preferivelmente uma resistência à tração $\geq$ 11 MPa, mais preferivelmente uma resistência à tração $\geq$ 13 MPa e/ou um alongamento na ruptura de pelo menos 600 por cento, mais preferivelmente pelo menos 700 por cento, de maneira altamente preferível de pelo menos 800 por cento, e o mais preferivelmente de pelo menos 900 por cento a uma taxa de separação de cruzeta de 11 cm/minuto.

[0063] Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm (1) um módulo de armazenamento a 25°C, G' (25°C), e um módulo de armazenamento a 100°C G' (100°C) de 1 a 50, preferivelmente de 1 a 20, mais preferivelmente de 1 a 10; (2) uma deformação permanente por compressão a 70°C de menos que 80 por cento, preferivelmente de menos que 70 por cento, especialmente de menos que 60 por cento, menos que 50 por cento, ou menos que 40 por cento, até uma deformação permanente por compressão de 0 por cento.

[0064] Em ainda outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm um calor de fusão de menos que 85 J/g e/ou uma resistência de bloqueio de pelota igual a ou menor que 4800 Pa (100 libras/pé²), preferivelmente igual a ou menor que 2400 Pa (50 libras/pé²), especialmente igual a ou menor que 240 Pa (5 libras/pé²), e tão baixo quanto 0 Pa (0 libras/pé²).

[0065] Em algumas concretizações, os copolímeros em multibloco possuem um PDI ajustando-se à distribuição de Flory ao contrário de uma distribuição de Poisson. Os

copolímeros são adicionalmente caracterizados por terem tanto uma distribuição de bloco polidispersa e uma distribuição de tamanho de bloco polidispersa quanto uma distribuição mais provável de distribuição de comprimentos de blocos. Copolímeros em multibloco preferidos são aqueles compreendendo 4 ou mais blocos ou segmentos incluindo blocos terminais. Mais preferivelmente, os copolímeros incluem pelo menos 5, 10 ou 20 blocos ou segmentos incluindo blocos terminais.

[0066] O teor de comonômero poderá ser medido usando qualquer técnica adequada, com técnicas baseadas em espectroscopia de ressonância magnética nuclear ("NMR") sendo preferidas. Ademais, para polímeros ou misturas de polímeros tendo curvas de TREF relativamente amplas, o polímero desejavelmente é primeiro fracionado usando TREF a frações cada qual tendo uma faixa de temperatura eluída de 10°C ou menos. Isto é, cada fração eluída tem uma janela de temperatura de coleção de 10°C ou menos. Usando esta técnica, os ditos interpolímeros em bloco têm pelo menos uma tal fração tendo um teor molar de comonômero mais alto que uma correspondente fração do interpolímero comparável.

[0067] Em um outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos (i.é, pelo menos dois blocos) ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero bloqueado), mais preferivelmente um copolímero em multibloco, o dito interpolímero em bloco tendo um pico (mas não apenas uma fração molecular) que elui entre

40°C e 130°C (mas sem coletar e ou isolar frações individuais), caracterizado pelo dito pico ter um teor de comonômero estimado por espectroscopia de infravermelho quando expandido usando um cálculo de área de largura plena/meio máximo (FWHM), um teor de comonômero molar médio mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento mais alto, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento mais alto, que o pico de um interpolímero de etileno aleatório comparável à mesma temperatura de eluição e expandido usando um cálculo de área de largura plena/meio máximo (FWHM), sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fusão, densidade, e teor molar de comonômero (com base em todo o polímero) dentro de 10 por cento daqueles do interpolímero bloqueado. O cálculo de largura plena/meio máximo (FWHM) é baseado na razão de área de resposta de metila para metileno [CH_3/CH_2] do detector de infravermelho do ATREF, sendo que o pico mais alto (maior) é identificado a partir da linha base, e então a área de FWHM é determinada. Para uma distribuição medida usando um pico de ATREF, a área de FWHM é definida como a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos determinados à esquerda e à direita do pico de ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando uma linha horizontal até a linha base que intersecta as porções direita e esquerda da curva de ATREF. Uma curva de calibração para teor de comonômero é feita usando copolímeros de etileno/ α -olefina aleatórios, plotando a razão de teor de comonômero por NMR contra FWHM do pico de TREF. Para este método por infravermelho, a curva de calibração é gerada para o mesmo tipo de comonômero de interesse. O teor de comonômero

de pico de TREF do polímero inventivo poderá ser determinado referenciando esta curva de calibração usando sua razão de área de metila:metileno $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ do pico de TREF.

[0068] O teor de comonômero poderá ser medido usando qualquer técnica adequada, com técnicas baseadas em espectroscopia de ressonância magnética nuclear sendo preferidas. Usando esta técnica, os ditos interpolímeros bloqueados possuem um teor de comonômero mais alto que um correspondente interpolímero comparável.

[0069] Preferivelmente, para interpolímeros de etileno e 1-octeno, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração de TREF eluindo entre 40°C e 130°C maior que ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 20,07$, mais preferivelmente maior que ou igual à quantidade de $(-0,2013)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição pico de TREF sendo comparada, medido em $^\circ\text{C}$.

[0070] A figura 4 mostra graficamente uma concretização dos interpolímeros em bloco de etileno e 1-octeno onde uma plotagem do teor de comonômero contra a temperatura de eluição de TREF para diversos interpolímeros de etileno/1-octeno comparáveis (copolímeros aleatórios) são ajustados a uma linha representando $(-0,2013)T + 20,07$ (linha cheia). A linha para a equação $(-0,2013)T + 21,07$ é mostrada por uma linha pontilhada. Também são mostrados teores de comonômero para frações de diversos interpolímeros de etileno/1-octeno em bloco da invenção (copolímeros em multibloco). Todas as frações do interpolímero em bloco possuem teores de 1-octeno substancialmente mais altos que qualquer das linhas a temperaturas de eluição equivalentes. Este resultado é característico do interpolímero inventivo e acredita-se que

seja devido à presença de blocos diferenciados dentro das cadeias de polímero, tendo tanto natureza cristalina quanto amorfa.

[0071] A figura 5 exhibe graficamente a curva de TEF e o teor de comonômero de frações de polímero para o exemplo 5 e comparativo F a serem discutidos abaixo. O pico eluindo de 40 a 130°C, preferivelmente de 60°C a 95°C para ambos os polímeros é fracionado em três partes, cada parte eluindo ao longo de uma faixa de temperatura de menos que 10°C. Dados efetivos para o exemplo 5 são representados por triângulos. Aquele entendido no assunto apreciará que uma curva de calibração apropriada poderá ser construída para interpolímeros compreendendo diferentes comonômeros e uma linha usada como comparação ajustada aos valores de TREF obtidos a partir de interpolímeros comparativos dos mesmos monômeros, preferivelmente copolímeros aleatórios feitos usando um metaloceno ou outra composição de catalisador homogênea. Os interpolímeros inventivos são caracterizados por um teor molar de comonômero maior que o valor determinado a partir da curva de calibração à mesma temperatura de eluição, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior.

[0072] Adicionalmente aos aspectos e propriedades descritos aqui, os polímeros inventivos poderão ser caracterizados por uma ou mais características adicionais. Em um aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em

propriedades físicas ou químicas (interpolímero bloqueado), mais preferivelmente um copolímero em multibloco, o dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado usando incrementos de TREF, caracterizado pela dita fração ter um teor molar de comonômero mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento, mais preferivelmente pelo menos 10, 15, 20 ou 25 por cento ou maior, que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s), preferivelmente é(são) o(s) mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade, e teor molar de comonômero (com base em todo o polímero) dentro de 10 por cento daqueles do interpolímero bloqueado. Preferivelmente, a M_w/M_n do interpolímero comparável também estará dentro de 10 por cento daquela do interpolímero bloqueado e/ou o interpolímero comparável tem um teor de comonômero total dentro de 10 por cento daquele do interpolímero bloqueado.

[0073] Preferivelmente, os interpolímeros acima são interpolímeros de etileno e pelo menos uma α -olefina, especialmente aqueles interpolímeros tendo uma densidade do polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm³, e mais especialmente para polímeros tendo mais que cerca de 1 por cento em peso molar de comonômero, o interpolímero bloqueado tendo um teor de comonômero da fração de TREF eluindo entre 40 e 130°C maior que ou igual à quantidade de $(-0,1356)T + 13,89$, mais preferivelmente maior que ou igual à quantidade de $(-0,1356)T + 14,93$, e o mais preferivelmente maior que ou igual à quantidade de $(-0,2013)T + 21,07$, onde T

é o valor numérico da temperatura de eluição de ATREF pico da fração sendo comparada, medida em °C.

[0074] Preferivelmente, para os interpolímeros de etileno acima e pelo menos uma α -olefina, especialmente aqueles interpolímeros tendo uma densidade do polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm³, e mais especialmente para polímeros tendo mais que cerca de 1 por cento molar de comonômero, o interpolímero bloqueado possui um teor de comonômero da fração de TREF eluindo entre 40 e 130°C maior que ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 20,07$, mais preferivelmente maior que ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição pico da fração de TREF sendo comparada, medida em °C.

[0075] Em ainda um outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente contendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (polímero bloqueado), mais preferivelmente um polímero em multibloco, o dito interpolímero em bloco tendo uma fração molar que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando incrementos de TREF, caracterizado por cada fração ter um teor de comonômero de pelo menos 6 por cento molares, tendo um ponto de fusão maior que cerca de 100°C. Para aquelas frações tendo um teor de comonômero de cerca de 3 por cento molares a cerca de 6 por cento molares, cada fração tendo um ponto de fusão de DSC de cerca de 110°C ou superior. Mais preferivelmente, as ditas frações de polímero tendo pelo menos 1 por cento molar de monômero, têm um ponto de fusão por DSC que corresponde à

equação:

$$T_m \geq (-5,5926)(\text{moles \% de comonômero na fração}) + 135,90.$$

[0076] Em ainda um outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero bloqueado), mais preferivelmente um copolímero em multibloco, o dito interpolímero em bloco tendo uma fração molar que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando incrementos de TREF, caracterizado por cada fração ter uma temperatura de eluição de ATREF maior que ou igual a cerca de 76°C, ter uma entalpia de fusão (calor de fusão) conforme medida por DSC correspondendo à equação:

$$\text{Calor de Fusão (J/g)} \leq (3,1718)(\text{temp. de eluição ATREF em } ^\circ\text{C}) - 136,58$$

[0077] Os interpolímeros em bloco inventivos têm uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionados usando incrementos de TREF, caracterizados por cada fração ter uma temperatura de ATREF entre 40°C e menos que cerca de 76°C, ter uma entalpia de fusão (calor de fusão) conforme medida por DSC correspondendo à equação:

$$\text{Calor de Fusão (J/g)} \leq (1,1312)(\text{temp. de eluição ATREF em } ^\circ\text{C}) + 22,97.$$

[0078] Medição de Composição de Comonômero de Pico de ATREF de por Detector de Infravermelho

[0079] A composição de comonômero do pico de TREF poderá ser medida usando um detector de infravermelho IR4 comercialmente disponível da Polymer Char, Valencia, Espanha (<http://www.polymerchar.com>).

[0080] O "modo composição" do detector é equipado com um

sensor de medição (CH_2) e um sensor de composição (CH_3) que são filtros de infravermelho de banda estreita fixa na região de $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. O sensor de medição detecta os carbonos do metileno (CH_2) no polímero (que se relaciona diretamente à concentração do polímero na solução) enquanto que o sensor de composição detecta os grupos metila (CH_3) do polímero. A razão matemática do sinal de composição (CH_3) dividido pelo sinal de medição (CH_2) é sensível ao teor de comonômero do polímero medido em solução e sua resposta é calibrada com padrões de copolímero de etileno alfa-olefina conhecidos.

[0081] O detector quando usado com um instrumento de ATREF provê tanto um sinal de resposta de concentração (CH_2) quanto de composição (CH_3) do polímero eluído durante o processo de TREF. Uma calibração específica de polímero poderá ser criada medindo a razão de área do CH_3 para CH_2 para polímeros com teor de comonômero conhecido (preferivelmente medido por NMR). O teor de comonômero de um pico de ATREF de um polímero poderá ser estimado aplicando uma calibração de referência da razão das áreas para a resposta individual de CH_3 e CH_2 (i.é, a razão CH_3/CH_2 contra teor de comonômero).

[0082] A área dos picos poderá ser calculada usando um cálculo de largura plena/meio máximo (FWHM) após aplicar as linhas base apropriadas para integrar as respostas de sinal individuais do cromatograma de TREF. O cálculo de largura plena/meio máximo é baseado na razão de área de resposta de metila para metileno [CH_3/CH_2] do detector de infravermelho de ATREF, sendo que o pico mais alto (maior) é identificado da linha base, e então a área de FWHM é determinada. Para uma distribuição medida usando um pico de ATREF, a área de FWHM é definida como a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2

são pontos determinados à esquerda e à direita do pico de ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando uma linha horizontal até a linha base que intersecta as porções direita e esquerda da curva de ATREF.

[0083] A aplicação de espectroscopia de infravermelho para medir o teor de comonômero de polímeros neste método de ATREF-infravermelho é, em princípio, semelhante àquele de sistemas de GPC/FTIR conforme descritos nas seguintes referências: Markovitch, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers". *Polymeric Materials Science and Engineering* (1991), 65, 98-100; e Deslauriers, P.J.; Rohlfing, D.C.; Shieh, E.T.; "Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", *Polymer* (2002), 43, 59-170, ambas as quais sendo aqui integralmente incorporadas por referência.

[0084] Em outras concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina inventivo é caracterizado por um índice de bloco médio, ABI, que é maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. O índice de bloco médio, ABI, é a média ponderal do índice de bloco ("BI") para cada uma das frações obtidas por TREF preparativo de 20°C e 110°C, com um incremento de 5°C':

$$ABI = \sum (w_i BI_i)$$

onde BI_i é o índice de bloco para a i -ésima fração do interpolímero de etileno/ α -olefina obtido por TREF preparativo, e w_i é a percentagem em peso da i -ésima fração.

[0085] Para cada fração de polímero, BI é definido por uma das seguintes equações (ambas as quais dão o mesmo valor de BI):

$$BI = \frac{1/T_X - 1/T_{X0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \quad \text{ou} \quad BI = \frac{\ln P_X - \ln P_{X0}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

onde T_X é a temperatura de eluição de ATREF preparativo para a iésima fração (preferivelmente expressa em Kelvin), P_X é a fração molar de etileno para a iésima fração, que também poderá ser medida por NMR ou IR conforme descrito acima. P_{AB} é a fração molar do etileno para todo o interpolímero de etileno/ α -olefina (antes do fracionamento), que também poderá ser medido por NMR ou IR. T_A e P_A são a temperatura de eluição e a fração molar do etileno para "segmentos duros" puros (que se referem aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação de primeira ordem, os valores de T_A e P_A são ajustados àqueles para um homopolímero de polietileno de alta densidade, se os valores efetivos para os "segmentos duros" não estiverem disponíveis. Para cálculos realizados aqui, T_A é 372°K, P_A é 1.

[0086] T_{AB} é a temperatura ATEF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de P_{AB} . T_{AB} poderá ser calculada a partir da seguinte equação:

$$\ln P_{AB} = \alpha/T_{AB} + B$$

onde α e B são duas constantes que poderão ser determinadas por calibração usando um número de copolímeros aleatórios conhecidos. Deverá ser notado que α e B poderão variar de instrumento para instrumento. Ademais, necessitar-se-ia criar as suas próprias curvas de calibração com a composição de interesse e também em uma faixa de peso molecular semelhante

como as frações. Existe um ligeiro efeito por peso molecular. Se a curva de calibração for obtida a partir de faixas de peso molecular semelhantes, tal efeito poderá ser essencialmente negligenciável. Em algumas concretizações, copolímeros de etileno aleatórios satisfazem à seguinte relação:

$$\ln P = -237,83/T_{ATREF} + 0,639$$

[0087] T_{X0} é a temperatura de ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de P_X . T_{X0} poderá ser calculada a partir de $\ln P_X = \alpha/T_{X0} + \beta$. Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração de TREF preparativo, poderá ser calculado o índice de bloco médio ponderal, ABI, para todo o polímero. Em algumas concretizações, ABI será maior que zero, mas menor que cerca de 0,3, ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em algumas concretizações, ABI será maior que cerca de 0,3 e até cerca de 1,0. Preferivelmente, ABI deverá ser na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,7, de cerca de 0,5 a cerca de 0,7, ou de cerca de 0,6 a cerca de 0,9. Em algumas concretizações, ABI será de cerca de 0,3 a cerca de 0,9, de cerca de 0,3 a cerca de 0,8, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,7, de cerca de 0,3 a cerca de 0,6, de cerca de 0,3 a cerca de 0,5, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,4. Em algumas concretizações, ABI será na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 1,0, de cerca de 0,5 a cerca de 1,0, de cerca de 0,6 a cerca de 1,0, de cerca de 0,7 a cerca de 1,0, de cerca de 0,8 a cerca de 1,0, ou de cerca de 0,9 a cerca de 1,0.

[0088] Uma outra característica do interpolímero de etileno/ α -olefina inventivo é que o interpolímero de etileno/ α -olefina compreende pelo menos uma fração de

polímero que poderá ser obtida por TREF preparativo, onde a fração tenha um índice de bloco maior que cerca de 0,1 a até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. Em algumas concretizações, a fração de polímero terá um índice de bloco maior que cerca de 0,6 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,7 a cerca de 1,0, maior que cerca de 0,8 a até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,9 e até cerca de 1,0. Em outras concretizações, a fração de polímero possuirá um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,2 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,4 e até cerca de 1,0. Em ainda outras concretizações, a fração de polímero terá um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,2 e até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 0,5, ou maior que cerca de 0,4 e até cerca de 0,5. Em ainda outras concretizações, a fração de polímero terá um índice de bloco maior que cerca de 0,2 e até cerca de 0,9, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 0,8, maior que cerca de 0,4 e até cerca de 0,7, ou maior que cerca de 0,5 e até cerca de 0,6.

[0089] Para copolímeros de etileno e uma α -olefina, os polímeros inventivos preferivelmente possuem (1) um PDI de pelo menos 1,3, mais preferivelmente pelo menos 1,5, mais preferivelmente pelo menos 1,7, ou pelo menos 2,0, e o mais preferivelmente 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; (2) um calor de fusão de 80 J/g ou menos; (3) um teor de etileno de pelo menos 50 por cento em peso; (4) uma temperatura de transição vítrea, T_g , de menos que -25°C , mais preferivelmente menos que cerca de -30°C ,

e/ou (5) apenas uma T_m .

[0090] Ademais, os polímeros inventivos poderão ter, isoladamente ou em combinação com outras propriedades divulgadas aqui, um módulo de armazenamento, G' , tal que o $\log (G')$ seja maior ou igual a 400 kPa, preferivelmente maior que ou igual a 1,0 MPa, a uma temperatura de 100°C. Ademais, os polímeros inventivos possuem um módulo de armazenamento relativamente plano como uma função da temperatura em uma faixa de 0 a 100°C (ilustrado na figura 6) que é característico de copolímeros em bloco, e anteriormente desconhecido para um copolímero de olefina, especialmente um copolímero de etileno e uma ou mais α -olefinas alifáticas C_3 - C_8 . (Pelo termo "relativamente plano" neste contexto significa que o $\log$ de G' (em Pascals) decresce de menos que uma ordem de grandeza entre 50 e 100°C, preferivelmente entre 0 e 100°C).

[0091] Os interpolímeros inventivos poderão ser adicionalmente caracterizados por uma profundidade de penetração por análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 90°C bem como um módulo flexional de cerca de 20 MPa (3 kpsi) a 90 MPa (13 kpsi). Alternativamente, os interpolímeros inventivos poderão ter uma profundidade de penetração por análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de 104°C bem como um módulo flexional de pelo menos 20 MPa (3 kpsi). Eles poderão ser caracterizados por terem uma resistência à abrasão (ou perda de volume) de menos que 90 mm³. A figura 7 mostra a TMA (1 mm) contra o módulo flexional para os polímeros inventivos comparativamente com outros polímeros conhecidos. Os polímeros inventivos têm um balanço de flexibilidade-

resistência térmica significativamente melhor que os outros polímeros.

[0092] Adicionalmente, os interpolímeros de etileno/ α -olefina poderão ter um índice de fusão, I_2 , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferivelmente de 0,01 a 1000 g/10 minutos, mais preferivelmente de 0,01 a 500 g/10 minutos, e especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. Em certas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm um índice de fusão, I_2 , de 0,01 a 10 g/10 minutos, de 0,5 a 50 g/10 minutos, de 1 a 30 g/10 minutos, de 1 a 6 g/10 minutos, ou de 0,3 a 10 g/10 minutos. Em certas concretizações, o índice de fusão para os polímeros de etileno/ α -olefina é de 1 g/10 minutos, 3 g/10 minutos ou 5 g/10 minutos.

[0093] Os polímeros poderão ter pesos moleculares, M_w , de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol, preferivelmente de 1000 g/mol a 1.000.000 g/mol, mais preferivelmente de 10.000 g/mol a 500.000 g/mol, e especialmente de 10.000 g/mol a 300.000 g/mol. A densidade dos polímeros inventivos poderá ser de 0,80 a 0,99 g/cm³ e preferivelmente para polímeros compreendendo etileno de 0,85 g/cm³ a 0,97 g/cm³. Em certas concretizações, a densidade dos polímeros de etileno/ α -olefina varia de 0,860 a 0,925 g/cm³ ou de 0,867 a 0,910 g/cm³.

[0094] O processo para fazer os polímeros foi divulgado nos seguintes pedidos de patente: pedido de patente provisório U.S. n° 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; pedido de patente provisório U.S. n° 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; pedido de patente provisório U.S. n° 60/662.939, depositado em 17 de março de

2005; pedido de patente provisório U.S. n° 60/662.938, depositado em 17 de março de 2005; pedido de patente PCT n° PCT/US2005/008916, depositado em 17 de março de 2005; pedido de patente PCT n° PCT/US2005/008915, depositado em 17 de março de 2005; pedido de patente PCT n° PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005, todos os quais sendo aqui integralmente incorporados por referência. Por exemplo, um tal método compreende contatar etileno e opcionalmente um ou mais monômeros polimerizáveis por adição diferentes de etileno sob condições de polimerização por adição com uma composição de catalisador compreendendo:

a mistura ou produto de reação obtido combinando:

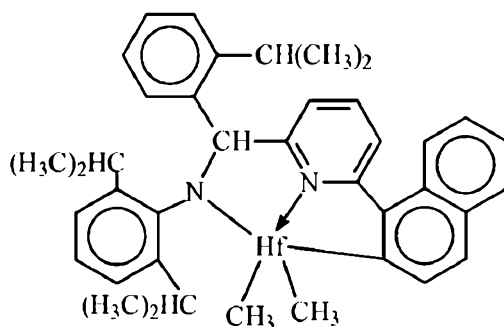
(A) um primeiro catalisador de polimerização de olefina tendo um alto índice de incorporação de comonômero,

(B) um segundo catalisador de polimerização de olefina tendo um índice de incorporação de comonômero menor que 90 por cento, preferivelmente menor que 50 por cento, mais preferivelmente menor que 5 por cento do índice de incorporação de comonômero do catalisador (A), e

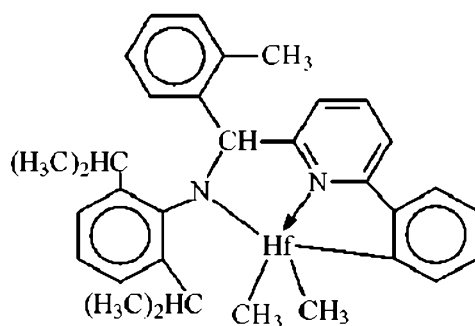
(C) um agente de translado de cadeia.

[0095] Catalisadores e agentes de translado de cadeia representativos são conforme segue.

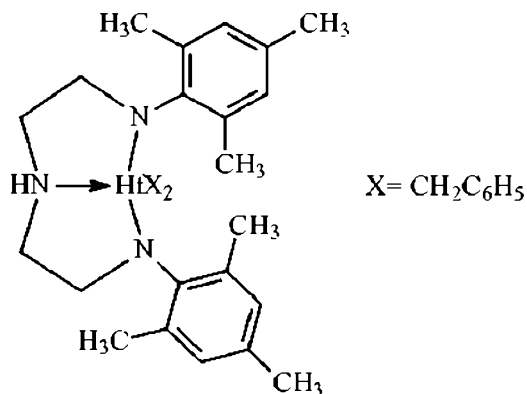
[0096] Catalisador (A1) é [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)]háfnio dimetila, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, pedido de patente U.S. n° de série 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



[0097] Catalisador (A2) é [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-metilfenil)(1,2-fenilen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)] háfnio dimetila, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, pedido de patente U.S. nº de série 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.

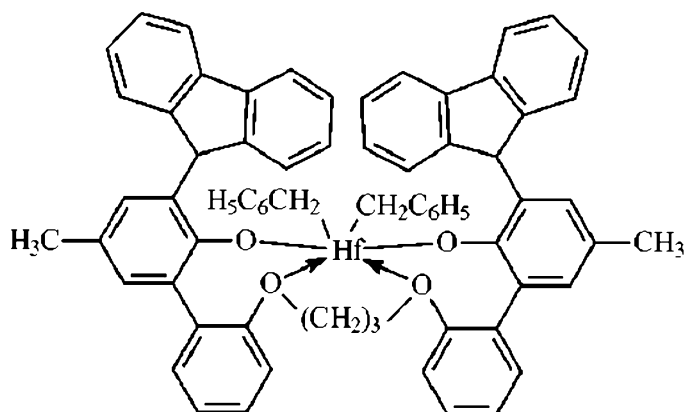


[0098] Catalisador (A3) é bis[N,N'''-(2,4,6-tri(metil)fenil)amido)etilenodiamina]háfnio dibenzila

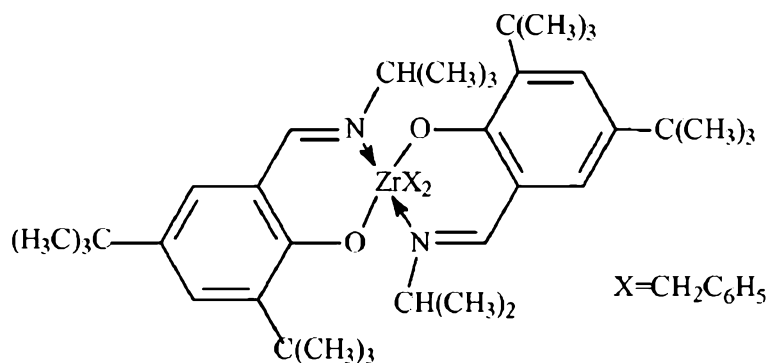


[0099] Catalisador (A4) é bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-

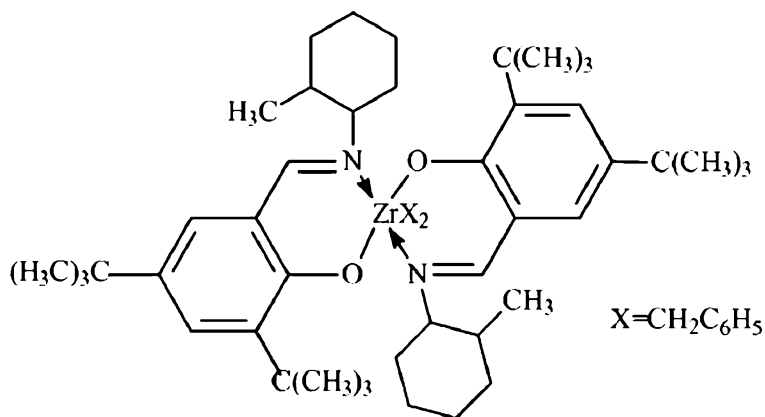
diil zircônio (IV) dibenzila, preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.



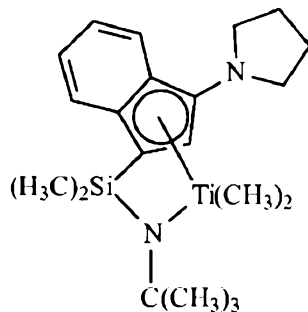
[0100] Catalisador (B1) é 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno) (1-(N-(1-metiletil)imino) metil) (2-oxoil) zircônio dibenzila



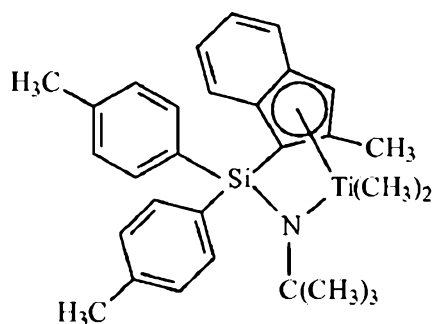
[0101] Catalisador (B2) é 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno) (1-(N-(2-metilciclohexil)imino) metil) (2-oxoil) zircônio dibenzila



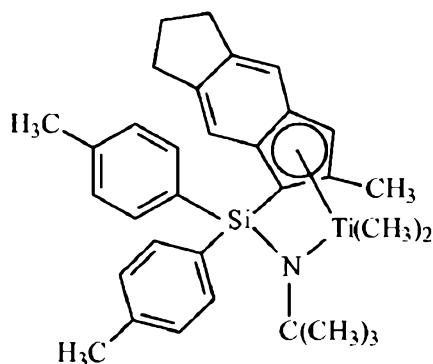
[0102] Catalisador (C1) é (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a- η -inden-1-il)silanotitânio dimetila preparado substancialmente de acordo com as técnicas da patente U.S. n° 6.268.444



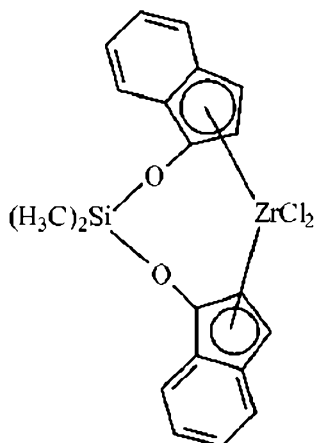
[0103] Catalisador (C2) é (t-butilamido)di(4-metilfenil(2-metil-1,2,3,3a,7a- η -inden-1-il)silanotitânio dimetila preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos da patente US-A-2003/004286



[0104] Catalisador (C3) é (t-butilamido)di(4-metilfenil(2-metil-1,2,3,3a,8a- η -s-indacen-1-il)silanotitânio dimetila preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos da patente US-A-2003/004286



[0105] Catalisador (D1) é dicloreto de bis(dimetildissiloxano) (indeno-1-il) zircônio, comercialmente disponível da Sigma-Aldrich:



Agentes de translado

[0106] Os agentes de translado empregados incluem dietilzinco, di(i-butil)zinco, di(n-hexil)zinco, trietilalumínio, trioctilalumínio, trietilgálio, i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octiln-octilalumínio di(piridina-2-metóxido), bis(n-octadecil)i-butilalumínio, 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), etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida), n-octilalumínio bis(dimetil(t-butil)silóxido, etilzinco (2,6-difenifenóxido), e etilzinco (t-butóxido).

[0107] Preferivelmente, o processo acima toma a forma de um processo em solução contínuo para formar copolímeros em bloco, especialmente c polímeros em multibloco, preferivelmente copolímeros em multibloco lineares de dois ou

mais monômeros, mais especialmente etileno e uma α -olefina C₄₋₂₀, usando múltiplos catalisadores que sejam capazes de interconversão. Isto é, os catalisadores são quimicamente distintos. Sob condições de polimerizações em solução contínua, o processo é idealmente adequado para a polimerização de misturas de monômeros segundo altas conversões de monômero. Sob estas condições de polimerização, o traslado do agente de traslado de cadeia para o catalisador torna-se favorável comparado ao crescimento de cadeia, e copolímeros em multibloco, especialmente copolímeros em multibloco lineares, são formados com alta eficiência.

[0108] Os interpolímeros inventivos poderão ser diferenciados de copolímeros aleatórios, misturas de polímeros, e copolímeros em bloco convencionais, preparados por adição sequencial de monômero, catalisadores fluxionais, técnicas de polimerização viva aniônica ou catiônica. Em particular, comparado com um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e mesmo teor de monômero a cristalinidade ou módulo equivalente, os interpolímeros inventivos tem resistência térmica melhor (mais alta), conforme medida por ponto de fusão, temperatura de penetração de TMA mais alta, mais alta carga de ruptura a altas temperaturas, e/ou mais alto módulo de armazenamento de torção a altas temperaturas conforme determinada por análise mecânica dinâmica. Comparativamente com um copolímero aleatório compreendendo os mesmos monômeros e teor de monômero, os interpolímeros inventivos têm deformação permanente por compressão mais baixa, particularmente em altas temperaturas, mais baixo relaxamento de tensão, resistência à deformação mais alta, resistência

mais alta à rasgadura, maior resistência de blocagem, formação mais rápida devido à temperatura de cristalização (solidificação) mais alta, recuperação mais alta (particularmente em temperaturas elevadas), melhor resistência à abrasão, força retrativa mais alta, e melhor aceitação de óleos e cargas.

[0109] Os interpolímeros inventivos também exibem uma relação única de cristalização e distribuição de ramificação. Isto é, os interpolímeros inventivos apresentam uma diferença relativamente grande entre a temperatura pico mais alta medida usando CRYSTAF e DSC como uma função do calor de fusão, especialmente comparado com copolímeros aleatórios compreendendo os mesmos monômeros e níveis de monômero ou misturas físicas de polímeros, tais como uma mistura de um polímero de alta densidade e um copolímero de densidade mais baixa, a uma densidade global equivalente. Acredita-se que esta característica única dos interpolímeros inventivos se deva à distribuição única do comonômero em blocos dentro da cadeia polimérica principal. Em particular, os interpolímeros inventivos poderão compreender blocos alternantes com diferentes teores de comonômero (incluindo blocos de homopolímero). Os interpolímeros inventivos também poderão compreender uma distribuição em número e/ou tamanho de blocos de diferente densidade ou teor de comonômero, que seja uma distribuição do tipo de Schultz-Flory. Ademais, os interpolímeros inventivos também um único ponto de fusão pico e perfil de cristalização que é substancialmente independente de densidade, módulo, e morfologia do polímero. Em uma concretização preferida, a ordem microcristalina dos polímeros demonstra esferulitos e lamelas que são

distinguíveis dos copolímeros em bloco aleatórios, mesmo com valores de PDI que sejam menores que 1,7, ou até menores que 1,5, abaixo até menores que 1,3.

[0110] Ademais, os interpolímeros inventivos poderão ser preparados usando técnicas para influenciar o grau ou nível de presença de blocos ("blockiness"). Isto é a quantidade de comonômero e comprimento de cada bloco ou segmento de polímero que poderá ser alterado controlando a proporção e o tipo dos catalisadores e agente de translado bem como a temperatura da polimerização, e outras variáveis da polimerização. Um benefício surpreendente deste fenômeno é a descoberta de que à medida que o grau de presença de blocos aumenta, as propriedades óticas, propriedades de resistência à rasgadura, e recuperação em altas temperaturas do polímero resultante são melhoradas. Em particular, a névoa decresce, enquanto que as propriedades de limpidez, resistência à rasgadura, e recuperação em altas temperaturas aumentam à medida que o número médio de blocos no polímero aumenta. Selecionando combinações de agentes de translado e catalisadores tendo a desejada habilidade de transferência de cadeia (altas taxas de translado com baixos níveis de terminação de cadeia) outras formas de terminação de polímeros são eficazmente suprimidas. Consequentemente, pouca ou nenhuma eliminação de β -hidreto é observada na polimerização de misturas de comonômeros de etileno/ α -olefina de acordo com concretizações da invenção, e os blocos cristalinos resultantes são altamente, ou substancialmente completamente, lineares, possuindo pouca ou nenhuma ramificação de cadeia longa.

[0111] Polímeros com terminações de cadeia altamente

cristalinas poderão ser seletivamente preparados de acordo com concretizações divulgadas aqui. Em aplicações de elastômeros, reduzir a quantidade relativa de polímero que termina com um bloco amorfo reduz o efeito diluidor intramolecular em regiões cristalinas. Este resultado poderá ser obtido escolhendo-se agentes de translado de cadeia e catalisadores tendo a resposta apropriada a hidrogênio ou outros terminantes de cadeia. Especificamente, se o catalisador que produz polímeros altamente cristalinos for mais suscetível a terminações de cadeia (tal como pelo uso de hidrogênio) que o catalisador responsável por produzir o segmento de polímero menos cristalino (tal como através de incorporação de comonômero, régio-erro, ou formação atática mais altos), então os segmentos de polímero altamente cristalinos vão preferencialmente ocupar as porções terminais do polímero. Os grupos terminantes resultantes não só serão cristalinos, mas, quando da terminação, o sítio de catalisador formador de polímero altamente cristalino estará novamente disponível para a re-iniciação da formação de polímero. Daí, o polímero inicialmente formado será outro segmento de polímero altamente cristalino. Consequentemente, ambas as extremidades do copolímero em multibloco serão preferivelmente altamente cristalinos.

[0112] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina usados nas concretizações aqui serão preferivelmente interpolímeros de etileno com pelo menos uma α -olefina C_3-C_{20} . Copolímeros de etileno e uma α -olefina C_3-C_{20} são especialmente preferidos. Os interpolímeros poderão adicionalmente compreender uma diolefina C_4-C_{18} e/ou um alquenilbenzeno. Comonômeros insaturados adequados úteis para polimerizar com etileno

incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, alquenilbenzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas C_3 - C_{20} tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e assemelhados. 1-Buteno e 1-octeno são especialmente preferidos. Outros monômeros adequados incluem estireno, estirenos halo- ou alquil-substituídos, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (p. ex., ciclopenteno, ciclohexeno e cicloocteno).

[0113] Conquanto interpolímeros de etileno- α -olefina sejam polímeros preferidos, outros polímeros de etileno/olefina também poderão ser usados. Olefinas, conforme usado aqui, refere-se a uma família de compostos baseados em hidrocarbonetos insaturados com pelo menos uma ligação carbono-carbono. Dependendo da seleção de catalisadores, qualquer olefina poderá ser usada em concretizações da invenção. Preferivelmente, olefinas adequadas são compostos C_3 - C_{20} alifáticos ou aromáticos contendo insaturação vinílica, bem como compostos cíclicos, tais como ciclobuteno, ciclopenteno, diciclopentadieno, e norborneno, incluindo, mas não limitados a, norborneno substituído na posição 5 ou 6 com grupos hidrocarbila ou ciclohidrocarbila C_1 - C_{20} . Também incluídas estão misturas de tais olefinas bem como misturas de tais olefinas com compostos de diolefina C_4 - C_{40} .

[0114] Exemplos de monômeros de olefina incluem, mas não estão limitados a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-

penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohe-xano, norbornadieno, etilideno norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, dicitlopentadieno, cicloocteno, dienos C_4-C_{40} , incluindo, mas não limitados a, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras α -olefinas C_4-C_{40} , e assemelhados. Em certas concretizações, a α -olefina é propileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma combinação destes. Não obstante qualquer grupo hidrocarboneto contendo vinila poder potencialmente ser usado em concretizações da invenção, aspectos práticos tais como disponibilidade de monômero, custo, e a habilidade de convenientemente remover monômero não reagido do polímero resultante poderão se tornar problemáticos na medida em que o peso molecular do monômero se torne demasiadamente alto.

[0115] Os processos de polimerização descritos aqui são bem adequados para a produção de polímeros de olefina compreendendo monômeros aromáticos de monovinilideno, incluindo estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, t-butil estireno, e assemelhados. Em particular, interpolímeros compreendendo etileno e estireno poderão ser preparados seguindo os ensinamentos aqui. Opcionalmente, poderão ser preparados copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma α -olefina C_3-C_{20} , opcionalmente contendo um dieno C_4-C_{20} tendo propriedades melhoradas.

[0116] Monômeros de dieno não conjugados adequados poderão ser um dieno de hidrocarboneto de cadeia linear, cadeia ramificada, ou cíclica tendo 6 a 15 átomos de carbono. Exemplos de dienos não conjugados adequados incluem, mas não estão limitados a, dienos acíclicos de cadeia linear, tais

como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadeia ramificada, tais como 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, e isômeros mistos de dihidromiriceno, e dihidroocineno, dienos alicíclicos de anel linear. tais como 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, e 1,5-ciclododecadieno; e dienos de anéis múltiplos alicíclicos fusionados ou em ponte, tais como tetrahydroindeno, metil tetrahydroindeno, dicitopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquenila, alquilideno, cicloalquenila e cicloalquilideno norbornenos, tais como 5-metileno-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos dienos tipicamente usados para preparar EPDMs, os dienos particularmente preferidos são 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB), e dicitopentadieno (DCPD). Os dienos especialmente preferidos são 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD).

[0117] Uma classe de polímeros desejáveis que poderão ser feitos de acordo com concretizações da invenção são interpolímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina C_3 - C_{20} , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno. α -Olefinas preferidas para uso nesta concretização da presente invenção são designados pela fórmula $CH_2=CHR^*$, onde R^* é um grupo alquila linear ou ramificado com 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de α -olefinas adequadas incluem, mas não estão limitadas a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente

preferida é o propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente referidos como polímeros de EP ou EPDM. Dienos adequados para uso na preparação de tais polímeros, especialmente polímeros tipo de EPDM em multibloco, incluem dienos cíclicos ou policíclicos, de cadeia linear ou ramificada, conjugados ou não conjugados compreendendo 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 o 5-etilideno-2-norborneno.

[0118] Uma vez que os polímeros contendo dieno compreendem segmentos ou blocos alternantes contendo quantidades maiores ou menores do dieno (incluindo nenhum) e α -olefina (incluindo nenhuma), a quantidade total de dieno e α -olefina poderá ser reduzida sem perda de propriedades subsequentes do polímero. Isto é, porque os monômeros de dieno e α -olefina são preferencialmente incorporados a um tipo de bloco do polímero ao invés de uniformemente ou aleatoriamente ao longo do polímero, eles são mais eficientemente utilizados e subsequentemente a densidade de reticulação do polímero poderá ser melhor controlada. Tais elastômeros reticuláveis e os produtos curados apresentam propriedades vantajosas, incluindo carga de ruptura mais alta e melhor recuperação elástica.

[0119] Em algumas concretizações, os interpolímeros inventivos poderão ser feitos com dois catalisadores incorporando diferentes quantidades de comonômero tendo uma razão em peso de blocos assim formados de 95:5 a 5:95. Os polímeros elastoméricos desejavelmente têm 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 α -olefina de 10 a 80 por cento, com base no peso total do polímero. Ademais, preferivelmente, os polímeros elastoméricos em multibloco têm 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 α -olefina de 10 a 40 por cento, com base no peso total do polímero. Polímeros preferidos são polímeros de alto peso molecular, tendo um peso molecular médio ponderal (M_w) 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 de menos que 3,5, mais preferivelmente menos que 3,0, e uma viscosidade Mooney (ML(1+4)125°C) de 1 a 250. Mais preferivelmente, tais polímeros têm um teor de etileno de 65 a 75 por cento, um teor de dieno de 0 a 6 por cento, e um teor de α -olefina de 20 a 35 por cento.

[0120] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina poderão ser funcionalizados incorporando pelo menos um grupo funcional à sua estrutura de polímero. Grupos funcionais exemplificativos poderão incluir, por exemplo, ácidos carboxílicos mono- e di-funcionais etilenicamente insaturados, anidridos de ácidos carboxílicos mono- e di-funcionais etilenicamente insaturados, sais destes e ésteres destes. Tais grupos funcionais poderão ser enxertados em um interpolímero de etileno/ α -olefina, ou poderão ser copolimerizados com etileno e um comonômero adicional opcional para formar um interpolímero de etileno, o comonômero funcional e, opcionalmente, outro(s) comonômero(s). Meios para enxertar grupos funcionais no polietileno são descritos, por exemplo, nas patentes U.S. n^{os} 4.762.890, 4.927.888, e 4.950.541, as divulgações destas patentes sendo aqui integralmente

incorporadas por referência. Um grupo funcional particularmente útil é anidrido maleico.

[0121] A quantidade de grupo funcional presente no interpolímero funcional poderá variar. Tipicamente, o grupo funcional poderá estar presente em um interpolímero funcionalizado tipo copolímero em uma quantidade de pelo menos cerca de 1,0 por cento em peso, preferivelmente pelo menos cerca de 5 por cento em peso, e o mais preferivelmente pelo menos cerca de 7 por cento em peso. Tipicamente, o grupo funcional poderá estar presente em um interpolímero funcionalizado tipo copolímero em uma quantidade de menos que cerca de 40 por cento em peso, preferivelmente menos que cerca de 30 por cento em peso, e mais preferivelmente menos que cerca de 25 por cento em peso.

Métodos de Ensaio

[0122] Nos exemplos a seguir, as seguintes técnicas analíticas são empregadas:

Método de GPC para Amostras 1-4 e A-C

[0123] Um robô manuseador de líquido automatizado equipado com um conjunto de agulhas aquecidas a 160°C é usado para adicionar suficiente 1,2,4-triclorobenzeno estabilizado com 300 ppm de Ionol para cada amostra de polímero secada para dar uma concentração final de 30 mg/mL. Uma pequena haste agitadora de vidro é colocada em cada tubo e as amostras são aquecidas a 160°C durante 2 horas em um agitador orbital aquecido girando a 250 rpm. A solução de polímero concentrada é então diluída até 1 mg/mL usando o robô manuseador de líquido automatizado e o conjunto de agulhas aquecidas a 160°C.

[0124] Um sistema de GPC Symyx Rapid é usado para

determinar os dados de peso molecular para cada amostra. Um conjunto de bomba Gilson 350 ajustado para uma taxa de fluxo de 2,0 mL/min é usado 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 micrometros (μm) Mixed B 300 mm x 7,5 mm colocadas em série e aquecidas a 160°C. Um Detector Polymer Labs ELS 1000 é usado com o conjunto de Evaporador ajustado em 250°C, o Nebulizador ajustado em 165°C, e a taxa de fluxo de nitrogênio a 1,8 SLM a uma pressão de 400-600 kPa (60-80 psi) de N₂. As amostras de polímero são aquecidas a 160°C e cada amostra é injetada em um laço de 250 μL usando o robô de manuseio de líquido e uma agulha aquecida. Uma análise em série das amostras de polímero usando dois laços chaveados ("switched loops") e injeções sobrepostas ("overlapping injections") são usados. Os dados das amostras são coletados e analisados usando o software Symyx Epoch^{MR}. Os picos são manualmente integrados e as informações de peso molecular reportadas não corrigidas contra uma curva de calibração padrão de poliéster.

Método CRYSTAF Padrão

[0125] Distribuições de ramificações são determinadas por Análise de Fracionamento por Cristalização (CRYSTAF) usando uma unidade CRYSTAF 200 comercialmente disponível da PolymerChar, Valencia, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66 mg/mL) durante 1 h 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 de infravermelho é usado para medir as concentrações da solução de polímero. A concentração solúvel cumulativa é medida à medida que o polímero cristaliza

enquanto a temperatura é reduzida. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

[0126] A temperatura pico e a área de CRYSTAF são identificadas pelo módulo de análise de pico incluído no software CRYSTAF (Versão 2001.b, PolymerChar, Valencia, Espanha). A rotina de busca do pico de CRYSTAF identifica uma temperatura pico como um máximo na curva dW/dT e a área entre as maiores inflexões positivas de cada lado do pico identificado na curva derivada. Para calcular a curva de CRYSTAF, os parâmetros de processamento preferidos são com a temperatura limite de 70°C e com parâmetros de extrapolação acima da temperatura limite de 0,1, e abaixo da temperatura limite de 0,3.

Método Padrão de DSC (Excluindo Amostras 1-4 e A-C)

[0127] Os resultados de Calorimetria de Varredura Diferencial são determinados usando um DSC TAI modelo Q1000 equipado com um acessório de resfriamento RCS e um autoamostrador. Um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 mL/min é usado. A amostra é pressionada para dentro de uma película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e então resfriada ao ar até a temperatura ambiente (25°C). 3-10 mg de material são então cortados em discos com 6 mm de diâmetro, acuradamente pesados, colocados em uma panela de alumínio leve (cerca de 50 mg), que é em seguida fechada e recravada. O comportamento térmico da amostra é investigado com o seguinte perfil de temperatura. A amostra é rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotermicamente durante 3 minutos para remover qualquer histórico térmico prévio. 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. Em seguida, a amostra é aquecida até 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas de resfriamento e segundo aquecimento são registradas.

[0128] O pico de fusão de DSC é medido como o máximo em taxa de fluxo de calor (W/g) com relação à linha base linear traçada entre -30°C e o fim da fusão. O calor de fusão é medido como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o fim da fusão usando uma linha base linear.

Método de GPC (Excluindo Amostras 1-4 e A-C)

[0129] O sistema cromatográfico de permeação de gel consiste de um instrumento Polymer Laboratories Model PL-210 ou Polymer Laboratories Model PL-220. A coluna e os compartimentos do carrossel são operados a 140°C. São usadas três colunas Mixed-B de 10 micra da Polymer Laboratories. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras são preparadas a uma concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). As amostras são preparadas agitando ligeiramente durante 2 horas a 160°C. O volume de injeção usado é de 100 microlitros e a taxa de fluxo é de 1,0 mL/minuto.

[0130] A calibração do conjunto de colunas de GPC é realizada com 21 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, arrançados em 6 misturas de "coquetéis" com pelo menos uma década de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados com 0,025 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais a ou maiores que 1.000.000, e com

0,05 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com agitação suave durante 30 minutos. As misturas com padrões estreitos são processadas primeiro e de maneira a reduzir o componente de maior peso molecular para minimizar a degradação. Os pesos moleculares pico dos padrões de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a seguinte equação (conforme descrita por Williams e Ward, J. Poly, Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968):

$$M_{\text{polietileno}} = 0,431 (M_{\text{poliestireno}}).$$

[0131] Cálculos de peso molecular equivalente de polietileno são realizados usando o software Viscotek TriSec Versão 3.0.

Deformação Permanente

[0132] A deformação permanente é medida de acordo com ASTM D 395. A amostra é preparada empilhando discos circulares com 25,4 mm de diâmetro de 3,2 mm, 2,0 mm, e 0,25 mm de espessura até uma espessura total de 12,7 mm ser alcançada. Os discos são cortados de placas de 12,7 cm x 12,7 cm moldadas por compressão com uma prensa aquecida sob as seguintes condições: pressão zero durante 3 min a 190°C, seguido de 86 MPa durante 2 min a 190°C, seguido de resfriamento dentro da prensa com água fria corrente a 86 MPa.

Densidade

[0133] Amostras para medições de densidade são preparadas de acordo com ASTM D 1928. As medições são feitas dentro de uma hora da prensagem da amostra usando ASTM D792, Método B.

Flexional/Módulo Secante/Módulo de Armazenamento

[0134] Amostras são moldadas por compressão usando 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 Óticas

[0135] Películas com 0,4 mm de espessura são moldadas por compressão usando uma prensa aquecida (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de politetrafluoretileno, aquecidas a 190°C a 380 kPa (55 psi) durante 3 min, seguido de 1,3 MPa durante 3 min, e então 2,6 MPa durante 3 min. A película é então resfriada na prensa com água fria corrente a 1,3 MPa durante 1 min. As películas moldadas por compressão são usadas para medições óticas, comportamento sob tração, recuperação, e relaxamento de tensões.

[0136] A limpidez é medida usando um BYK Gardner Haze-gard conforme especificado em ASTM D 1746.

[0137] O brilho a 45° é medido usando um BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45° conforme especificado em ASTM D-2457.

[0138] A névoa interna é medida usando o BYK Gardner Haze-gard com base em ASTM D 1003 Procedimento A. O óleo mineral é aplicado à superfície da película para remover arranhões superficiais.

Propriedades Mecânicas - Tensional, Histerese, e Rasgadura

[0139] O comportamento de tensão-deformação sob tensão uniaxial é medido usando ASTM D 1708. As amostras são estiradas com um Instron a 500% min⁻¹ a 21°C. A resistência à tração e o alongamento na ruptura são reportados como uma média de 5 corpos de ensaio.

[0140] A histerese a 100% e 300% é determinada a partir de

um carregamento cíclico a deformações de 100% e 300% usando corpos de ensaio microtenseis de acordo com ASTM D 1708 com um instrumento Instron^{MR}. A amostra é carregada e descarregada a 267% min⁻¹ para 3 ciclos a 21°C. Os experimentos cíclicos a 300% e 80°C são conduzidos usando uma câmara ambiental. No experimento a 80°C, a amostra é deixada equilibrar durante 45 minutos à temperatura de ensaio antes do ensaio. No experimento cíclico a 300% de deformação a 21°C, a tensão retrativa a 150% de deformação do primeiro ciclo de descarregamento é anotada. O percentual de recuperação para todos os experimentos é calculado a partir do primeiro ciclo de descarregamento usando a deformação na qual a carga retornou à linha base. O percentual de recuperação é definido como:

$$\text{Recuperação \%} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

onde ϵ_f é a deformação tomada de um carregamento cíclico e ϵ_s é a deformação quando a carga retorna à linha base durante o primeiro ciclo de descarregamento.

[0141] O relaxamento de tensão é medido a 50 por cento de deformação e 37°C durante 12 horas usando um instrumento Instron^{MR} equipado com uma câmara ambiental. A geometria de calibre era 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Após equilibrada a 37°C durante 45 min na câmara ambiental, a amostra foi estirada a 50% a 333% min⁻¹. A tensão foi registrada como uma função do tempo para 12 horas. O relaxamento de tensão percentual após 12 horas foi calculado usando a fórmula:

$$\text{Relaxamento de tensão \%} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

onde L_0 é a carga a 50% de deformação no tempo 0 e L_{12} é a

carga a 50% de tensão após 12 horas.

[0142] Experimentos de rasgadura entalhada tensional são realizados em amostras tendo uma densidade de $0,88 \text{ g/cm}^3$ ou menos usando um instrumento Instron^{MR}. A geometria consiste de uma seção de calibre de 76 mm x 13 mm x 0,4 mm com um entalhe de 2 mm cortado na amostra na metade do comprimento do corpo de ensaio. A amostra é estirada a 508 mm min^{-1} a 21°C até se romper. A energia de rasgamento é calculada como a área sob a curva de tensão-alongamento até a deformação na carga máxima. É reportada uma média de pelo menos 3 corpos de ensaio.

TMA

[0143] A Análise Mecânica Térmica (Temperatura de Penetração) é conduzida em discos moldados por compressão com 30 mm de diâmetro x 3,3 mm de espessura, formados a 180°C e pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados bruscamente ao ar. O instrumento usado é um TMA 7, marca comercialmente disponível da Perkin-Elmer. No ensaio, uma sonda com uma ponta 1,5 mm de raio (P/N N519-0416) é aplicada ao disco de amostra com uma força de 1 N. A temperatura é aumentada a 5°C/min desde 25°C . A distância de penetração da sonda é medida como uma função da temperatura. O experimento termina quando a sonda tiver penetrado 1 mm na amostra.

DMA

[0144] A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) é medida em discos moldados por compressão formados em uma prensa aquecida a 180°C a uma pressão de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados na prensa a 90°C/min . Os ensaios são conduzidos usando um reômetro de deformação controlada ARES

(TA Instruments) equipado com adaptadores em balanço duplos para ensaios de torção.

[0145] Uma placa de 1,5 mm é prensada e cortada como uma barra com dimensões de 32x12 mm. A amostra é fixada em ambas as pontas por garras separadas por 10 mm (separação de garras ΔL) e submetida a sucessivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). A cada temperatura o módulo de torção G' é medido a uma frequência angular de 10 rad/s, a amplitude de deformação sendo mantida entre 0,1 por cento e 4 por cento para assegurar que o torque seja suficiente e que a medição permaneça no regime linear.

[0146] Uma força estática inicial de 10 g é mantida (módulo de auto-tensão) para evitar afrouxamento da amostra quando ocorrer a expansão térmica. Como consequência, a separação de garras ΔL aumenta com a temperatura, particularmente acima do ponto de fusão ou amolecimento da amostra de polímero. O ensaio pára na temperatura máxima ou quando o espaço entre as garras atingir 65 mm.

Índice de Fusão

[0147] O índice de fusão, ou I_2 , é medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/2,16 kg e o índice de fusão, ou I_{10} , também é medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/10 kg.

ATREF

[0148] A análise por fracionamento por eluição em temperatura crescente analítico (ATREF) é conduzida usando o método descrito na patente U.S. n° 4.798.081 e Wilde; L, Ryle, T.R.; Knobloch, D.C.; Peat, I.R.: *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*, J. Polym Sci., 20 , 441-455 (1982), que são aqui

integralmente incorporados por referência. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e deixada cristalizar em uma coluna contendo um suporte inerte (granalha de aço inoxidável) lentamente reduzindo a temperatura até 20°C a uma taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é equipada com um detector de infravermelho. Uma curva de cromatograma de ATREF é então gerada eluindo a amostra de polímero cristalizada da coluna lentamente aumentando a temperatura do solvente (triclorobenzeno) eluindo de 20 a 120°C a uma taxa de 1,5°C/min.

Análise de NMR de C¹³

[0149] As amostras são preparadas adicionando aproximadamente 3 g de uma mistura a 50/50 de tetracloroetano-d²/ortodiclorobenzeno a 0,4 g de amostra em um tubo de NMR de 10 mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo o tubo e seu conteúdo até 150°C. Os dados são coletados usando um espectrômetro JEOL Eclipse^{MR} 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity Plus^{MR} de 400MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância de C¹³ de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos usando 4000 transientes por arquivo de dados com um retardo de repetição de pulso de 6 segundos. Para alcançar um sinal-para-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 pontos de dados. As amostras são analisadas a 130°C em uma sonda de banda larga de 10 mm. A incorporação de comonômero é determinada usando o método de tríade de Randall (Randall, J.C, JMS-Ver. Macrom. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989), que é aqui integralmente incorporado por referência.

Fracionamento de Polímero por TREF

[0150] O fracionamento por TREF em grande escala é realizado dissolvendo 15-20 g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) agitando durante 4 horas a 160°C. A solução de polímero é forçada por nitrogênio a 100 kPa (15 psig) para uma coluna de aço de 7,6 cm x 12 cm (3 polegadas por 4 pés) carregado com uma mistura a 60:40 (v:v) de contas de vidro de qualidade técnica, esféricas com 600 - 425 μm (malha 30 - 40) (comercialmente disponíveis da Potters Industries, HC Box 20, Brownwood, TX, 76801) e granalha de corte de arame de aço inoxidável com diâmetro de 0,7 mm (0,028") (comercialmente disponíveis da Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY 14120). A coluna é imersa em uma camisa de óleo termicamente controlada, inicialmente ajustada em 160°C. A coluna é primeiramente resfriada balisticamente até 125°C, então lentamente resfriada até 20°C a 0,04°C por minuto e mantida durante uma hora. TCB fresco é introduzido a cerca de 65 mL/min enquanto a temperatura é aumentada a 0,167°C por minuto.

[0151] Porções de aproximadamente 2000 mL de eluente da coluna de TREF preparativa são coletadas em um coletor de frações aquecido, de 16 estações. O polímero é concentrado em cada fração usando um evaporador rotativo até cerca de 50 a 100 mL da solução de polímero permanecer. As soluções concentradas são deixadas em repouso da noite para o dia antes de adicionar excesso de metanol, filtrar, e enxaguar (aprox. 300-500 mL de metanol incluindo o enxague final). A etapa de filtração é realizada estação de filtração assistida por vácuo de posição 3 usando 5,0 μm de papel de filtro revestido com politetrafluoretileno (comercialmente

disponível da Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750). As frações filtradas são secadas da noite para o dia em uma estufa a vácuo a 60°C e pesadas em uma balança analítica antes de ensaios adicionais.

Resistência de Fundido (MS)

[0152] A resistência de fundido (MS) é medida usando um reômetro capilar adaptado com uma matriz com 2,1 mm de diâmetro, 20:1 com um ângulo de entrada de aproximadamente 45 graus. Após equilibrar as amostras a 190°C durante 10 minutos, o pistão é operado a uma velocidade de 2,54 cm/minuto (1 polegada/minuto). A temperatura de ensaio padrão é de 190°C. A amostra é estirada uniaxialmente para um conjunto de nipes aceleradores localizados 100 mm abaixo da matriz com uma aceleração de 2,4 mm/seg². A força trativa requerida é registrada como uma função da velocidade de tomada dos rolos de nipe. A força de tração máxima obtida durante o ensaio é definida como a resistência de fundido. No caso do fundido de polímero exibir ressonância de tomada, a resistência tracional antes do surgimento da ressonância de tomada foi adotada como resistência de fundido. A resistência de fundido é registrada em centiNewtons ("cN").

Catalisadores

[0153] O termo "da noite para o dia", caso usado, refere-se a um tempo 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 C₆₋₉ comercialmente disponíveis sob a designação comercial Isopar E®, da ExxonMobil Chemical Company. Caso o nome de algum composto aqui não coincida com a sua representação

estrutural, a representação estrutural prevalecerá. A síntese de todos os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos de verificação foram realizadas em uma atmosfera de nitrogênio seco usando técnicas de caixa seca. Todos os solventes usados eram de grau HPLC e foram secados antes do seu uso.

[0154] MMAO refere-se a metilalumoxano modificado, um metilalumoxano modificado com triisobutilalumínio comercialmente disponível da Akzo-Nobel Corporation.

[0155] A preparação do catalisador (B1) foi conduzida conforme segue.

a) Preparação de (1-metiletil)(2-hidróxi-3,5-di(t-butil)fenil)metilimina

[0156] 3,5-Di-t-butilsalicilaldeído (3,00 g) é adicionado a 10 mL de isopropilamina. A solução rapidamente se torna amarelo vivo. Após agitar lentamente à temperatura ambiente durante 3 horas, voláteis são removidos sob vácuo para produzir um sólido cristalino, amarelo vivo (97 por cento de rendimento).

b) Preparação de 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)zircônio dibenzila

[0157] Uma solução de (1-metiletil)(2-hidróxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605 g, 2,2 mmoles) 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 lentamente durante 30 min. Solvente é removido sob pressão reduzida para produzir o produto desejado na forma de um sólido marrom avermelhado.

[0158] A preparação do catalisador (B2) é conduzida conforme segue.

a) Preparação de (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina

[0159] 2-Metilciclohexilamina (8,44 mL, 64,0 mmoles) é dissolvida em metanol (90 mL), e di-t-butilsalicilaldeído (10,00 g, 42,67 mmoles) é adicionado. A mistura reagente é agitada lentamente durante três horas e então resfriada até -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. A NMR de H^1 é consistente com o produto desejado como uma mistura de isômeros.

b) Preparação de bis-(1-(2-metilciclohexil)etil))(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zircônio dibenzila

[0160] Uma solução de (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63 g, 23,2 mmoles) em 200 mL de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de $Zn(CH_2Ph)_4$ (5,28 g, 11,6 mmoles) em 600 mL de tolueno. A solução amarelo escura resultante é agitada lentamente durante 1 hora a 25°C. A solução é adicionalmente diluída com 680 mL de tolueno para dar uma solução tendo uma concentração de 0,00783 M.

[0161] Cocatalisador 1 Uma mistura de sais de metildi(alquil C_{14-18})amônio de borato de tetraquis(pentafluorfenila) (daqui por diante borato de armeenio), preparada pela reação de uma triálquilamina (Armeen^{MR} M2HT, comercialmente disponível da Akzo-Nobel, Inc.), HCl e $Li[B(C_6F_5)_4]$, substancialmente conforme divulgado na patente U.S. n° 5.919.9883, ex. 2.

[0162] Cocatalisador 2 Sal de alquil (C_{14-18})dimetilamônio

de bis(tris(pentafluorfenil)-alumano)-2-undecilimidazolidamisto, preparado de acordo com a patente U.S. nº 6.395.671, ex. 16.

Agentes de Translado

Os agentes de translado 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(piridina-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(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-azacicloheptanoamida) (SA17), n-octilalumínio bis(dimetil(t-butil)silóxido) (SA18), etilzinco (2,6-difenifenóxido) (SA19), e etilzinco (t-butóxido) (SA20).

Exemplos 1-4, Comparativo A-C

Condições Gerais de Polimerização Paralela de Alta Velocidade de Produção

[0163] As polimerizações são conduzidas usando um reator de polimerização paralelo (PPR), de alta velocidade de produção, comercialmente disponível da Symyx Technologies, Inc., e operado substancialmente de acordo com as patentes U.S. nºs 6.248.540, 6.030.917, 6,362.309, 6.306.658 e 6.316.663. Copolimerizações de etileno são conduzidas a 130°C

e 1,4 MPa (200 psi) com etileno sob demanda usado 1,2 equivalentes de cocatalisador 1 com base no catalisador total usado (1,1 equivalentes quando MMAO estiver presente). Uma série de polimerizações são conduzidas em um reator de pressão paralelo (PPR) constituído de 48 células de reator individuais em um arranjo de 6 x 8 que são providos com um tubo pré-pesado. O volume de trabalho em cada célula de reator é de 6000 µL. Cada célula tem temperatura e pressão controladas com agitação provida por pás agitadoras individuais. O gás de monômero e o gás de resfriamento rápido são canalizados diretamente para a unidade de PPR e controlados por válvulas automáticas. Reagentes líquidos são roboticamente adicionados a cada célula de reator através de seringas e o solvente de reservatório são alcanos mistos. A ordem de adição é alcanos mistos (4 mL), etileno, comonômero de 1-octeno (1 mL), cocatalisador 1, ou mistura de cocatalisador 1/MMAO, agente de translado, e catalisador ou mistura de catalisadores. Quando uma mistura de cocatalisador 1 e MMAO ou uma mistura de dois catalisadores é usada, os reagentes são pré-misturados em um pequeno frasco imediatamente antes da adição ao reator. Quando um reagente é omitido em um experimento, a ordem de adição acima é mantida. As polimerizações são conduzidas durante aproximadamente 1-2 minutos, até consumos de etileno predeterminados serem atingidos. Após resfriamento rápido com CO, os reatores são resfriados e os tubos de vidro descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade secadora vácuo/centrífuga, e secados durante 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e o peso da tara dá o rendimento líquido em polímero. Os resultados estão contidos na tabela 1. Na tabela

1 e outros locais no pedido, compostos comparativos são indicados por um asterisco (*).

[0164] Os exemplos 1-4 demonstram a síntese de copolímeros em bloco lineares pela presente invenção conforme evidenciados pela formação de um copolímero essencialmente monomodal com MWD muito estreitado DEZ está presente e um produto com distribuição de peso molecular ampla, bimodal (uma mistura de polímeros separadamente produzidos) na ausência de DEZ. Devido ao fato de que o catalisador (A1) ser conhecido por incorporar mais octeno que o catalisador (B1), os diferentes blocos ou segmentos dos copolímeros resultantes da invenção são distinguíveis com base na ramificação ou densidade.

Tabela 1

Ex.	Cat. (A1) (μmol)	Cat. (B1) (μmol)	Cocat. (μmol)	MMAO (μmol)	Ag. Transl. (μmol)	Rendimento (g)	M_n	M_w/M_n	hexilas ¹
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 ²	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

¹ Teor de cadeias C₆ ou superior por 1000 carbonos

² Distribuição bimodal de peso molecular

[0165] Poderá ser visto que os polímeros produzidos de acordo com a invenção têm uma polidispersidade (M_w/M_n) relativamente estreita e um teor de copolímero em bloco maior (trímero, tetrâmero, ou superior) que polímeros preparados na ausência do agente de translado.

[0166] Dados caracterizantes adicionais para os polímeros da tabela 1 são determinados com referência às figuras. Mais especificamente, os resultados de DSC e ATREF mostram o seguinte:

[0167] A curva de DSC para o polímero do exemplo 1 mostra um ponto de fusão (T_m) de 115,7°C com um calor de fusão de 158,1 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 34,5°C com uma área de pico de 52,9 por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 81,2°C.

[0168] A curva de DSC para o polímero do exemplo 2 mostra um ponto de fusão (T_m) de 109,7°C com um calor de fusão de 214,0 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 46,2°C com uma área de pico de 57,0 por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 63,5°C.

[0169] A curva de DSC 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 correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 66,1°C com uma área de pico de 71,8 por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 54,6°C.

[0170] A curva de DSC 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 correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 30°C com uma área de pico de 18,2 por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 74,5°C.

[0171] A curva de DSC para o exemplo comparativo A mostra

um ponto de fusão (T_m) de 90,0°C com um calor de fusão de 86,7 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 48,5°C com uma área de pico de 29,4 por cento. Ambos estes valores são consistentes com uma resina que seja baixa de densidade. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 41,8°C.

[0172] A curva de DSC para o comparativo B mostra um ponto de fusão (T_m) de 129,8°C com um calor de fusão de 237,0 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 82,4°C com uma área pico de 83,7 por cento. Ambos estes valores são consistentes com uma resina que seja alta em densidade. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 47,4°C.

[0173] A curva de DSC para o comparativo C mostra um ponto de fusão (T_m) de 125,3°C com um calor de fusão de 143,0 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 81,8°C com uma área pico de 34,7 por cento e um pico cristalino mais baixo em 52,4°C. A separação entre estes picos é consistente com a presença de um polímero com alta cristalinidade e um com baixa cristalinidade. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 43,5°C.

Exemplos 5-19, Comparativos D-F, Polimerização em Solução Contínua, Catalisador Al/B2 + DEZ

[0174] Polimerizações em solução contínuas são realizadas em um reator de autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos (Isopar^{MR} E comercialmente disponível da ExxonMobil Chemical Company), etileno a 1,22 kg/hora (2,70 lbs/hora), 1-octeno, e hidrogênio (quando usado) são supridos a um reator de 3,8 L equipado com uma camisa para controle de temperatura e um

termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida por um controlador de fluxo de massa. Uma bomba de diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão do reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de limpeza para as linhas de catalisador e cocatalisador 1 e o agitador de reator. Estes fluxos são medidos por fluxômetros de massa Micro-Motion e controlados por válvulas de controle ou por ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente remanescente é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (quando usado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para fornecer hidrogênio ao reator conforme necessidade. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada com o uso de um trocador de calor antes da entrada do reator. Esta corrente entra pelo fundo do reator. As soluções componentes do catalisador são medidas usando bombas e fluxômetros e são combinadas com o solvente de lavagem de catalisador e introduzidas no fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 3,45 MPa (500 psig) com agitação vigorosa. Produto é removido das linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são seguidas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida pela adição de uma pequena quantidade de água para dentro da linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando a mistura através de um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida passando através de um trocador de calor antes da desvolatilização. O produto de polímero é recuperado por extrusão usando uma extrusora desvolatilizadora e um pelotizador resfriado. Detalhes de processo e resultados estão contidos na tabela 2.

Propriedades de polímero selecionadas são providas na tabela 3.

Tabela 2: Detalhes de Processo para a Preparação de Polímeros Exemplificativos

Ex.	C ₈ H ₁₆ (kg/h)	Solv. (kg/h)	H ₂ (cm ³ /min) ¹	T (°C)	Ct. A1 (ppm) ²	Fluxo Ct. A1 (kg/h)	Ct. B2 (ppm) ³	Fluxo Ct. B2 (kg/h)	Conc. DEZ (%)	Fluxo DEZ (kg/h)	Conc. Coct. (%)	Fluxo Coct. (kg/h)	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	Taxa Poli ⁵ (kg/h)	Conv. (%) ⁶	Sólidos (%)	Efic. ⁷
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	71,4	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	90,31	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	90,22
19	0,32	"	"	122	71,1	0,06	"	"	"	0,09	1743	0,08	367	1,16	90,74	8,4	106,0

• Comparativo, não é exemplo da inv

¹ cm³/min padrões

² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil)(6-piridin-2-il)metano)]háfnio dimetila

³ bis-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butyl) fenil)imino)zircônio dibenzila

⁴ razão molar no reator

⁵ taxa de produção de polímero

⁶ percentual de conversão de etileno no reator

⁷ eficiência, kg de polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr

Tabela 3: Propriedades de Polímeros Exemplificativos

Ex.	Densidade (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	Calor de Fusão (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	Área Pico CRYSTAF (%)
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	109.600	53.300	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	129.600	28.700	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	4,2	114	80	30	83	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	43	73	57
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

[0175] Os polímeros resultantes são testados por DSC e ATREF conforme nos exemplos anteriores. Os resultados são conforme segue.

[0176] A curva de DSC para o polímero do exemplo 5 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 119,6°C com um calor de fusão de 60,0 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 47,6°C com uma área de pico de 59,5 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 72,0°C.

[0177] A curva de DSC para o polímero do exemplo 6 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 115,2°C com um calor de fusão de 60,4 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 44,2°C com uma área de pico de 62,7 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 71,0°C.

[0178] A curva de DSC para o polímero do exemplo 7 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 121,3°C com um calor de fusão de 69,1 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 49,2°C com uma área de pico de 29,4 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 72,1°C.

[0179] A curva de DSC para o polímero do exemplo 8 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 123,5°C com um calor de fusão de 67,9 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 80,1°C com uma área de pico de 12,7 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 43,4°C.

[0180] A curva de DSC para o polímero do exemplo 9 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 124,6°C com um calor de fusão de 73,5 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 80,8°C com uma área de pico de 16,0 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 43,8°C.

[0181] A curva de DSC para o polímero do exemplo 10 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 115,6°C com um calor de

fusão de 60,7 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 40,9°C com uma área de pico de 52,4 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 74,7°C.

[0182] A curva de DSC para o polímero do exemplo 11 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 113,6°C com um calor de fusão de 70,4 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 39,6°C com uma área de pico de 25,2 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 74,1°C.

[0183] A curva de DSC para o polímero do exemplo 12 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 113,2°C com um calor de fusão de 48,9 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico igual a ou acima de 30°C. (A $T_{CRYSTAF}$ para fins de cálculos adicionais é daí ajustada em 30°C). O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 83,2°C.

[0184] A curva de DSC para o polímero do exemplo 13 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 114,4°C com um calor de fusão de 49,4 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 33,8°C com uma área de pico de 7,7 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 84,4°C.

[0185] A curva de DSC para o polímero do exemplo 14 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 120,8°C com um calor de fusão de 127,9 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 72,9°C com uma área de pico de 92,2 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 47,9°C.

[0186] A curva de DSC para o polímero do exemplo 15 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 114,3°C com um calor de fusão de 36,2 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 32,3°C com uma área de pico de 9,8 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 82,0°C.

[0187] A curva de DSC para o polímero do exemplo 16 mostra

um pico com um ponto de fusão (T_m) de 116,6°C com um calor de fusão de 44,9 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 48,0°C com uma área de pico de 65,0 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 68,6°C.

[0188] A curva de DSC para o polímero do exemplo 17 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 116,0°C com um calor de fusão de 47,0 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 43,1°C com uma área de pico de 56,8 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 72,9°C.

[0189] A curva de DSC para o polímero do exemplo 18 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 120,5°C com um calor de fusão de 141,8 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 70,0°C com uma área de pico de 94,0 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 50,5°C.

[0190] A curva de DSC para o polímero do exemplo 19 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 124,8°C com um calor de fusão de 174,8 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 79,9°C com uma área de pico de 87,9 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 45,0°C.

[0191] A curva de DSC para o polímero do comparativo D mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 37,3°C com um calor de fusão de 31,6 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF não mostra nenhum pico igual a e acima de 30°C. Ambos estes valores são consistentes com uma resina que seja baixa em densidade. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 7,3°C.

[0192] A curva de DSC para o polímero do comparativo E mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 124,0°C com um calor de fusão de 179,3 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 79,3°C com uma área de pico de 94,6 por cento. Ambos estes valores são consistentes

com uma resina que é alta em densidade. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 44,6°C.

[0193] A curva de DSC para o polímero do comparativo F mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 124,8°C com um calor de fusão de 90,4 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 77,6°C com uma área de pico de 19,5 por cento. A separação entre os dois picos é consistente com a presença de ambos um polímero de alta cristalinidade e um de baixa cristalinidade. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 47,2°C.

Ensaaios de Propriedades Físicas

[0194] Amostras dos polímeros são avaliadas para propriedades físicas tais como propriedades de resistência em altas temperaturas, conforme evidenciado por ensaios de temperatura por TMA, resistência de blocagem de pelotas, recuperação de altas temperaturas, deformação permanente por altas temperaturas, e razão de módulo de armazenamento, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$. Diversos polímeros comercialmente disponíveis estão incluídos nos ensaios: o comparativo G* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY®, comercialmente disponível da The Dow Chemical Company), o comparativo H* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear, elastomérico (AFFINITY® EG8100, comercialmente disponível da The Dow Chemical Company), o comparativo I* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY® PL1840, comercialmente disponível da The Dow Chemical Company), o comparativo J* é um copolímero em tribloco de estireno/butadieno/estireno hidrogenado (KRATON^{MR} G1652, comercialmente disponível da KRATON Polymers), o comparativo

K* é um vulcanizado termoplástico (TPV, uma mistura de poliolefinas contendo disperso na mesma um elastômero reticulado). Os resultados são mostrados na tabela 4.

Tabela 4: Propriedades Mecânicas em Alta Temperatura

Ex.	Penetração TMA-1 mm (°C)	Res. Bloc. Pelotas kPa (lb/pé ²)	G' (25°C/ G' (100°C)	Recup. Def. 300% (80°C) (por cento)	Def. Perman. (70°C) (por cento)
D*	51	–	9	Falhou	–
E*	130	–	18	–	–
F*	70	6,8 (141)	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	–	42
17	108	0 (0)	4	82	47
18	125	–	10	–	–
19	133	–	9	–	–
G*	75	22,2 (463)	89	Falhou	100
H*	70	10,2 (213)	29	Falhou	100
I*	111	–	11	–	–
J*	107	–	5	Falhou	100
K*	152	–	3	–	40

[0195] Na tabela 4, o comparativo F* (que é uma mistura física de dois polímeros resultantes de polimerizações simultâneas usando catalisadores A1 e B1) tem uma temperatura de penetração de 1 mm de cerca de 70°C, enquanto que os exemplos 5 a 9 têm uma temperatura de penetração de 1 mm de 100°C ou maior. Ademais, os exemplos 10 a 19 têm uma temperatura de penetração de 1 mm de cerca de 85°C, enquanto que os exemplos 10 a 19 têm uma temperatura de penetração de

1 mm maior que 90°C ou até maior que 100°C. Isto mostra que os novos polímeros têm uma estabilidade dimensional melhor em temperaturas mais altas comparativamente com uma mistura física. O comparativo J* (um SEBS comercial) tem uma boa temperatura TMA 1 mm de cerca de 107°C, mais tem uma deformação permanente (temperatura alta 70°C) muito pobre de cerca de 100 por cento e também falhou na recuperação (a amostra quebrou) durante uma recuperação de deformação a 300% de alta temperatura (80°C). Portanto, os polímeros exemplificados têm uma única combinação de propriedades não disponíveis mesmo em alguns elastômeros termoplásticos de alto desempenho, comercialmente disponíveis.

[0196] Semelhantemente, a tabela 4 mostra uma baixa (boa) razão de módulo de armazenamento, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$, para os polímeros inventivos de 6 ou menos, enquanto que uma mistura física (comparativo F*) tem um módulo de armazenamento de 9 e um copolímero de etileno-octeno aleatório (comparativo G*) de densidade semelhante tem uma razão de módulo de armazenamento uma ordem de grandeza maior (89). É desejável que a razão de módulo de armazenamento de um polímero seja tão próxima quanto possível de 1. Tais polímeros não serão relativamente afetados pela temperatura, e artigos manufaturados feitos de tais polímeros poderão ser utilmente empregados ao longo de uma faixa de temperatura mais ampla. Esta característica de baixa razão de módulo de armazenamento e independência de temperatura é particularmente útil em aplicações de elastômeros tais como formulações adesivas sensíveis a pressão.

[0197] Os dados na tabela 4 também demonstram que os polímeros da invenção possuem resistência de blocagem de

pelotas melhorada. Em particular, o exemplo 5 tem uma resistência de blocagem de pelotas de 0 MPa, significando que ele é livremente fluente sob as condições testadas, comparativamente com os comparativos F e G que apresentam considerável blocagem. A resistência de blocagem é importante uma vez que o transporte de polímeros tendo altas resistências de blocagem poderá resultar no produto aglutinar ou grudar no armazenamento ou transporte, resultando em propriedades de manuseio pobres.

[0198] A deformação permanente em altas temperaturas (70°C) para os polímeros inventivos é geralmente boa, significando geralmente menos que cerca de 80 por cento, preferivelmente menos que cerca de 70 por cento e especialmente menos que cerca de 60 por cento. Em contraste, os comparativos F, G, H e J, todos apresentam uma deformação permanente a 70°C de 100 por cento (o valor máximo possível, indicando nenhuma recuperação). Uma boa deformação permanente em altas temperaturas é especialmente necessária para aplicações tais como gaxetas, perfis de janelas, o-rings, e assemelhados.

Tabela 5: Propriedades Mecânicas à Temperatura Ambiente

Ex.	Módulo Flex. (MPa)	Módulo Trativo (MPa)	Resist. Trativa (MPa)	Along. Ruptura (%)	Resist. Trativa (MPa)	Along. Ruptura (%)	Abrasão Perda Vol. (mm ³)	Trat. Entalh. Resit. Rasg.	Recup. Deform. 100% a 21°C (%)	Recup. Deform. 300% a 21°C (%)	Tensão Reträt. a 150% Def. (kPa)	Deform. Perman. 21°C (%)	Relax. Tensão a 50% de Deform.
D*	12	5	–	–	10	1074	–	–	91	83	760	–	–
E*	895	589	–	–	31	1029	–	–	–	–	–	–	–
F*	57	46	–	–	12	824	93	339	78	65	400	42	–
5	30	24	14	951	16	1116	48	–	87	74	790	14	33
6	33	29	–	–	14	938	–	–	–	75	861	13	–
7	44	37	15	846	14	854	39	–	82	73	810	20	–
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	–
9	43	38	–	–	12	823	–	–	–	–	–	25	–
10	23	23	–	–	14	902	–	–	86	75	860	12	–
11	30	26	–	–	16	1090	–	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	–	1247	91	75	700	17	–
13	16	14	–	–	13	814	–	691	91	–	–	21	–
14	212	160	–	–	29	857	–	–	–	–	–	–	–
15	18	14	12	1127	10	1573	–	2074	89	83	770	14	–
16	23	20	–	–	12	968	–	–	88	83	1040	13	–
17	20	18	–	–	13	1252	–	1274	13	83	920	4	–
18	323	239	–	–	30	808	–	–	–	–	–	–	–
19	706	483	–	–	36	871	–	–	–	–	–	–	–
G*	15	15	–	–	17	1000	–	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	–	–	15	829	–	569	87	60	380	23	–
I*	210	147	–	–	29	697	–	–	–	–	–	–	–
J*	–	–	–	–	32	609	–	–	93	96	1900	25	–
K*	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	30	–

¹ Testado a 51 cm/minuto² Medido a 38°C durante 12 horas.

[0199] A tabela 5 mostra resultados de propriedades mecânicas para os novos polímeros bem como para diversos polímeros comparativos em temperaturas ambiente. Poderá ser visto que os polímeros inventivos têm boa resistência à abrasão quando testados de acordo com ISO 4649, geralmente mostrando uma perda de volume de menos que cerca de 90 mm³, preferivelmente menos que 80 mm³, e especialmente menos que cerca de 50 mm³. Neste ensaio, números mais altos indicam perda mais alta de volume e, conseqüentemente, menor resistência à abrasão.

[0200] A resistência à rasgadura conforme medida por resistência à rasgadura entalhada por tração dos polímeros inventivos é geralmente de 1000 mJ ou maior, conforme mostrado na tabela 5. A resistência à rasgadura dos polímeros inventivos poderá ser tão alta quanto 3000 mJ, ou mesmo tão alta quanto 5000 mJ. Polímeros comparativos geralmente têm resistências à rasgadura não maiores que 750 mJ.

[0201] A tabela 5 também mostra que os polímeros da invenção têm melhor tensão retrativa a uma deformação de 150 por cento (demonstrada pelos valores de tensão mais altos) que algumas das amostras comparativas. Os exemplos comparativos F, G e H têm valores de tensão retrativa a 150 por cento de deformação de 400 kPa ou menos, enquanto que os polímeros inventivos têm valores de tensão retrativa a 150 por cento de deformação de 500 kPa (ex. 11) até tão alta quanto 1100 kPa (ex. 17). Polímeros tendo valores de tensão retrativa mais altos que 150 por cento seriam bastante úteis para aplicações elásticas, tais como fibras e panos elásticos, especialmente panos não tecidos. Outras aplicações incluem fraldas, itens de higiene, e aplicações em cintas

para vestimentas médicas, tais como tiras e fitas elásticas.

[0202] A tabela 5 também mostra que o relaxamento de tensão (a 50 por cento de deformação) também é melhorado (menos) para os polímeros inventivos em comparação, por exemplo, com o comparativo G*. Um menor relaxamento de tensão significa que o polímero retém sua força melhor em aplicações tais como fraldas e outras vestes onde a retenção de propriedades ao longo de períodos de tempo extensos com temperaturas corpóreas é desejada.

Ensaio Ótico

Tabela 6: Propriedades Óticas dos Polímeros

Ex.	Névoa Interna (%)	Limpidez (%)	Brilho (%)
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

[0203] As propriedades óticas reportadas na tabela 6 são baseadas em películas moldadas por compressão substancialmente faltas de orientação. As propriedades óticas dos polímeros poderão ser variadas ao longo de amplas faixas, devido à variação em tamanho de cristalitos, resultante da

variação na quantidade de agente de translado de cadeia empregada na polimerização.

Extrações de Copolímeros em Multibloco

[0204] São conduzidos estudos de extração dos polímeros dos exemplos 5, 7 e comparativo E*. Nos experimentos, a amostra de polímero é pesada em um cone extrator de vidro fritado e colocado em um extrator tipo Kumagawa. O extrator com a amostra é purgado com nitrogênio, e um frasco redondo de 500 mL é carregado com 350 mL de éter dietílico. O frasco é então colocado no extrator. O éter é aquecido enquanto sendo agitado. O tempo é anotado quando o éter começa a condensar dentro do cone, e a extração é deixada prosseguir sob nitrogênio durante 24 horas. Neste tempo, o aquecimento é interrompido e a solução é deixada resfriar. Qualquer éter permanecendo no extrator é retornado ao frasco. O éter no frasco é evaporado sob vácuo à temperatura ambiente, e os sólidos resultantes são purgados à securo com nitrogênio. Qualquer resíduo é transferido para uma garrafa pesada usando 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 remanescente no extrator é purgado à securo com nitrogênio.

[0205] Um segundo frasco de fundo redondo carregado com 350 mL de hexano é então conectado ao extrator. O hexano é aquecido ao refluxo com agitação e mantido no refluxo durante 24 horas após notar-se o hexano começar a condensar no cone. O aquecimento é então interrompido e o frasco é deixado resfriar. Qualquer hexano restando no extrator é transferido de volta ao frasco. O hexano é removido por evaporação sob

vácuo à temperatura ambiente, e qualquer resíduo remanescendo no frasco é transferido para uma garrafa pesada usando sucessivas lavagens com hexano. O hexano no frasco é evaporado com purga de nitrogênio, e o resíduo é secado a vácuo secado da noite para o dia a 40°C.

[0206] A amostra de polímero remanescendo no cone após as extrações é transferida do cone para uma garrafa pesada e secada a vácuo da noite para o dia a 40°C. Os resultados são mostrados na tabela 7.

Tabela 7

Amostra	Peso (g)	Solúveis em Éter (g)	Solúveis em Éter (%)	C ₈ Moles por cento ¹	Solúveis em Hexano (g)	Solúveis em Éter (%)	C ₈ Moles por cento ¹	Resíduo C ₈ por cento
F*	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

¹ Determinado por NMR de C¹³

Exemplos de Polímeros Adicionais 19A-J, Polimerização em Solução Contínua, Catalisador Al/B2 + DEZ

Para Exemplos 19A-I

[0207] Polimerizações em solução contínuas são realizadas em um reator bem misturado controlado por computador. Solvente de alcanos mistos purificado (Isopar^{MR} E comercialmente disponível da ExxonMobil, Inc.), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (quando usado) são combinados e alimentados a um reator de 27 galões. As alimentações ao reator são medidas por controladores de fluxo de massa. A temperatura da corrente de alimentação é controlada com o uso de um trocador de calor refrigerado com glicol antes de entrar no reator. As soluções de componentes do catalisador são medidas usando bombas e medidores de fluxo de massa. O

reator é operado cheio de líquido a uma pressão de aproximadamente 550 psig. Na saída do reator, água e aditivo são injetados na solução de polímero. A água hidrolisa os catalisadores, e interrompe as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida como preparação para uma desvolatilização em dois estágios. O solvente e monômeros não reagidos são removidos durante o processo de desvolatilização. O fundido de polímero é bombeado para uma matriz para corte subaquático de pelotas.

Para Exemplo 19J

[0208] Polimerizações em solução contínuas são realizadas em um reator autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificado (Isopar^{MR} E, comercialmente disponível da ExxonMobil Chemical Company), etileno a 1,22 kg/hora (2,70 lbs/hora), 1-octeno, e hidrogênio (quando usado) são supridos a um reator de 3,8 L equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida por um controlador de fluxo de massa. Uma bomba de diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão do reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de limpeza para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador e o agitador de reator. Estes fluxos são medidos por fluxômetros de massa Micro-Motion e controlados por válvulas de controle ou por ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente remanescente é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (quando usado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para fornecer hidrogênio ao reator conforme necessidade. A temperatura da solução de

solvente/monômero é controlada para uso de um trocador de calor antes da entrada do reator. Esta corrente entra pelo fundo do reator. As soluções componentes do catalisador são medidas usando bombas e fluxômetros e são combinadas com o solvente de lavagem de catalisador e introduzidas no fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 3,45 MPa (500 psig) com agitação vigorosa. Produto é removido das linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são seguidas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida pela adição de uma pequena quantidade de água para dentro da linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando a mistura através de um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida passando através de um trocador de calor antes da desvolatilização. O produto de polímero é recuperado por extrusão usando uma extrusora desvolatilizadora e um pelletizador resfriado.

[0209] Detalhes de processo e resultados estão contidos na tabela 8. Propriedades de polímero selecionadas são providas nas tabelas 9A-C.

[0210] Na tabela 9B, os exemplos inventivos 19F e 19G mostram a deformação baixa imediata de cerca de 65-70% de deformação após alongamento de 500%.

Tabela 8:
Condições de Polimerização

Ex.	C ₂ H ₄ lb/h	C ₂ H ₄ lb/h	Solv. lb/h	H ₂ cm ³ /min	T °C	¹ Conc. Cat. Al ppm	Fluxo Cat. Al ppm	² Conc. Cat. B2 ppm	Fluxo Cat. B2 ppm	Conc. DEZ % p/p	Fluxo DEZ ppm	Conc. Cocat 1 ppm	Fluxo Cocat 1 lb/h	Conc. Cocat 2 ppm	Fluxo Cocat 2 lb/h	⁴ Zn em Polím ppm	⁵ Taxa Polím lb/h	Conver são ⁶ % p/p	Pol. % p/p	Efic. ⁵
19A	55,29	32,03	323,03	101	120	600	0,25	200	0,42	3,0	0,70	4500	0,65	525	0,33	248	83,94	88,0	17,28	297
19B	53,95	28,96	325,3	577	120	600	0,25	200	0,55	3,0	0,24	4500	0,63	525	0,11	90	80,72	88,1	17,2	295
19C	55,53	30,97	324,37	550	120	600	0,216	200	0,609	3,0	0,69	4500	0,61	525	0,33	246	84,13	88,9	17,16	293
19D	54,83	30,58	326,33	60	120	600	0,22	200	0,63	3,0	1,39	4500	0,66	525	0,66	491	82,56	88,1	17,07	280
19E	54,95	31,73	326,75	251	120	600	0,21	200	0,61	3,0	1,04	4500	0,64	525	0,49	368	84,11	88,4	17,43	288
19F	50,43	34,80	330,33	124	120	600	0,20	200	0,60	3,0	0,74	4500	0,52		0,35	257	85,31	87,5	17,09	319
19G	56,25	33,08	325,61	188	120	600	0,19	200	0,59	3,0	0,54	4500	0,51	525	0,16	194	83,72	87,5	17,34	333
19H	50,15	34,87	318,17	58	120	600	0,21	200	0,66	3,0	0,70	4500	0,52	525	0,70	299	83,21	88,0	17,46	312
19I	55,02	34,02	323,59	53	120	600	0,44	200	0,74	3,0	1,72	4500	0,70	525	1,65	600	86,63	88,0	17,6	275
19J	7,46	9,04	50,6	47	120	150	0,22	76,7	0,36	6,5	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ cm³/min padrão

² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α -naftalen-2-diil] (6-piridin-2-il)metano)]háfnio dimetila

³ bis-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zircônio dimetila

⁴ ppm no produto final calculado por balanço de massa

⁵ taxa de produção de polímero

⁶ peso por cento de conversão de etileno no reator

⁷ eficiência, kg polímero/g M onde gM = gHf + gZ

Tabela 9A:

Propriedades Físicas dos Polímeros

Ex.	Densidade (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	Calor de Fusão (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	TCRYSTAF (°C)	T _m TCRYSTAF (°C)	Área Pico CRYSTAF (% p/p)
19A	0,8781	0,9	6,4	6,9	123.700	61.000	2,0	56	119	97	46	73	40
19B	0,8749	0,9	7,3	7,8	133.000	44.300	3,0	52	122	100	30	92	76
19C	0,8753	5,6	38,5	6,9	81.700	37.300	2,2	46	122	100	30	92	8
19D	0,8770	4,7	31,5	6,7	80.700	39.700	2,0	52	119	97	48	72	5
19E	0,8750	4,9	33,5	6,8	81,800	41.700	2,0	49	121	97	36	84	12
19F	0,8652	1,1	7,5	6,8	124.900	60.700	2,1	27	119	88	30	89	89
19G	0,8649	0,9	6,4	7,1	135.000	64.800	2,1	26	120	92	30	90	90
19H	0,8654	1,0	7,0	7,1	131.600	66.900	2,0	26	118	88	–	–	–
19I	0,8774	11,2	75,2	6,7	66.400	33.700	2,0	49	119	99	40	79	13
19J	0,8995	5,60	39,4	7,0	75.500	29.900	2,5	101	122	106	–	–	–

Tabela 9B

Propriedades Físicas de Polímero de Películas moldadas por Compressão

Exemplo	Densidade (g/cm ³)	Índice de Fusão (g/10 min)	Deformação Imediata após 100% de Deformação	Deformação Imediata após 300% de Deformação	Deformação Imediata após 500% de Deformação	Recuperação após 100%	Recuperação após 300%	Recuperação após 500%
19A	0,878	0,9	15	63	131	85	79	74
19B	0,877	0,88	14	69	97	86	84	81
19F	0,865	1	–	–	70	–	87	86
19G	0,865	0,9	–	–	66	–	–	87
19H	0,865	0,92	–	39	–	–	87	–

Tabela 9C:

Índice Médio de Blocos para Polímeros Exemplificativos

Exemplo	Zn/C_2^2	BI Médio
Polímero F	0	0
Polímero 8	0,56	0,59
Polímero 19a	1,3	0,62
Polímero 5	2,4	0,52
Polímero 19b	0,56	0,54
Polímero 19h	3,15	0,59

1. Informações adicionais referentes ao cálculo dos índices de bloco para diversos polímeros conforme divulgado no pedido de patente U.S. n° de série 11/376.835, intitulado "Ethylene- α -Olefin Block Interpolymers" depositado em 15 de março de 2006, no nome de Colin I.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al., e cedido à Dow Global Technologies Inc., a divulgação do qual é aqui integralmente incorporada por referência.

2. $Zn/C_2 \cdot 1000 = (\text{concentração da corrente de alimentação de Zn}) / (1000000) M_w \text{ de Zn} / (\text{alimentação total de etileno} \cdot (\text{taxa de conversão de etileno fracionária } 1) / M_w \text{ etileno}) \cdot 1000$. Favor notar que "Zn" em " $Zn/C_2 \cdot 1000$ " refere-se à quantidade de zinco no dietil zinco ("DEZ") usada no processo de polimerização, e " C_2 " refere-se à quantidade de etileno usada no processo de polimerização.

Segundo Polímero

[0211] A composição de polímero divulgada aqui poderá adicionalmente compreender um segundo polímero que seja diferente dos interpolímeros de etileno/ α -olefina divulgados aqui. O segundo polímero poderá ser uma poliolefina (p.ex., polietileno, polipropileno, polibutileno, e copolímero de etileno-propileno), poli(etileno-co-acetato de vinila), poli(cloreto de vinila), um polímero misto de etileno e acetato de vinila, polímeros mistos de estireno-butadieno e

combinações destes.

[0212] Em algumas concretizações, a quantidade do segundo polímero na composição de polímero é de cerca de 0,5% p/p a cerca de 99% p/p, de cerca de 10% p/p a cerca de 90% p/p, de cerca de 20% p/p a cerca de 80% p/p ou de cerca de 25% p/p a cerca de 75% p/p, com base no peso total da composição de polímero. Em outras concretizações, a quantidade do segundo polímero é de cerca de 50% p/p a cerca de 75% p/p, de cerca de 40% p/p a cerca de 85% p/p. de cerca de 30% p/p a cerca de 90% p/p ou de cerca de 50% p/p a cerca de 95% p/p, com base no peso total da composição de polímero. Em concretizações adicionais, a quantidade do segundo polímero na composição de polímero é de cerca de 5% p/p a cerca de 50% p/p, de cerca de 5% p/p a cerca de 40% p/p, de cerca de 5% p/p a cerca de 30% p/p, de cerca de 10% p/p a cerca de 50% p/p, de cerca de 20% p/p a cerca de 50% p/p, com base no peso total da composição de polímero.

[0213] Qualquer olefina que seja diferente dos interpolímeros de etileno/ α -olefina divulgados aqui e que possa ser usada para ajustar as propriedades físicas dos interpolímeros de etileno/ α -olefina poderá ser usado como segundo polímero a ser incorporado à composição de polímero divulgada aqui. As poliolefinas poderão ser homopolímeros de olefinas, copolímeros de olefinas, terpolímeros de olefinas, quaterpolímeros de olefinas e assemelhados, e combinações destes.

[0214] Em algumas concretizações, o segundo polímero é uma poliolefina derivada de uma ou mais olefinas (i.é, alquenos). Uma olefina (i.é, alqueno) é um hidrocarboneto que contenha pelo menos uma dupla ligação de carbono-carbono. A olefina

poderá ser um monoeno (i.é, uma olefina tendo uma única dupla ligação de carbono-carbono), um dieno (i.é, uma olefina tendo duas duplas ligações de carbono-carbono), um trieno (i.é, uma olefina tendo três duplas ligações de carbono-carbono), um tetraeno (i.é, uma olefina tendo quatro duplas ligações de carbono-carbono), e outros polienos. A olefina ou alqueno, tal como o monoeno, dieno, trieno, tetraeno ou outros polienos, poderá ter 3 ou mais átomos de carbono, 4 ou mais átomos de carbono, 6 ou mais átomos de carbono, 8 ou mais átomos de carbono. Em algumas concretizações, a olefina tem de 3 a cerca de 100 átomos de carbono, de 4 a cerca de 100 átomos de carbono, de 6 a cerca de 100 átomos de carbono, de 8 a cerca de 100 átomos de carbono, de 3 a cerca de 50 átomos de carbono, de 3 a cerca de 25 átomos de carbono, de 4 a cerca de 25 átomos de carbono, de 6 a cerca de 25 átomos de carbono, de 8 a cerca de 25 átomos de carbono, ou de 3 a cerca de 10 átomos de carbono. Em algumas concretizações, a olefina é um monoeno linear ou ramificado, cíclico ou acíclico, tendo de 2 a 20 átomos de carbono. Em outras concretizações, o alqueno é um dieno, tal como butadieno e 1,5-hexadieno. Em concretizações adicionais, pelo menos um dos átomos de hidrogênio do alqueno é substituído com um alquila ou arila. Em concretizações particulares, o alqueno é etileno, propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, butadieno, 1,5-hexadieno, estireno, ou uma combinação destes.

[0215] Em certas concretizações, o segundo polímero é um homopolímero de olefina derivado de uma olefina. Qualquer homopolímero de olefina conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser usado. Exemplos não

limitativos de homopolímeros de olefinas incluem polietileno, polipropileno, polibutileno, polipenteno-1, polihexeno-1, poliocteno-1, polideceno-1, poli-3-metilbuteno-1, 4-poli-4-metilpenteno-1, poliisopreno, polibutadieno, poli-1,5-hexadieno.

[0216] Em outras concretizações, o homopolímero de olefina é polietileno. Qualquer polietileno conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser usado para preparar as composições de polímero divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de polietilenos incluem polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), polietileno de média densidade (PEMD), polietileno de alta densidade (PEAD), e polietileno de ultra alta densidade (PEUAD), e assemelhados, e combinações destes.

[0217] Em outras concretizações, o homopolímero de olefina é um polipropileno. Qualquer polipropileno conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser usado para preparar as composições de polímero divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de polipropileno incluem polipropileno de baixa densidade (PPBD), polipropileno de alta densidade (PPAD), polipropileno de alta resistência de fundido (PPARF), polipropileno de alto impacto (PPAI), polipropileno isotático (PPi), polipropileno sindiotático (PPs) e assemelhados, e combinações destes.

[0218] Em outras concretizações, o segundo polímero é um copolímero de olefina. O copolímero de olefina poderá ser derivado de duas diferentes olefinas. Qualquer copolímero de olefina conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser usado das composições de polímero divulgadas aqui.

Exemplos não limitativos de copolímeros de olefina incluem copolímeros derivados de etileno e um monoeno tendo 3 ou mais átomos de carbono. Exemplos não limitativos do monoeno tendo 3 ou mais átomos de carbono incluem propeno; butenos (p.ex., 1-buteno, 2-buteno e isobuteno) e butenos substituídos com alquila; pentenos (p.ex., 1-penteno e 2-penteno) e pentenos substituídos com alquila; hexenos (p.ex., 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno) e hexenos substituídos com alquila, heptenos (p.ex., 1-hepteno, 2-hepteno e 3-hepteno) e heptenos substituídos com alquila; octenos (p.ex., 1-octeno, 2-octeno, 3-octeno e 4-octeno) e octenos substituídos com alquila; nonenos (p.ex., 1-noneno, 2-noneno, 3-noneno e 4-noneno) e nonenos substituídos com alquila; decenos (p.ex., 1-deceno, 2-deceno, 3-deceno, 4-deceno e 5-deceno) e decenos substituídos com alquila; dodecenos e dodecenos substituídos com alquila; e butadieno. Em algumas concretizações, o copolímero de olefina é um copolímero de etileno/ α -olefina (EAO) ou um copolímero de etileno/propileno (EPM).

[0219] Em outras concretizações, o copolímero de olefina é derivado de (i) uma olefina C_{3-20} substituída com um grupo alquila ou arila (p.ex., 4-metil-1-penteno e estireno) e (ii) um dieno (p.ex., butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno e 1,9-decadieno). Um exemplo não limitativo de um tal copolímero de olefina inclui polímeros mistos de estireno-butadieno, e copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS).

[0220] Em outras concretizações, o segundo polímero é um terpolímero de olefina. O terpolímero de olefina poderá ser derivado de três diferentes olefinas. Qualquer terpolímero de olefina conhecido daquele medianamente entendido no assunto

poderá ser usado nas composições de polímero divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de terpolímeros de olefina incluem terpolímeros derivados de (i) etileno, (ii) um monoeno tendo 3 ou mais átomos de carbono, e (iii) um dieno. Em algumas concretizações, o terpolímero de olefina é um terpolímero de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM) e um terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM).

[0221] Em outras concretizações, o terpolímero de olefina é derivado de (i) dois diferentes monoenos, e (ii) uma olefina C₃₋₂₀ substituída com um grupo alquila ou arila. Um exemplo não limitativo de um tal terpolímero inclui copolímero em bloco de estireno-etileno-co-(buteno)-estireno (SEBS).

[0222] Em outras concretizações, o segundo polímero é um copolímero de uma olefina e um polímero de vinila ou um polímero misto de uma olefina e um polímero de vinila. O polímero de vinila é selecionado do grupo consistindo de polímeros de poli(acetato de vinila), poli(cloreto de vinila), poliacrílico, poli(acrilato de vinila), poli(maleato de vinila), e poli(ftalato de vinila); Exemplos não limitativos de tal copolímero incluem poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA). Exemplos não limitativos de tais polímeros mistos incluem um polímero misto de etileno e acetato de vinila.

Aditivos Úteis

[0223] Opcionalmente, a película orientada ou a composição de polímero poderá independentemente compreender ou estar substancialmente livre de pelo menos um aditivo. Alguns exemplos não limitativos de aditivos adequados incluem agentes de deslizamento, agentes anti-blocagem,

plastificantes, óleos, ceras, adjuvantes de fluxo, agentes de acoplamento, agentes reticulantes, tensoativos, solventes, lubrificantes, agentes anti-embaçamento, agentes nucleantes, retardadores de chamas, agentes antiestáticos, e combinações destes. A quantidade total de aditivos poderá variar de cerca de maior que 0 a cerca de 50 p/p, de cerca de 0,001% p/p a cerca de 40% p/p de cerca de 0,01% p/p a cerca de 30% p/p, de cerca de 0,1% p/p a cerca de 20% p/p, de cerca de 0,5% p/p a cerca de 10% p/p ou de cerca de 1% p/p a cerca de 5% p/p do peso total da película orientada. Alguns aditivos de polímero foram descritos em Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição (2001), que é aqui integralmente incorporada por referência. Em algumas concretizações, as películas orientadas divulgadas aqui não compreendem um aditivo tal como aqueles divulgados aqui.

[0224] Em algumas concretizações, uma ou mais camadas da película orientada opcionalmente compreendem um agente de deslizamento. Deslizar é o escorregamento de superfícies de película umas sobre as outras ou sobre alguns substratos. O desempenho de deslizamento das películas poderá ser medido de acordo com ASTM D 1894, *Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheet*, que é aqui incorporado por referência. Em geral, o agente de deslizamento poderá conferir propriedades de deslizamento modificando as propriedades superficiais das películas; e reduzindo o atrito entre camadas das películas e entre as películas e outras superfícies com as quais entrarão em contato.

[0225] Qualquer agente de deslizamento conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionado a

pelo menos uma camada externa da película orientada divulgada aqui. Exemplos não limitativos dos agentes de deslizamento incluem amidas primárias tendo cerca de 12 a cerca de 40 átomos de carbono (p.ex., erucamida, oleamida, estearamida, e behenamida); amidas secundárias tendo cerca de 18 a cerca de 80 átomos de carbono (p.ex., esetaril erucamida, behenil erucamida, metil erucamida e etil erucamida); bisamidas secundárias tendo cerca de 18 a cerca de 80 átomos de carbono (p.ex., etileno-bis-estearamida e etileno-bis-oleiamida); e combinações destes.

[0226] Opcionalmente, uma ou mais camadas da película orientada divulgada aqui poderá compreender um agente anti-blocagem. O agente anti-blocagem poderá ser usado para evitar a adesão indesejável entre camadas em contato da película orientada, particularmente sob pressão e calor moderados durante o armazenamento, a manufatura ou o uso. Qualquer agente anti-blocagem conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionado à película orientada divulgada aqui. Exemplos não limitativos de agentes anti-blocagem incluem minerais (p.ex., argilas, greda, e carbonato de cálcio), sílica gel sintética (p.ex., SYLOBLOC[®] da Grace Davison, Columbia, MD), sílica natural (p.ex., SUPER FLOSS[®] da Celite Corporation, Santa Barbara, CA), talco (p.ex., OPTIBLOC[®] da Luzenac, Centennial, CO), zeoltios (p.ex., SIPERNAT[®] da Degussa, Parsippany, NJ), aluminossilicatos (p.ex., SILTON[®]) da Mizusawa Industrial Chemicals, Tóquio, Japão), calcário (p.ex., CARBOREX[®] da Omya, Atlanta, GA), partículas poliméricas esféricas (p.ex., partículas de poli(metacrilato de metila) EPOSTAR[®] da Nippon Shokubai, Tóquio, Japão) e partículas de silicone TOSPEARL[®] da GE

Silicones, Wilton, CT) ceras, amidas (p.ex. erucamida, oleamida, estearamida, behenamida, etileno-bis-estearamida, etileno-bis-oleamida, estearil erucamida e outros agentes de deslizamento), peneiras moleculares, e combinações destes. As partículas minerais poderão reduzir a blocagem criando uma abertura física entre artigos, enquanto que os agentes anti-blocagem orgânicos poderão migrar para a superfície e limitar a adesão superficial. Onde usado, a quantidade de agente anti-blocagem na película orientada poderá ser de cerca de maior que 0 a cerca de 3% p/p, de cerca de 0,0001 a cerca de 2% p/p, de cerca de 0,001 a cerca de 1% p/p, ou de cerca de 0,01% p/p a cerca de 0,5% p/p, do peso total da película orientada. Alguns agentes anti-blocagem foram descritos em Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5^a edição, Capítulo 7, páginas 585-600 (2001), que é aqui incorporada por referência.

[0227] Opcionalmente, uma ou mais camadas da película orientada divulgada aqui poderão compreender um plastificante. Em geral, um plastificante é um químico que possa aumentar a flexibilidade e abaixar a temperatura de transição vítrea de polímeros. Qualquer plastificante conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionado à película orientada divulgada aqui. Exemplos não limitativos de plastificantes incluem óleos minerais, abietatos, adipatos, sulfonatos de alquila, azelatos, benzoatos, parafinas cloradas, citratos, epóxidos, glicol éteres e seus ésteres, glutaratos, óleos de hidrocarbonetos, isobutiratos, oleatos, derivados de pentaeritritol, fosfatos, ftalatos, ésteres, polibutenos, ricinoleatos, sebacatos,

sulfonamidas, tri- e piromelitados, derivados de bifenila, estearatos, diésteres de difurano, plastificantes contendo flúor, ésteres de ácido hidroxibenzóico, adutos de isocianatos, composto aromáticos de anéis múltiplos, derivados de produtos naturais, nitrilas, plastificantes baseados e siloxanos, produtos baseados em alcatrão, tioéteres, e combinações destes. Quando usado, a quantidade de plastificante nas películas orientadas poderá ser de maior que 0 a cerca de 15% p/p, de cerca de 0,5% p/p a cerca de 10% p/p, ou de cerca de 1% p/p a cerca de 5% p/p do peso total da película orientada. Alguns plastificantes foram descritos em George Wypych, *"Handbook of Plasticizers"*, ChemTec Publishing, Toronto-Scarborough, Ontario (2004), que é aqui incorporado por referência.

[0228] Em algumas concretizações, uma ou mais camadas da película orientada opcionalmente compreenderão um antioxidante que poderá evitar a oxidação de componentes do polímero e de aditivos orgânicos na película orientada. Qualquer antioxidante conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionado à película orientada divulgada aqui. Exemplos não limitativos de antioxidantes adequados incluem aminas aromáticas ou impedidas, tais como difenilaminas, fenil- α -naftilamina substituída com alquila ou aralquila, p-fenileno diaminas alquiladas, tetrametil-diaminodifenilamina e assemelhados; fenóis, tais como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxibenzil)benzeno; tetraquis [(metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinamato)]metano (p.ex., IRGANOX[®] 1010, da Ciba Geigy, Nova York); fenóis modificados com acrilóila; 3,5-di-

t-butil-4-hidroxicinamato de octadecila (p.ex., IRGANOX[®] 1076, comercialmente disponível da Ciba Geigy); fosfitos e fosfonitos; hidroxilaminas; derivados de benzofuranona, e combinações destes. Quando usado, a quantidade de antioxidante na película orientada poderá ser de cerca de mais que 0 a cerca de 5% p/p, de cerca de 0,0001% p/p a cerca de 2,5% p/p, de cerca de 0,001% p/p a cerca de 1% p/p, ou de cerca de 0,001% p/p a cerca de 0,5% p/p do peso total da película orientada. Alguns antioxidantes foram descritos em Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5^a edição, Capítulo 1, páginas 1-140 (2001), que é aqui incorporada por referência.

[0229] Em outras concretizações, uma ou mais camadas da película orientada divulgada aqui opcionalmente compreendem um estabilizante de UV que poderá evitar ou reduzir a degradação da película orientada por radiações de UV. Qualquer estabilizante de UV conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionado à película orientada divulgada aqui. Exemplos não limitativos de estabilizantes de UV adequados incluem benzofenonas, benzotriazóis, aril ésteres, oxanilidas, ésteres acrílicos, formamidinas, negro-de-fumo, aminas impedidas, quenchers de níquel, aminas impedidas, antioxidantes fenólicos, sais metálicos, compostos de zinco e combinações destes. Quando usado, a quantidade de estabilizante de UV na película orientada poderá ser de 0 a cerca de 5% p/p, de cerca de 0,015 p/p a cerca de 3% p/p, de cerca de 0,1% p/p a cerca de 2% p/p, ou de cerca de 0,1% p/p a cerca de 1% p/p do peso total da película orientada. Alguns estabilizantes de UV

foram descritos em Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 2, páginas 141-146 (2001), que é aqui incorporada por referência.

[0230] Em concretizações adicionais, uma ou mais camadas da película orientada descrita aqui opcionalmente compreenderão um colorante ou pigmento que possa mudar a aparência da película orientada ao olho humano. Qualquer colorante ou pigmento conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionado à película orientada descrita aqui. Exemplos não limitativos de colorantes ou pigmentos incluem pigmentos inorgânicos, tais como óxidos metálicos, tais como óxido de ferro, óxido de zinco, e dióxido de titânio, óxidos metálicos mistos, negro-de-fumo, pigmentos orgânicos, tais como antraquinonas, antantronas, azo e monoazo compostos, arilamidas, benzimidazolonas, pigmentos tipo sais de BONA ("BONA lakes"), dicetopirrólo-pirróis, dioxazinas, disazo compostos, compostos de diarilida, flavantronas, indantronas, isoindolinonas, complexos metálicos, monoazo sais, naftóis, β -naftóis, naftol AS, pigmentos tipo sais de naftóis, perilenos, perinonas, ftalocianinas, piramtronas, quinacridonas, e quinoftalonas, e combinações destes. Onde usado, a quantidade do colorante ou pigmento na película orientada poderá ser de cerca de maior que 0 a cerca de 10% p/p, de cerca de 0,1% p/p a cerca de 5% p/p, ou de cerca de 0,25% p/p a cerca de 2% p/p do peso total da película orientada. Alguns colorantes foram descritos em Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 15,

páginas 812-882 (2001), que é aqui incorporada por referência.

[0231] Opcionalmente, uma ou mais camadas da película orientada divulgada aqui poderão compreender uma carga que poderá ser usada para ajustar, *inter alia*, volume, peso, custos, e/ou desempenho técnico. Qualquer carga conhecida daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionada à película orientada divulgada aqui. Exemplos não limitativos de cargas adequadas incluem talco, carbonato de cálcio, greda, sulfato de cálcio, argila, caulim, sílica, vidro, sílica pirogênica, mica, wollastonita, feldspato, silicato de alumínio, silicato de cálcio, alumina, alumina hidratada, tal como trihidrato de alumínio, microesferas de vidro, microesferas cerâmicas, microesferas termoplásticas, barita, serragem, fibras de vidro, fibras de carbono, pó de mármore, pó de cimento, óxido de magnésio, hidróxido de magnésio, óxido de antimônio, óxido de zinco, sulfato de bário, talco, carbonato de cálcio, sílica, vidro, fibra de vidro, alumina, dióxido de titânio, ou uma mistura destes. Em outras concretizações, a carga é talco, carbonato de cálcio, sulfato de bário, fibra de vidro ou uma mistura destes. Quando usada, a carga estará presente na película orientada em uma quantidade de cerca de maior que 0 a cerca de 50% p/p, de cerca de 0,01% p/p a cerca de 40% p/p, de cerca de 0,1% p/p a cerca de 30% p/p, de cerca de 0,5% p/p a cerca de 20% p/p, ou de cerca de 1% p/p a cerca de 10% p/p total da película orientada. Algumas cargas foram descritas na patente U.S. nº 6.103.803 e em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 17, páginas 901-948 (2001), ambas

as quais sendo aqui incorporadas por referência.

[0232] Opcionalmente, uma ou mais camadas da película orientada divulgada aqui poderão compreender um lubrificante. Em geral, o lubrificante poderá ser usado, *inter alia*, para modificar a reologia da película orientada fundida, para melhorar o acabamento superficial dos artigos moldados, e/ou para facilitar a dispersão de cargas ou pigmentos. Qualquer lubrificante conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionado à película orientada divulgada aqui. Exemplos não limitativos de lubrificantes adequados incluem álcoois graxos e seus ésteres de ácidos dicarboxílicos, ésteres de ácidos graxos de álcoois de cadeias curtas, ácidos graxos, amidas de ácidos graxos, sabões metálicos, ésteres de ácidos graxos oligoméricos, ésteres de ácidos graxos de álcoois de cadeia longa, ceras de montana, ceras de polietileno, ceras de polipropileno, ceras de parafinas naturais e sintéticas, fluoropolímeros, e combinações destes. Onde usado, a quantidade de lubrificante na película orientada poderá ser de mais que 0 a cerca de 5% p/p, de cerca de 0,1% p/p a cerca de 4% p/p, de cerca de 0,1% p/p a cerca de 3% p/p, do peso total da película orientada. Alguns lubrificantes foram descritos em Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5^a edição, Capítulo 5, páginas 511-552 (2001), a qual sendo aqui incorporadas por referência.

[0233] Opcionalmente, uma ou mais camadas da película orientada divulgada aqui poderá(ão) compreender um agente antiestático que poderá aumentar a condutividade da película orientada e evitar acumular carga estática. Qualquer agente

antiestático conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionado à película orientada divulgada aqui. Exemplos não limitativos de agentes antiestáticos adequados incluem cargas condutivas (p.ex., negro-de-fumo, partículas metálicas e outras partículas condutoras), ésteres de ácidos graxos (p.ex., monoestearato de glicerol), alquilaminas etoxiladas, dietanolamidas, álcoois etoxilados, sulfonatos de alquila, fosfatos de alquila, sais de amônio quaternário, betainas de alquila, e combinações destes. Onde usado, a quantidade do agente antiestático na película orientada poderá ser de 0 a cerca de 5% p/p, de cerca de 0,01% p/p a cerca de 3% p/p, ou de cerca de 0,1% p/p a cerca de 2% p/p do peso total da polietileno orientada. Alguns Agentes antiestáticos foram descritos em Zweifel Hans et al., *"Plastics Additives Handbook"* Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 10, páginas 627-646 (2001), a qual sendo aqui incorporadas por referência.

[0234] Em concretizações adicionais, uma ou mais camadas da película orientada divulgada aqui opcionalmente compreendem um agente reticulante que poderá ser usado para aumentar a densidade de reticulação da película orientada. Qualquer agente reticulante conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionado à película orientada divulgada aqui. Exemplos não limitativos de agentes reticulantes adequados incluem peróxidos orgânicos, (p.ex., peróxidos de alquila, peróxidos de arila, peroxiésteres, peroxicarbonatos, peróxidos de diacila, peroxicetais, e peróxidos cíclicos) e silanos (p.ex., viniltrimetoxissilano, viniltrietoxi-silano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, viniltriacetoxi-silano, vinilmetildimetoxissilano, e 3-

metacriloiloxipro-piltrimetoxissilano). Quando usado, a quantidade de agente reticulante na película orientada poderá ser de cerca de maior que 0 a cerca de 20% p/p, de cerca de 0,1% p/p a cerca de 15% p/p, ou de cerca de 1% p/p a cerca de 10% p/p do peso total da película orientada. Alguns agentes reticulantes foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook" Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 14, páginas 725-812 (2001), a qual sendo aqui incorporada por referência.

[0235] Em certas concretizações, uma ou mais camadas da película orientada opcionalmente compreenderão uma cera, tal como uma cera de petróleo, de polietileno ou polipropileno de baixo peso molecular, uma cera sintética, uma cera de poliolefina, uma cera de abelha, uma cera vegetal, uma cera de soja, uma cera de palma, uma cera de vela, ou um interpolímero de etileno/ α -olefina tendo um ponto de fusão superior maior que 25°C. Em certas concretizações, a cera é um polietileno ou polipropileno de baixo peso molecular tendo um peso molecular médio numérico de cerca de 400 a cerca de 6.000 g/mol. A cera poderá estar presente na faixa de cerca de 0% p/p a cerca de 50% p/p, ou de cerca de 1% p/p a cerca de 40% p/p do peso total da película orientada.

Película Orientada

[0236] O interpolímero ou composição de polímero de etileno/ α -olefina poderá ser usado para fazer a película orientada divulgada aqui. Múltiplas camadas poderão ser empregadas na película orientada de maneira a prover uma variedade de atributos de desempenho. Tais camadas incluem, mas não estão limitadas a, camadas de barreira, camadas de amarração, e camadas estruturais. Diversos materiais poderão

ser usados para estas camadas, com alguns deles sendo usados como mais que uma camada na mesma estrutura de película. Alguns desses materiais incluem: laminado metálico, náilon, copolímeros de etileno/álcool vinílico (EVOH), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(cloreto de vinilideno) (PVDC), polipropileno orientado (OPP), copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA), copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), poliolefinas (p.ex., PEBDL, PEAD, PEBD), polímeros adesivos enxertados (p.ex., polietileno enxertado com anidrido maleico), polímeros de estireno/butadieno tais como resinas K, comercialmente disponíveis da Phillips Petroleum), e papel. Em algumas concretizações, a película orientada compreende uma ou mais camadas. Em algumas concretizações, a película orientada compreende 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,, 10, 11, 12, 13, 14, 15 ou mais camadas de películas. Em algumas concretizações, a película orientada compreende 2 a 7 camadas. Em concretizações adicionais, a espessura total da película orientada em multicamada é de cerca de 0,5 mil a cerca de 4 mils. Em certas concretizações, a espessura total da película orientada em multicamada é de cerca de 0,1 micron a 150 micra, de cerca de 1 micron a cerca de 100 micra, de cerca de 5 micra a cerca de 80 micra, de cerca de 8 micra a cerca de 60 micra, ou de cerca de 20 micra a cerca de 40 micra. Em certas concretizações onde a película orientada compreenda uma camada, a espessura é de cerca de 0,4 mil a cerca de 4 mils ou de cerca de 0,8 mil a cerca de 2,5 mils.

[0237] Em algumas concretizações, a película orientada compreende duas camadas externas e uma camada interna. Em

outras concretizações, a camada interna compreende a composição de polímero divulgada aqui. Em certas concretizações, a composição de polímero compreende o interpolímero de etileno/ α -olefina divulgado aqui. Em outras concretizações, a composição de polímero compreende uma mistura do interpolímero de etileno/ α -olefina divulgado aqui e pelo menos um segundo polímero. Em uma concretização adicional, a razão do interpolímero de etileno/ α -olefina para o segundo polímero é de cerca de 1:10 a cerca de 10:1, de cerca de 1:8 a cerca de 8:1, de cerca de 1:6 a cerca de 6:1, de cerca de 1:5 a cerca de 5:1, de cerca de 1:4 a cerca de 4:1 ou de cerca de 1:3 a cerca de 3:1.

[0238] Em algumas concretizações, o segundo polímero é ou compreende unidades repetitivas derivadas de etileno, por exemplo, polietileno de baixa densidade linear. Em outras concretizações, o segundo polímero é ou compreende um copolímero de etileno/ α -olefina, um copolímero de etileno/acetato de vinila, ou copolímero de etileno/ acrilato de alquila, um copolímero de etileno/ácido acrílico, bem como um ionômero tal como um sal metálico de etileno/ácido acrílico.

[0239] Em algumas concretizações, a espessura da camada interna poderá ser de cerca de 1% a cerca de 90%, de cerca de 3% a cerca de 80%, de cerca de 5% a cerca de 70%, de cerca de 10% a cerca de 60%, de cerca de 15% a cerca de 50%, ou de cerca de 20% a cerca de 40% da espessura total da película orientada. Em outras concretizações, a espessura da camada interna é de cerca de 10% a cerca de 40%, de cerca de 15% a cerca de 35%, de cerca de 20% a cerca de 30%, de cerca de 22,5% a cerca de 27,5% da espessura total da película

orientada. Em concretizações adicionais, a espessura total da película orientada é de cerca de 25% da espessura total da película orientada divulgada aqui.

[0240] Em algumas concretizações, é provida uma camada de amarração na película orientada para promover a adesão entre duas camadas adjacentes. Em algumas concretizações, a camada de amarração é entre ou adjacente à camada interna e a camada externa. Alguns exemplos não limitativos de polímeros adequados para camada de amarração incluem copolímeros de etileno/acetato de vinila, copolímeros de etileno/acrilato de metila, copolímeros de etileno/acrilato de butila, polietileno de muito baixa densidade (PEMBD), polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD), resinas TAFMER^{MR}, bem como copolímeros de etileno/ α -olefina catalisados com metaloceno de densidades mais baixas. Geralmente, algumas resinas adequadas para uso na camada externa poderão servir como camada de amarração. Em algumas concretizações, a espessura da camada de amarração é de cerca de 1% a cerca de 99%, de cerca de 10% a cerca de 90%, de cerca de 20% a cerca de 80%, de cerca de 30% a cerca de 70%, ou de cerca de 40% a cerca de 60% da espessura total da película orientada. Em outras concretizações, a espessura da camada de amarração é de cerca de 45% a cerca de 55% da espessura total da película orientada. Em concretizações adicionais, a espessura da camada de amarração é de cerca de 50% da espessura total da película orientada divulgada aqui.

[0241] Em algumas concretizações, é provida uma camada selante à película orientada. A camada selante poderá compreender uma poliolefina tal como um polietileno de baixa densidade, um copolímero de etileno/ α -olefina, um copolímero

de etileno/acetato de vinila, um copolímero de etileno/acrilato de alquila, um copolímero de etileno/ácido acrílico, um sal metálico de etileno/ácido acrílico ou uma combinação destes. Em certas concretizações, a espessura da camada selante é de cerca de 1% a cerca de 90%, de cerca de 3% a cerca de 80%, de cerca de 5% a cerca de 70%, de cerca de 10% a cerca de 60%, de cerca de 15% a cerca de 50%, ou de cerca de 20% a cerca de 40% da espessura total da película orientada. Em outras concretizações, a espessura da camada selante é de cerca de 10% a cerca de 40%, de cerca de 15% a cerca de 35%, de cerca de 20% a cerca de 30%, ou de cerca de 22,5% a cerca de 27,5% da espessura total da película orientada. Em concretizações adicionais, a espessura da camada de amarração é de cerca de 25% da espessura total da película orientada divulgada aqui.

[0242] O interpolímero de etileno/ α -olefina divulgado aqui poderá ser usado em qualquer uma das camadas nas películas orientadas. Em algumas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina é usado na camada interna das películas orientadas. Em outras concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina é usado em pelo menos uma das camadas externas das películas orientadas.

[0243] As películas orientadas divulgadas aqui também poderão ser feitas por técnicas de fabricação convencionais, p.ex., extrusão de bolhas simples, processos de orientação biaxial (tais como processos de râmolas ou de bolha dupla), extrusão de folha fundida simples, coextrusão, laminação, extrusão de película soprada, etc. Processos de extrusão de bolhas simples (também conhecidos como processos de película soprada a quente) são descritos, por exemplo, na Encyclopedia

of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Terceira Edição, John Wiley and Sons, Nova York, 1981, Vol. 16, págs. 416-417 e Vol. 18, págs. 191-192, as divulgações da qual sendo aqui incorporadas por referência.

Processo de Extrusão de Película Soprada

[0244] Em geral, a extrusão é um processo pelo qual um polímero é propelido continuamente ao longo de uma rosca através de regiões de altas temperaturas e pressões, onde ele é fundido e compactado, e finalmente forçado através de uma matriz. A extrusora poderá ser uma extrusora de rosca simples ou uma extrusora de roscas múltiplas, uma extrusora de disco ou uma extrusora hidráulica. Diversos tipos de roscas poderão ser usados. Por exemplo, uma rosca de filete simples, uma rosca de filete duplo, uma rosca de filete triplo ou outras roscas de filetes múltiplos também poderão ser usados. A matriz poderá ser uma matriz de película, uma matriz de película soprada, uma matriz de folha, uma matriz de cano, uma matriz de tubulação, ou uma matriz de extrusão de perfis. Em um processo de extrusão de película soprada, poderá ser usada uma matriz de película soprada para película em monocamada ou orientada. A extrusão de polímeros foi descrita em C. Rauwendaal, "*Polymer Extrusion*", Hanser Publishers, Nova York, NY (1986) e M.J. Stevens, "*Extruder Principles and Operation*", Elsevier Applied Science Publishers, Nova York, NY (1985), ambos os quais sendo aqui integralmente incorporados por referência.

[0245] Em um processo de extrusão de película soprada, um ou mais polímeros poderão ser primeiro alimentados a um cilindro aquecido contendo uma rosca rotativa através de uma tremonha, e transportados para frente pela rosca rotativa e

fundidos tanto por atrito quanto pelo calor gerado pela rotação da rosca. O fundido de polímero poderá viajar através do cilindro desde a extremidade da tremonha até a outra extremidade do cilindro conectada com uma matriz de película soprada. Geralmente, um adaptador poderá ser instalado na extremidade do cilindro para prover uma transição entre a matriz de película soprada e o cilindro antes que o fundido de polímero seja extrudado através da ranhura da matriz de película soprada. Para produzir uma película orientada, um equipamento com uma ou mais extrusoras ligadas por uma matriz de película soprada comum poderá ser usado. Cada extrusora é responsável por produzir uma camada componente, onde o polímero de cada camada possa ser fundido no respectivo cilindro e extrudado através da ranhura da matriz de película soprada. Depois de forçado através da matriz de película soprada, o extrudato poderá ser soprado com ar a partir do centro da matriz de película soprada como um tubo de balão. Montado no topo da matriz, um anel de ar de alta velocidade poderá soprar sobre a película quente para resfriá-la. O tubo de película resfriado poderá em passar através de rolos de nipe onde o tubo de película poderá ser achatado de maneira a formar uma película chata. A película chata poderá então ou ser mantida como tal ou as bordas da película achatada poderão ser cortadas de maneira a produzir duas folhas de película chatas e embobinadas em carretéis para uso posterior. O volume de ar dentro do tubo, a velocidade dos rolos de nipe e a taxa de produção das extrusoras geralmente desempenham um papel em determinar a espessura e o tamanho da película.

[0246] Em algumas concretizações, o cilindro tem um

diâmetro de cerca de 1 polegada a cerca de 10 polegadas, de cerca de 2 polegadas a cerca de 8 polegadas, de cerca de 3 polegadas a cerca de 7 polegadas, de cerca de 4 polegadas a cerca de 6 polegadas ou de cerca de 5 polegadas. Em outras concretizações, o cilindro tem um diâmetro de cerca de 1 polegada a cerca de 4 polegadas, de cerca de 3 polegadas a cerca de 2,5 polegadas. Em certas concretizações, o cilindro tem uma relação de comprimento para diâmetro (L/D) de cerca de 10:1 a cerca de 30:1, de cerca de 15:1 a cerca de 25:1, ou de cerca de 20:1 a cerca de 25:1. Em outras concretizações, a relação de L/D é de cerca de 22:1 a cerca de 26:1 ou de cerca de 24:1 a cerca de 25:1.

[0247] O cilindro poderá ser dividido em diversas zonas de temperatura. A zona que é mais próxima da extremidade da tremonha do cilindro é geralmente referida como zona 1. O número da zona aumenta sequencialmente na direção da outra extremidade do cilindro. Em algumas concretizações, existem zonas de temperatura 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, ou 10 em um cilindro. Em outras concretizações, existem mais que 10, mais que 15, mais que 20 zonas de temperatura em um cilindro. A temperatura de cada zona de temperatura no cilindro poderá variar de cerca de 50°F a cerca de 1000°F, de cerca de 80°F a cerca de 800°F, de cerca de 100°F a cerca de 700°F, de cerca de 150°F a cerca de 600°F, de cerca de 200°F a cerca de 500°F, ou de cerca de 250°F a cerca de 450°F. Em algumas concretizações, a temperatura do cilindro aumenta sequencialmente a partir a primeira zona até a última zona. Em algumas concretizações, a temperatura do cilindro permanece substancialmente ao longo de todo o cilindro. Em outras concretizações, a temperatura do cilindro decresce da

primeira zona à última zona. Em concretizações adicionais, a temperatura do cilindro muda aleatoriamente de uma zona para a outra.

[0248] Em algumas concretizações, a matriz também poderá ser aquecida até uma temperatura específica, variando de cerca de 250°F a cerca de 700°F, de cerca de 300°F a cerca de 600°F, de cerca de 350°F a cerca de 550°F, de cerca de 400°F a cerca de 500°F. Em outras concretizações, a temperatura da matriz varia de cerca de 425°F a cerca de 475°F ou de cerca de 430°F a cerca de 450°F.

Processo de Película Fundida

[0249] O processo de película fundida envolve a extrusão de polímeros fundidos através de uma matriz de ranhura ou chata de maneira a formar uma folha ou película fina, fundida. Esta película poderá então ser "fixada" à superfície de um rolo refrigerado por um jato de ar de uma faca pneumática ou câmara de vácuo. O rolo refrigerado poderá ser refrigerado por água e cromado. A película geralmente resfria imediatamente sobre o rolo refrigerado e poderá subsequentemente ter suas bordas cortadas antes de embobinar.

[0250] Devido às capacidades de resfriamento rápido, uma película fundida geralmente é mais vítrea e, daí, apresenta uma transmissão ótica mais alta que películas sopradas. Ademais, películas fundidas geralmente poderão ser produzidas sob velocidades de linha mais altas que películas sopradas. Ademais, o processo de película fundida poderá produzir mais sucata devido aos cortes de borda, e poderá prover películas com muito pouca orientação de película na direção transversal.

[0251] Conforme na película soprada, uma co-extrusão

poderá ser usada para prover as películas orientadas divulgadas aqui. Em algumas concretizações, as películas orientadas poderão ter propriedades funcionais, protetoras, e decorativas adicionais relativamente a películas em monocamada. Películas fundidas também poderão ser usadas em uma variedade de mercados e aplicações, incluindo películas estiráveis/contráteis, películas para cuidado pessoal, películas para panificação, e películas de alta limpidez.

[0252] Em algumas concretizações, uma linha de película fundida compreende um sistema de extrusão, uma máquina de fundição, e um bobinador. Opcionalmente, a linha de película fundida poderá adicionalmente compreender um sistema de calibração, um sistema de tratamento superficial e/ou uma bancada de oscilação. A matriz de película fundida poderá ser geralmente posicionada verticalmente sobre o rolo de fundição principal e o fundido poderá ser fixado contra o rolo de fundição com o uso de uma faca pneumática e/ou de uma câmara de vácuo.

[0253] A máquina de fundição é geralmente projetada de maneira a resfriar a película e prover o desejado acabamento superficial à película. Em algumas concretizações, a máquina de fundição compreende dois rolos de fundição. O rolo de fundição principal poderá ser usado para prover resfriamento inicial e acabamento superficial à película. O rolo de fundição secundário poderá resfriar o lado oposto da película de maneira a prover uniformidade à película. Para aplicações de películas gravadas, o rolo de fundição poderá ter um padrão gravado e poderá ser nipado com um rolo de borracha. Opcionalmente, um banho d'água e rodo poderão ser usados para resfriar a superfície do rolo de borracha.

[0254] Os rolos de fundição poderão ser do tipo de camisa dupla ("double shell") com defletor em espiral, e também poderão ter um padrão de fluxo interno tal a manter uma uniformidade de temperatura superior ao longo da largura da folha. Opcionalmente, água fria do sistema de transferência de calor poderá ser circulada para resfriar os rolos.

[0255] Uma vez fundida, a película poderá opcionalmente passar através de um sistema de calibração para medir e controlar a espessura. Opcionalmente, a película poderá ser superficialmente tratada ou por um tratador de corona ou de chama e passada através de uma seção de oscilação para randomizar quaisquer bandas de calibre no produto embobinado final. Antes que a película fundida entre no bobinador final, as bordas poderão ser aparadas para reciclagem ou descarte. Em algumas concretizações, são às vezes providos equipamentos de manuseio de rolo e eixo automáticos para bobinadores com curtos tempos de ciclo.

Processo de Película Laminada

[0256] No processo de película laminada para fazer uma película orientada, os polímeros para cada uma das camadas são processados por uma extrusora a fundidos de polímero. Subsequentemente, os fundidos de polímero são combinados em camadas em uma matriz, formados como um fundido, e resfriados ao estado sólido. Este fundido poderá ser puxado uniaxialmente na direção de máquina reaquecendo de cerca de 50°C a cerca de 200°C e estirando de cerca de 3 vezes a cerca de 10 vezes entre rolos girando a diferentes velocidades. A película uniaxialmente orientada resultante poderá então ser orientada na direção transversal aquecendo de cerca de 75°C até cerca de 175°C em uma estufa aquecida a ar e estirando de

cerca de 3 vezes a cerca de 10 vezes entre cliques divergentes em uma râmola.

[0257] Alternativamente, o estiramento bidirecional poderá ocorrer simultaneamente, no qual caso o estiramento poderá ser de cerca de 3 vezes a cerca de 10 vezes em cada direção. A película orientada poderá ser resfriada até próximo da temperatura ambiente. Operações de película subsequentes, tais tratamento com corona ou metalização, poderão ser então aplicadas. Alternativamente, as camadas da película orientada poderão ser reunidas em estágios ao invés de através da mesma matriz. Em algumas concretizações, a camada interna é fundida inicialmente, e então a camada interna poderá ser revestida por extrusão sobre o fundido da camada externa sequencialmente ou simultaneamente. Em outras concretizações, a camada interna é fundida inicialmente, e então a camada de amarração e a camada externa poderão ser revestidas por extrusão sobre a camada interna sequencialmente ou simultaneamente. Esta etapa de revestimento por extrusão poderá ocorrer antes da orientação na DM ou após a orientação na DM.

[0258] As películas orientadas divulgadas aqui poderão ser transformadas em estruturas de embalagens tais como estruturas de formar-encher-selar ou estruturas de saco em caixa. Por exemplo, uma tal estrutura de formar-encher-selar é descrita em *Packaging Foods with Plastics*, *ibid*, págs. 78-83. Embalagens também poderão ser formadas a partir de material para rolos de embalagem em multicamada para embalagem de formar-encher-selar vertical ou horizontal e embalagem de termoformar-encher-selar conforme descrito em "Packaging Machinery Operations: No. 8, Form-Fill-Sealing, a

Self-Instructional Course" por C.G. Davis, Packaging Machinery Manufacturers Institute (abril 1982); The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology por M. Bakker (Editor), John Wiley & Sons (1986), págs. 334, 364-369; e Packaging an Introduction por S. Sacharow e A.L. Brody, Harcourt Brace Javanovich Publishers, Inc. (1987), págs. 322-326. As divulgações de todas as publicações precedentes são aqui incorporadas por referência. Um dispositivo particularmente útil para operações de formar-encher-selar é a Hayssen Ultima Super CMB Vertical Form-Fill-Seal Machine. Outros fabricantes de equipamentos de termoformação de bolsas e evacuação incluem a Cryovac e a Koch. Um processo para fazer uma bolsa com uma máquina de formar-encher-selar vertical é geralmente descrita nas patentes U.S. n^{os} 4.503.102 e 4.521.437, ambas as quais sendo aqui incorporadas por referência. As películas orientadas contendo uma ou mais camadas divulgadas aqui são bem adequadas para a embalagem de produtos termossensíveis, tais como chocolates, doces, queijos, e produtos alimentícios semelhantes em tais estruturas de formar-encher-selar.

[0259] As películas orientadas divulgadas aqui poderão ser películas biaxialmente orientadas. Os processos para manufatura de películas biaxialmente orientadas tais como descritos no processo de "bolha dupla" da patente U.S. n^o 3.456.044 (Pahlke), e os processos descritos na patente U.S. n^o 4.352.849 (Mueller), e nos processos descritos nas patentes U.S. n^{os} 4.820.557 e 4.837.084 (ambas de Warren), patente U.S. n^o 4.865.902 (Golike et al.), patente U.S. n^o 4.927.708 (Herran et al.), patente U.S. n^o 4.952.451 (Mueller), e patentes U.S. n^{os} 4.963.419 e 5.059.481 (ambas de Lustig et al.), as divulgações das quais sendo aqui

incorporadas por referência, também poderão ser usados para fazer a nova película orientada descrita aqui. Estruturas de películas biaxialmente orientadas descritas aqui também poderão ser feitas por uma técnica de râmola, tal como aquela usada para polipropileno orientado.

[0260] Conforme divulgado por Pahlke na patente U.S. n° 3.456.044 e em comparação com o método de bolha simples, o processamento de película por "bolha dupla ou "bolha aprisionada" ("trapped bubble") poderá significativamente aumentar uma orientação da película tanto na direção de máquina quanto na transversal. A orientação aumentada produz valores de encolhimento livre mais altos quando a película é subsequentemente aquecida. Também, Pahlke na patente U.S. n° 3.456.044 e Lustig et al., na patente U.S. n° 5.059.481 (incorporadas aqui por referência) divulgam que materiais de polietileno de baixa densidade e polietileno de ultra baixa densidade, respectivamente, exibem propriedades de encolhimento na direção de máquina e transversal pobres quando fabricados pelo método da bolha simples, p.ex., cerca de 3% de encolhimento livre em ambas as direções. Entretanto, em contraste com materiais de película conhecidos, e particularmente em contraste com aqueles divulgados por Lustig et al., nas patentes U.S. n°s 5.059.481; 4.976.898; e 4.863.769, bem como em contraste com aqueles divulgados por Smith na patente U.S. n° 5.032.463 (as divulgações das quais sendo aqui incorporadas por referência), as composições de interpolímeros únicas da presente invenção poderão apresentar características de encolhimento de bolha simples significativamente melhoradas tanto na direção de máquina quanto na transversal. Adicionalmente, quando os

interpolímeros únicos poderão ser fabricados pelo método da bolha simples segundo altas razões de sopro, p.ex., maiores que ou iguais a 2,5:1, ou, mais preferivelmente, pelo método da "bolha dupla" divulgado por Pahlke na patente U.S. n° 3.456.044 e por Lustig et al., na patente U.S. n° 4.976.898, é possível atingir boas características de encolhimento na direção de máquina e na transversal tornando as películas resultantes adequadas para fins de embalagens termocontráteis. A razão de sopro, abreviada aqui como "BUR", é calculada pela equação:

$$\text{BUR} = \text{Diâmetro da Bolha} \text{ v. Diâmetro da Matriz.}$$

[0261] Em algumas concretizações, as películas orientadas divulgadas aqui poderão ser películas para embalagem ou embrulhos. As películas para embalagem e embrulhos poderão ser películas em monocamada ou em multicamada. A película feita das composições de polímero também poderá ser coextrudada com a(s) outra(s) camada(s) ou a película poderá ser laminada sobre outra(s) camada(s) em uma operação secundária, tal como descrito em Packaging Foods with Plastics, por Wilmer A. Jenkins e James P. Harrington (1991) ou como descrito em "Coextrusion for Barrier Packaging" por W.J. Schrenk e C.R. Finch, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, 15-17 de junho (1981), págs. 211-229 ou "Coextrusion Basics" por Thomas I. Butler, Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties, págs. 31-80 (publicado pela TAPPI Press (1992)), as divulgações dos quais sendo aqui incorporadas por referência. Se uma película em monocamada for produzida via película tubular (i.é, técnicas de película soprada) ou de matriz chata (i.é, película fundida) conforme descrito por K.R. Osborn e W.A. Jenkins em

"Plastic Films, Technology and Packaging Applications (Technomic Publishing Co., Inc. (1992)), a divulgação do qual sendo aqui incorporada por referência, então a película deverá passar por uma etapa adicional de pós-extrusão de laminação de adesivo ou de extrusão sobre outro material de embalagem de maneira a formar uma estrutura em multicamada. Caso uma película seja uma coextrusão de duas ou mais camadas (também descrito por Osborn e Jenkins), a película poderá ser laminada a camadas adicionais de materiais de embalagem, dependendo dos requisitos físicos da película final. "Lamination s vs. Coextrusion" por D. Dumbleton (Converting Magazine, setembro 1992), a divulgação do qual sendo aqui incorporada por referência, também discute laminação contra coextrusão. Películas em monocamada e coextrudadas também poderão passar por outras técnicas de pós-extrusão, tal como um processo de orientação biaxial.

[0262] Revestimento por extrusão é ainda uma outra técnica para produzir películas para embalagem. Semelhante à película fundida, o revestimento por extrusão é uma técnica de matriz chata. Uma película orientada compreendida das composições divulgadas aqui poderá ser revestida por extrusão de acordo com, por exemplo, os processos descritos na patente U.S. n° 4.339.507 incorporada aqui por referência. Utilizando extrusoras múltiplas ou passando os diversos substratos através do sistema de revestimento por extrusão diversas vezes poderá resultar em múltiplas camadas de polímero. Alguns exemplos não limitativos de aplicações adequadas para tais sistemas de multi-camada/multi-substrato são embalar queijo, rações animais úmidas, petiscos, batatas fritas, alimentos congelados, carnes, cachorros quentes, e

assemelhados.

[0263] Caso desejável, a película orientada poderá ser revestida com um metal, tal como alumínio, cobre, prata, ou ouro usando técnicas de metalização convencionais. O revestimento metálico poderá ser aplicado à camada interna ou à camada externa primeiro tratando com corona a superfície da camada interna ou camada externa e então aplicando o revestimento metálico por qualquer método conhecido tal como por pulverização catódica, deposição a vácuo, ou eletrodeposição.

[0264] Caso desejável, outras camadas poderão ser adicionadas ou extrudadas sobre a película orientada, tal como um adesivo ou qualquer outro material dependendo do uso final particular. Por exemplo, a superfície externa da película orientada, tal como a camada selante, poderá ser laminada sobre uma camada de papel celulósico.

[0265] As películas orientadas feitas com ambos os polímeros descritos aqui poderão também ser pré-formadas por qualquer método conhecido, tal como, por exemplo, por termoformação por extrusão, com relação ao formato e contornos do produto a ser embalado. O benefício de empregar películas orientadas pré-formadas será de complementar ou evitar um dado particular de uma operação de embalagem tal como um aumento na tracionabilidade, espessura de película reduzida para um dado requisito de tracionamento, aquecimento e tempo de ciclo reduzidos, etc.

[0266] As películas orientadas divulgadas aqui poderão exibir surpreendentemente reticulação por irradiação mais eficiente comparativamente com um polímero de etileno/ α -olefina linear polimerizado por Ziegler. Como um aspecto da

invenção, aproveitando da eficiência de irradiação desses polímeros únicos, é possível preparar as películas orientadas com camadas de película diferencialmente ou seletivamente reticuladas. Para adicionalmente aproveitar desta descoberta, materiais em camadas de películas específicos incluindo os presentes interpolímeros de etileno/ α -olefina poderão ser formulados com agentes pró-irradiação, tais como cianurato de triálila, conforme descrito por Warren na patente U.S. n° 4.957.790, e/ou com inibidores de reticulação por antioxidante, tais como hidroxitolueno butilado, conforme descrito por Evert et al. na patente U.S. n° 5.055.328.

[0267] A reticulação por irradiação também é útil para aumentar a faixa de temperatura de encolhimento da película orientada. Por exemplo, a patente U.S. n° 5.089.321, aqui incorporada por referência, divulga estruturas de película em multicamada compreendendo pelo menos uma camada externa e pelo menos uma camada interna que tenham bom desempenho de reticulação por irradiação. Dentre as tecnologias de reticulação por irradiação, a irradiação beta por fontes de feixes de elétrons e irradiação gama por um elemento radioativo tal como Cobalto 60 são os métodos mais comuns de reticular materiais de película.

[0268] Em um processo de reticulação por irradiação, uma película termoplástica é fabricada por um processo de película soprada e então exposta a uma fonte de radiação (beta ou gama) a uma dose de irradiação de até cerca de 20 Mrad para reticular a película polimérica. A reticulação por irradiação poderá ser induzida antes ou após a orientação final das películas, sempre que películas orientadas sejam desejadas tais como para embalagens contráteis e de pele,

entretanto, preferivelmente a reticulação por irradiação é induzida antes da orientação final. Quando embalagens termocontráteis e de pele são preparados por um processo onde a irradiação de pelotas ou de película anteceda a orientação da película final, as películas invariavelmente exibirão tensão de encolhimento mais alta e tenderão a uma maior deformação da embalagem em empenamento da cartonagem; contrariamente, quando a orientação precede a irradiação as películas resultantes exibem menor tensão de encolhimento. Diferentemente da tensão de encolhimento, acredita-se que as propriedades de encolhimento livre dos interpolímeros de etileno/ α -olefina se mantenham essencialmente não afetadas quer a irradiação preceda ou siga a orientação da película.

[0269] Técnicas de reticulação por irradiação úteis para tratar as películas orientadas descritas aqui incluem técnicas conhecidas daqueles entendidos no assunto. Preferivelmente, a irradiação é realizada usando um dispositivo de irradiação (beta) de feixe de elétrons a um nível de dosagem de cerca de 0,5 megarad (Mrad) a cerca de 20 Mrad. Espera-se também que as películas orientadas fabricadas com os interpolímeros em bloco de etileno/ α -olefina exibam propriedades mecânicas melhoradas devido a um grau de cisão de cadeia mais baixo ocorrendo como uma consequência do tratamento por irradiação.

[0270] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina em multibloco, composições de polímero, e películas orientadas divulgados aqui, e os métodos para prepará-los, estão mais plenamente descritos nos seguintes exemplos.

[0271] Em algumas concretizações, as películas orientadas divulgadas aqui poderão ser feitas por processos

compreendendo as etapas de:

- (a) prover uma composição de polímero compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina;
- (b) converter a composição de polímero em uma fita primária usando uma primeira etapa formadora de película;
- (c) resfriar a fita primária a uma temperatura de cerca de 15°C a cerca de 25°C, de cerca de 20°C a cerca de 30°C ou de cerca de 10°C a cerca de 30°C.

[0272] Em algumas concretizações, cada uma dentre a primeira etapa de formação de película e a segunda etapa de formação de película é independentemente um processo de bolha dupla ou um processo de estiramento em rêmola chata.

[0273] Em certas concretizações, a etapa de resfriamento é feita com um banho d'água a uma temperatura de cerca de 15°C a cerca de 25°C, de cerca de 20°C a cerca de 30°C ou de cerca de 10°C a cerca de 30°C.

[0274] Em algumas concretizações, a fita primária é aquecida até uma temperatura acima da sua temperatura de amolecimento na etapa de reaquecimento. Em certas concretizações, a fita primária é aquecida até uma temperatura acima da sua temperatura de transição vítrea na etapa de reaquecimento.

[0275] Em certas concretizações, pelo menos uma das superfícies da película orientada é tratada superficialmente por corona, plasma atmosférico (ar), plasma de chama, plasma químico ou uma combinação destes. O equipamento de descarga de corona consiste de um gerador de força de alta frequência, um transformador de alta tensão, um eletrodo estacionário, um rolo de tratamento aterrado. Força elétrica de utilidade padrão é convertida em força de frequência mais alta, que é

então suprida à estação de tratamento. A estação de tratamento aplica esta força através de eletrodos cerâmicos ou metálicos através de uma abertura de ar na superfície do metal.

[0276] Em algumas concretizações, a primeira etapa formadora de película ocorre a uma temperatura de cerca de 100°C a cerca de 117°C, ou de cerca de 100°C a cerca de 115°C. Em outras concretizações, a primeira etapa formadora de película ocorre a uma temperatura de cerca de 105°C a cerca de 115°C. Em algumas concretizações, a segunda etapa formadora de película ocorre a uma temperatura de cerca de 100°C a cerca de 117°C, ou de cerca de 100°C a cerca de 115°C. Em outras concretizações, a segunda etapa formadora de película ocorre a uma temperatura de cerca de 105°C a cerca de 115°C.

Exemplo Comparativo L e Exemplos 20-22

[0277] O exemplo comparativo L é um DOWLEX^{MR} 2045G, um copolímero de octeno polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) comercialmente disponível da The Dow Chemical Co., Midland, MI. Os exemplos 20-22 são interpolímeros de etileno/ α -olefina que foram feitos de uma maneira substancialmente semelhante aos interpolímeros de etileno/ α -olefina dos exemplos 19A-I descritos acima. As propriedades do exemplo comparativo L e exemplos 20-22 são mostradas na tabela 10 abaixo.

Tabela 10

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Índice de Fusão, I ₂
Ex. Comp. L	0,920	2,0
Exemplo 20	0,877	1,0
Exemplo 21	0,877	5,0
Exemplo 22	0,866	5,0

Películas Orientadas Feitas com as Composições de Polímeros
Divulgadas Aqui

[0278] Películas orientadas preparadas com as composições de polímeros divulgadas aqui vantajosamente têm propriedades desejadas tais como bons comportamentos de orientação, baixa tensão de encolhimento, boas propriedades tensionais, e alta resistência de selagem a quente.

Exemplo Comparativo M, Exemplos 23-28

[0279] Cada um dentre exemplo comparativo M e exemplos 23-28 é uma película simétrica tendo uma estrutura de película de três camadas, i.é, a primeira camada externa, a camada de núcleo, e a segunda camada externa. As películas foram produzidas por um processo de película fundido convencional usando uma Killion Cast Film Line, obtenível da Killion Extruders, Inc., Clear Grove, NJ. O equipamento continha três extrusoras, i.é, extrusoras A, B e C. A extrusora A foi usada para fazer a camada de núcleo e tinha uma rosca de 1,5 polegada x 36 polegadas com uma seção de misturação Maddox e sete zonas de temperatura, i.é, zona 1, zona 2, zona 3, zona de anel de garra, zona de adaptador um, zona de adaptador dois, e zona de temperatura de matriz. A extrusora B foi usada para fazer a camada externa e tinha uma rosca de 1 polegada x 20 polegadas. A extrusora C foi usada para fazer a segunda camada externa e tinha uma rosca de 1 polegada x 20 polegadas. Cada uma das extrusoras B e C tinha seis zonas de temperatura, i.é, zona 1, zona 2, zona 3, zona de anel de garra, zona de adaptador, e zona de temperatura de matriz. A extrusora A continha os materiais misturados do exemplo comparativo L e/ou um dos exemplos 20-22, enquanto que as extrusoras B e C continham o exemplo comparativo L. O

aquecedor foi usado para o rolo de fundição e foi ajustado em 100°F enquanto que a temperatura efetiva do rolo foi ajustado em 110°F. Os rolos de fundição e de nipe foram ajustados em 6 pés/minuto.

[0280] A espessura total do exemplo comparativo M e dos exemplos 23-28 era de cerca de 30 μm . A razão de espessura entre a primeira camada, a camada de núcleo, e a segunda camada era de cerca de 15:70:15. As composições de cada camada do exemplo comparativo M e dos exemplos 23-28 são mostrados na tabela 11 abaixo.

Tabela 11

Amostra	Primeira Camada Externa	Camada de Núcleo	Segunda Camada Externa
Ex. Comp. A	100% p/p Ex.Com. L	100% p/p Ex.Com. L	100% p/p Ex.Com. L
Exemplo 23	100% p/p Ex.Com. L	75% p/p Ex.Com. L + 25% p/p Ex. 20	100% p/p Ex.Com. L
Exemplo 24	100% p/p Ex.Com. L	50% p/p Ex.Com. L + 50% p/p Ex. 20	100% p/p Ex.Com. L
Exemplo 25	100% p/p Ex.Com. L	25% p/p Ex.Com. L + 75% p/p Ex. 20	100% p/p Ex.Com. L
Exemplo 26	100% p/p Ex.Com. L	100% p/p Ex. 20	100% p/p Ex.Com. L
Exemplo 27	100% p/p Ex.Com. L	50% p/p Ex.Com. L + 50% p/p Ex. 21	100% p/p Ex.Com. L
Exemplo 28	100% p/p Ex.Com. L	50% p/p Ex.Com. L + 50% p/p Ex. 22	100% p/p Ex.Com. L

Comportamento de Orientação

[0281] Para testar os comportamentos de orientação do exemplo comparativo M e dos exemplos 23-28, as películas foram estiradas segundo uma orientação biaxial simultânea por uma Bruckner Laboratory Film Stretcher KARO IV (uma aparelhagem de estiramento biaxial de batelada tipo pantográfico obtenível da Bruckner AG, Alemanha). O exemplo comparativo M e os exemplos 23-28 foram picotados em amostras

de 85 mm x 85 mm. Cada uma das amostras quadradas foi carregada no Estirador de Películas de Laboratório Bruckner, onde cada borda foi agarrada com cinco cliques. As películas foram condicionadas em uma estufa pré-aquecida a 90°C, 100°C, 105°C, 110°C, 115°C, e 120°C durante 1 minuto, respectivamente, com as seguintes condições de orientação:

Velocidade de estiramento: 400% s⁻¹

Razão de estiramento (DM e DT): 4,5 x 4,5

[0282] Durante o ensaio, o exemplo comparativo M deslizou para fora das garras da máquina de orientação com temperaturas de orientação entre 90°C e 105°C. O exemplo comparativo M demonstrou bom desempenho de orientação a 110°C e 115°C, mas exibiu estiramento desigual na temperatura de 120°C e se rompeu com 125°C. Os exemplos 23-28 demonstraram bom comportamento de orientação com temperaturas de 105°C, 110°C, e 115°C. Os comportamentos de orientação do exemplo comparativo M e exemplos 23-28 em diferentes temperaturas são mostrados na tabela 12 abaixo.

Tabela 12

Ex.	90°C	95°C	100°C	105°C	110°C	115°C	120°C
Ex. Com. M	Deslizou	Deslizou	Deslizou	Deslizou	Bom	Bom	Estiramento desigual, muito fino no centro
23	Deslizou	Deslizou	Deslizou	Rasgou nos Clipes	Bom	Bom	Estiramento desigual, muito fino no centro
24	Deslizou	Deslizou	Rasgou nos Clipes	Bom/Rasgou nos Clipes	Bom	Bom	Estiramento desigual, muito fino no centro
25	Deslizou	Deslizou	Bom/Rasgou nos Clipes	Bom	Bom	Bom	Estiramento desigual, muito fino no centro
26	Deslizou	Deslizou	Bom/Rasgou nos Clipes	Bom	Bom	Bom	Estiramento desigual, muito fino no centro
27	Deslizou	Deslizou	Bom/Rasgou nos Clipes	Bom	Bom	Bom	Estiramento desigual, muito fino no centro
28	Deslizou	Deslizou	Bom/Rasgou nos Clipes	Bom/Rasgou nos Clipes	Bom	Bom	Estiramento desigual, muito fino no centro

Tensão de Encolhimento

[0283] Os exemplos, comparativo L e 23-28, foram testados para sua tensão de encolhimento seguindo as etapas abaixo. Foi usado um Rheometrics Solids Analyzer III obtido da Texas Instruments, Dallas, TX. Um pedaço de 12,7 mm x 63,5 mm foi tomado de cada uma dos exemplos, comparativo L e 23-28, e a espessura foi medida com um micrômetro. Cada pedaço foi colocado perpendicularmente na estufa do Rheometrics Solids Analyzer III entre as garras superiores e inferiores. O intervalo de fixação foi de 20 mm. A temperatura foi escalada em rampa de 25°C até 160°C com uma taxa de rampa de 20°C/min, enquanto que a força de encolhimento foi medida usando o Rheometrics Solids Analyzer III. As películas que foram

orientadas a 110°C e 115°C, respectivamente, foram medidas para tensão de encolhimento. Os resultados de tensão de encolhimento são mostrados na figura 8.

[0284] As películas orientadas feitas com os polímeros divulgados aqui demonstraram baixa tensão de encolhimento quando as películas orientadas foram estiradas em temperaturas de cerca de 80°C até cerca de 140°C, de cerca de 85°C até cerca de 135°C, de cerca de 90°C até cerca de 130°C, de cerca de 95°C até cerca de cerca de 125°C, de cerca de 100°C até cerca de 120°C, de cerca de 105°C até cerca de 115°C, ou de cerca de 110°C até cerca de 113°C. Em algumas concretizações, a tensão de encolhimento da película orientada quando estirada a cerca de 110°C foi de menos que cerca de 2,8 MPa, menos que cerca de 2,2 MPa, menos que cerca de 2,0 MPa, menos que cerca de 1,8 MPa, menos que cerca de 1,5 MPa. Em algumas concretizações, a tensão de encolhimento da película orientada quando estirada a cerca de 115°C foi de menos que cerca de 1,2 MPa, menos que cerca de 1,1 MPa, menos que cerca de 1,0 MPa, menos que cerca de 0,9 MPa, menos que cerca de 0,8 MPa, menos que cerca de 0,7 MPa, ou menos que cerca de 0,6 MPa.

[0285] Alternativamente, a tensão de encolhimento poderá ser medida de acordo com etapas descritas em ASTM D-2328, que é aqui integralmente incorporada por referência. O procedimento poderá ser realizado conforme segue: uma tira de ensaio de 2,8 polegadas por 1 polegada (2,8 polegadas de distância entre as garras do calibre de deformação) é imersa em um banho de óleo (silicone Dow Corning 200, 20 centistokes) que foi pré-aquecido a 100°F e em seguida aquecido a uma taxa de aproximadamente 10°F por minuto até

cerca de 300°F enquanto que restringindo a tira de ensaio imersa às garras de um calibre de deformação. A tensão de encolhimento é medida continuamente e reportada em incrementos de 10° e convertida para psi com o uso da espessura inicial da tira de ensaio de uma polegada.

Encolhimento Livre

[0286] Encolhimento livre aqui refere-se à redução rápida e irreversível na dimensão linear em uma direção especificada ocorrendo em uma película submetida a elevadas temperaturas sob condições onde esteja presente uma restrição nula ou negligenciável para inibir o encolhimento. O ensaio poderá ser realizado conforme descrito em ASTM D-2732, que é aqui integralmente incorporado por referência.

[0287] As películas orientadas feitas com polímeros divulgados aqui frequentemente demonstram alta percentagem de encolhimento quando películas orientadas são estiradas sob temperaturas de cerca de 80°C a cerca de 140°C, de cerca de 85°C a cerca de 135°C, de cerca de 90°C a cerca de 130°C, de cerca de 95°C a cerca de 125°C, de cerca de 100°C a cerca de 120°C, de cerca de 105°C a cerca de 115°C, ou de cerca de 110°C a cerca de 113°C. Em algumas concretizações, o % de encolhimento da película orientada quando estirada a 95°C em qualquer direção é de pelo menos cerca de 7,5%, pelo menos cerca de 8%, pelo menos cerca de 8,5%, pelo menos cerca de 9%, pelo menos cerca de 9,5%, pelo menos cerca de 10%, pelo menos cerca de 10,5%, pelo menos cerca de 11%, pelo menos cerca de 11,5%, ou pelo menos cerca de 12% da dimensão total das películas orientadas. Em algumas concretizações, o % de encolhimento da película orientada quando estirada a cerca de 95°C quer na direção de máquina (DM), quer na direção

transversal (DT) é de pelo menos cerca de 7,5%, pelo menos cerca de 8%, pelo menos cerca de 8,5%, pelo menos cerca de 9%, pelo menos cerca de 9,5%, pelo menos cerca de 10%, pelo menos cerca de 10,5%, pelo menos cerca de 11%, pelo menos cerca de 11,5%, ou pelo menos cerca de 12% da dimensão total das películas orientadas.

[0288] O exemplo comparativo M e os exemplos 23-28 foram analisados para encolhimento livre seguindo as etapas descritas em ASTM D-2732, que é aqui integralmente incorporado por referência, exceto por: (1) o tamanho da amostra era de 10,16 cm x 10,16 cm ao invés de 100 mm x 100 mm; (2) a amostra foi imersa em óleo durante 25 segundos ao invés de 10 segundos. O ensaio de encolhimento livre foi conduzido a 95°C, 105°C, e 115°C e os valores de encolhimento foram medidos tanto na direção de máquina (DM) quanto na direção transversal (DT). No ensaio, os exemplos 23-28 demonstraram encolhimento a baixa temperatura melhorado comparativamente com o exemplo comparativo M, e as razões de encolhimento dos exemplos 23-28 a baixa temperatura são mais altos que aqueles a alta temperatura. Os resultados são mostrados na figura 9.

Resistência à Rasgadura de Elmendorf

[0289] A Resistência à Rasgadura de Elmendorf é uma medida da força requerida para propagar um corte de rasgo em uma película. A força média requerida para continuar um rasgo tipo língua em uma película é determinada medindo o trabalho realizado para rasgar através de uma distância fixa. O testador consiste em pêndulo em formato de setor carregando uma garra que está em alinhamento com uma garra fixa quando o pêndulo está em uma posição de partida elevada, com energia

potencial máxima. A tira de ensaio é fixada às garras e a rasgadura é iniciada, por um corte em ranhura na tira de ensaio entre as garras. O pêndulo é liberado e a tira de ensaio é rasgada à medida que a garra móvel se afasta da garra fixa. A resistência à rasgadura de Elmendorf poderá ser medida em Newtons (N) de acordo com os seguintes métodos: ASTM D-1922, ASTM D 1424 e TAPPI-T-414 om-88, que são aqui integralmente incorporados por referência.

[0290] As películas orientadas feitas com polímeros divulgados aqui frequentemente demonstram alta resistência à rasgadura de Elmendorf na direção transversal (DT) das películas orientadas é superior a cerca de 0,34 N, superior a cerca de 0,45 N, superior a cerca de 0,5 N, superior a cerca de 0,55 N, ou superior a cerca de 0,6 N, quando a razão de estiramento é de 4,5 x 4,5 e estirado a 100°C.

[0291] O exemplo comparativo M e os exemplos 23-28 também foram analisados para sua resistência à rasgadura de Elmendorf na direção transversal (DT) seguindo as etapas descritas em ASTM D-1922, que é aqui integralmente incorporado por referência. Os resultados são mostrados na figura 10. Poderá ser visto que os exemplos 23-28 possuem resistência à rasgadura aumentada na direção transversal (DT), que ajuda a evitar quebras de película durante processos de embalagem e nos subseqüentes manuseio e transporte.

Resistência à Tração Final e Alongamento Final

[0292] A resistência à tração final aqui se refere à força por unidade de área (MPa ou psi) para romper uma película. A taxa na qual uma tira de ensaio é rasgada no ensaio poderá variar de 0,2 a 20 polegadas por minuto, e irá influenciar os

resultados. A resistência à tração final poderá ser medida de acordo com ASTM D-882 ou ISO 527, que são ambos integralmente incorporados aqui por referência.

[0293] Em algumas concretizações, a resistência à tração final das películas orientadas divulgadas aqui na direção de máquina (DM) é de pelo menos cerca de 20 MPa, pelo menos cerca de 30 MPa, pelo menos cerca de 35 MPa, pelo menos cerca de 40 MPa, pelo menos cerca de 45 MPa, pelo menos cerca de 50 MPa, pelo menos cerca de 55 MPa, pelo menos cerca de 60 MPa, ou pelo menos cerca de 65 MPa. Em algumas concretizações, a resistência à tração final das películas orientadas divulgadas aqui na direção transversal (DT) é de pelo menos cerca de 20 MPa, pelo menos cerca de 30 MPa, pelo menos cerca de 35 MPa, pelo menos cerca de 40 MPa, pelo menos cerca de 45 MPa, pelo menos cerca de 50 MPa, pelo menos cerca de 55 MPa, pelo menos cerca de 60 MPa, pelo menos cerca de 65 MPa, pelo menos cerca de 70 MPa, ou pelo menos cerca de 75 MPa.

[0294] O alongamento final aqui refere-se ao aumento percentual no comprimento que ocorre antes que uma película se rompa sob tensão e é frequentemente expresso como uma percentagem da dimensão original da película. Em algumas concretizações, o alongamento final é medido de acordo com as etapas descritas em ASTM D-882, que é aqui integralmente incorporado por referência.

[0295] Em algumas concretizações, o alongamento final das películas orientadas divulgadas aqui na direção de máquina (DM) é de pelo menos cerca de 100%, pelo menos cerca de 110%, pelo menos cerca de 120%, pelo menos cerca de 130%, pelo menos cerca de 140%, pelo menos cerca de 150%, pelo menos cerca de 160%, pelo menos cerca de 170%, pelo menos cerca de

180%, ou pelo menos cerca de 190% da dimensão original das películas orientadas. Em algumas concretizações, o alongamento final das películas orientadas divulgadas aqui na direção transversal (DT) é de pelo menos cerca de 100%, pelo menos cerca de 110%, pelo menos cerca de 120%, pelo menos cerca de 130%, pelo menos cerca de 140%, pelo menos cerca de 150%, pelo menos cerca de 190%, ou pelo menos cerca de 200% da dimensão original das películas orientadas.

[0296] O exemplo comparativo M e os exemplos 23-28 também foram analisados para suas propriedades tracionais seguindo as etapas descritas em ASTM D-882, que é aqui integralmente incorporado por referência. Os resultados da resistência à tração final e do alongamento sob tração final são mostrados na figura 11 e figura 12, respectivamente.

Resistência de Selagem a Quente

[0297] O calor de selagem a quente refere-se à força requerida para romper uma selagem a quente e é geralmente expresso como a carga pico (N) segundo temperaturas de selagem especificadas. A resistência de selagem a quente poderá ser controlada pela composição de uma ou mais camadas das películas orientadas divulgadas aqui. Em algumas concretizações, a resistência de selagem a quente das películas orientadas divulgadas aqui é medida de acordo com os procedimentos descritos em ASTM F-88, que é aqui integralmente incorporado por referência. Em algumas concretizações, a resistência de selagem a quente é medida de acordo com os seguintes procedimentos: uma película orientada divulgada aqui é selada por meio de uma camada de revestimento, a uma bandeja ("tray") APET/CPET padrão usando uma seladora de bandeja Microseal PA 201 (Packaging

Automation Ltd., Inglaterra) a uma temperatura de 180°C, e uma pressão de 80 psi durante um segundo. Tiras da película selada e bandeja foram cortadas a 90° da selagem, e a carga requerida para romper a selagem foi medida usando um Instron Modelo 4301 operando a uma velocidade de cabeçote de 0,2 mmmin⁻¹. O procedimento foi repetido e o valor médio de 5 resultados foi calculado.

[0298] As películas orientadas feitas com polímeros divulgados aqui tendem a demonstrar resistência de selagem a quente mais alta. Em, algumas concretizações, a resistência de selagem a quente das películas orientadas medida a 120°C é superior a 4N, superior a 5N, superior a 6N, superior a 7N, superior a 8N, superior a 9N, e superior a 12N.

[0299] O exemplo comparativo e os exemplos 23-28 também foram analisados para a sua resistência de selagem a quente de acordo com o método de ensaio padrão da Dow. As amostras de películas são dimensionadas por cortador de ar e tratadas com um pincel atômico. A amostra é ligada à garra superior em uma extremidade e ligada à garra inferior na outra extremidade, com o lado tratado confrontando o operador. A amostra é empurrada para dentro de uma barra de selagem superior e uma barra de selagem inferior por um cursor, é rotulada e colocada em um saco plástico e condicionada durante 24 horas antes de começar o Ensaio de Resistência de Selagem.

[0300] Um Zwick Tensile Tester é usado para o Ensaio de Resistência de Selagem com as seguintes condições:

Largura da Amostra: 25 mm

Força na célula de carregamento: 0,2 kN

Tempo de retardo: 0,5 segundo

Tempo de condicionamento para as selagens: >24 horas

[0301] Antes do início, a garra superior e a inferior do testador foram colocadas na posição de ajuste. A amostra foi ligada à garra superior por uma extremidade e ligada à garra inferior por outra extremidade. A força é zerada antes de o testador iniciar. Uma vez completado o ensaio, um relatório contendo os resultados da resistência de selagem a quente é impresso. Os resultados de resistência de selagem a quente são mostrados na figura 13.

[0302] Conquanto a invenção tenha sido descrita com relação a um número limitado de concretizações, as características específicas de uma concretização não deverão ser atribuídas a outras concretizações divulgadas aqui. Nenhuma concretização individual é representativa de todos os aspectos da invenção. Em algumas concretizações, as composições ou métodos poderão incluir numerosos compostos ou etapas não mencionados aqui. Em outras concretizações, as composições ou métodos não incluem, ou estão substancialmente livres de, quaisquer compostos ou etapas não mencionados aqui. Existem diversas variações e modificações das concretizações descritas. Finalmente, qualquer número divulgado aqui deverá ser interpretado como sendo aproximado, independentemente de serem ou não usadas as palavras "cerca de" ou "aproximadamente" ao descrever o número. Pretende-se que as reivindicações apenas cubram todas essas modificações e variações como caindo dentro da abrangência da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Película orientada, caracterizada pelo fato de compreender duas camadas externas e uma camada interna, as duas camadas externas compreendendo um polietileno, a camada interna compreendendo uma composição de polímero compreendendo:

(i) pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, e
 (ii) um segundo polímero, sendo que a razão de interpolímero de etileno/ α -olefina para o segundo polímero é de 1:10 a 10:1, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina é um interpolímero em multibloco de etileno/ α -olefina compreendendo pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco mole ligados de uma maneira linear, o bloco duro compreendendo a α -olefina e maior que 95 por cento em peso do etileno, e o bloco mole compreendendo etileno e maior que 5 por cento em peso do comonômero de α -olefina, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina:

(a) tem uma M_w/M_n de 1,7 a 3,5, e pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

$$T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2, \text{ e}$$

(b) tem uma M_w/M_n de 1,7 a 3,5, e exibe um calor de fusão, ΔH , em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius, definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC mais alto e o pico de CRYSTAF mais alto, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero e até } 130 \text{ J/g,}$$

$$\Delta T > 48 \text{ }^\circ\text{C para } \Delta H \text{ maior que } 130 \text{ J/g,}$$

sendo que o pico de CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento

do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF é de 30 °C; e

(c) tem uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300 por cento de deformação elástica e um ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tendo uma densidade d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem a relação a seguir, quando o interpolímero de etileno/ α -olefina estiver substancialmente isento de uma fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d); e$$

(g) tem um índice de bloco médio maior que zero e até 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que 1,3, sendo que a tensão de encolhimento da película orientada estirada a 110 °C é menor que 3 MPa.

2. Película orientada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a tensão de encolhimento da película orientada estirada a 110 °C é menor que 2,5 MPa.

3. Película orientada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o segundo polímero ser selecionado do grupo consistindo de polietileno, polipropileno, polibutileno, poli(etileno-co-acetato de vinila), poli(cloreto de vinila), copolímero de etileno-propileno, um polímero misto de etileno e acetato de vinila, polímeros mistos de estireno-butadieno e combinações destes.

4. Película orientada, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de a porcentagem de encolhimento da película orientada ser de pelo menos 7,5 % a uma temperatura de encolhimento de 95 °C de acordo com ASTM D-2732.

5. Película orientada, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato de a resistência à rasgadura de Elmendorf da película orientada na direção transversal ser de pelo menos 0,05 N de acordo com ASTM D-1922 quando a razão de estiramento for de 4,5 x 4,5 e estirada a 100 °C.

6. Película orientada, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato de a densidade do interpolímero de etileno/ α -olefina ser de 0,85 g/cm³ a 0,92 g/cm³.

7. Película orientada, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de a película orientada ser uma película biaxialmente orientada.

8. Película orientada, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizada pelo fato de a película orientada compreender três ou mais camadas.

9. Película orientada, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizada pelo fato de o polietileno nas duas camadas externas ser um polietileno de baixa densidade linear.

10. Película orientada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a película orientada compreender adicionalmente uma camada selante, uma camada de suporte, uma camada de ligação ou uma combinação das mesmas.

11. Película orientada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser um interpolímero de etileno/ α -olefina C₄-C₈.

12. Película orientada, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de o segundo polímero ser um polietileno.

13. Película orientada, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o índice de fusão (I_2) do interpolímero de etileno/ α -olefina ser de 0,2 g/10 min a 15 g/10 min.

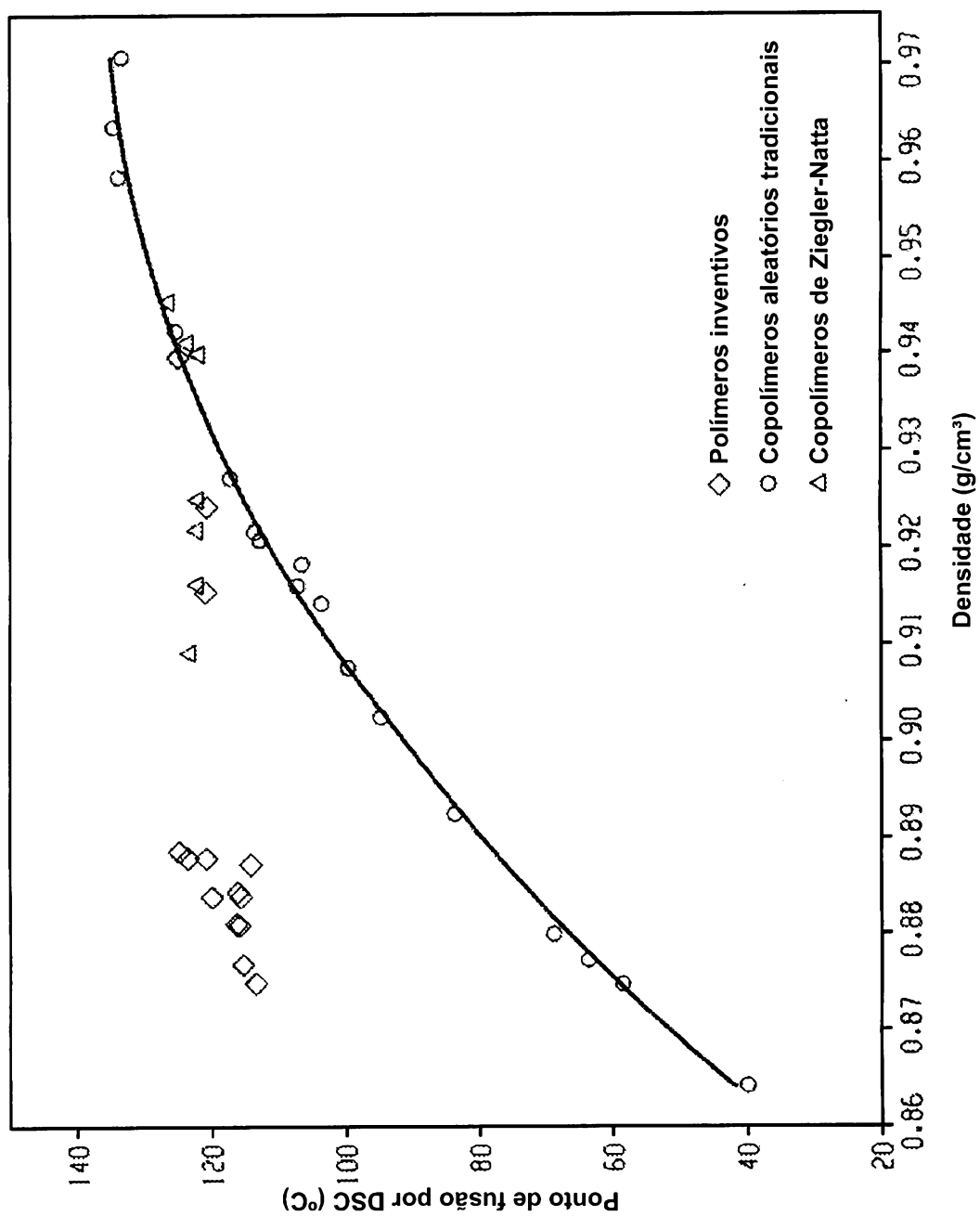


FIG.1

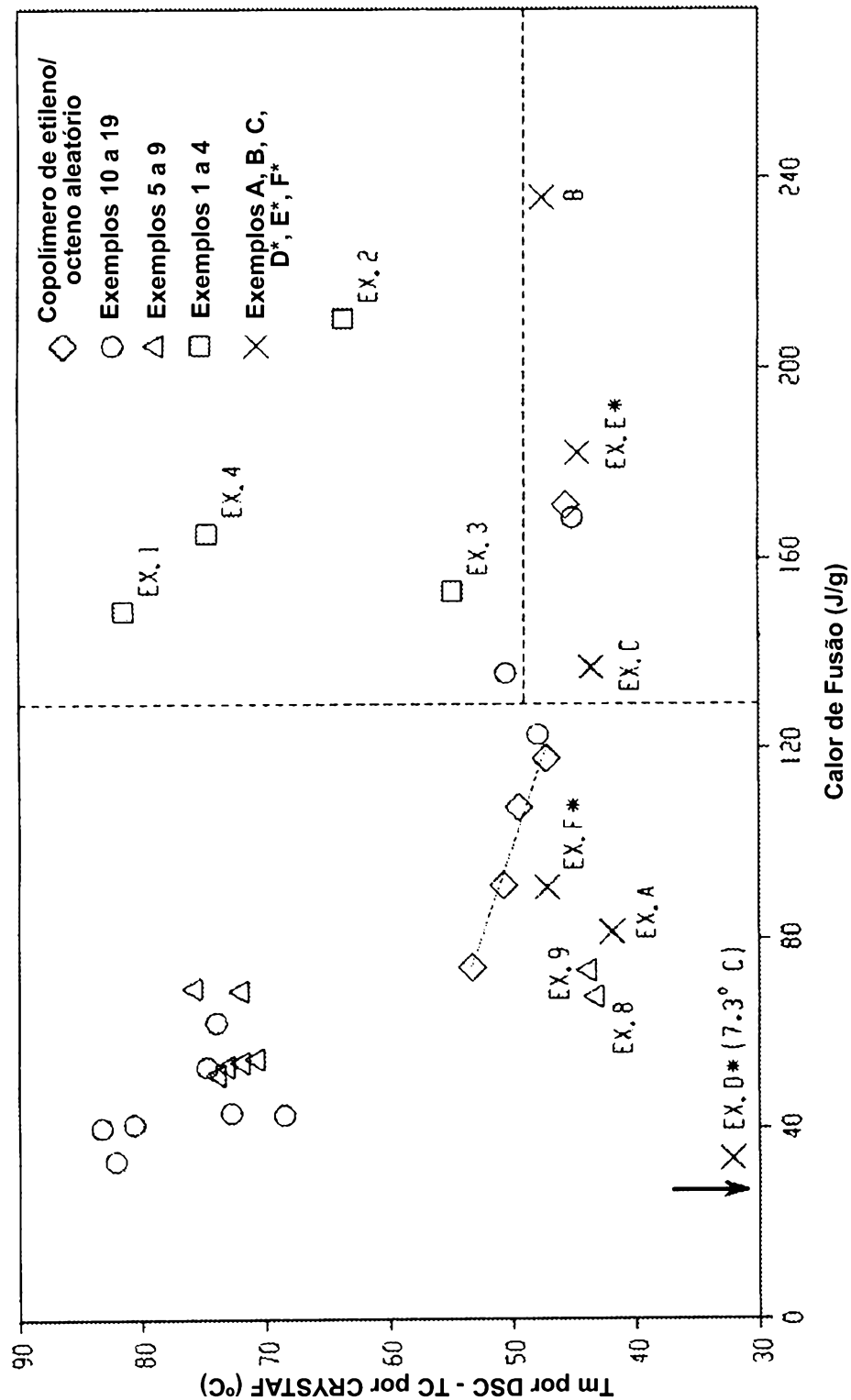


FIG.2

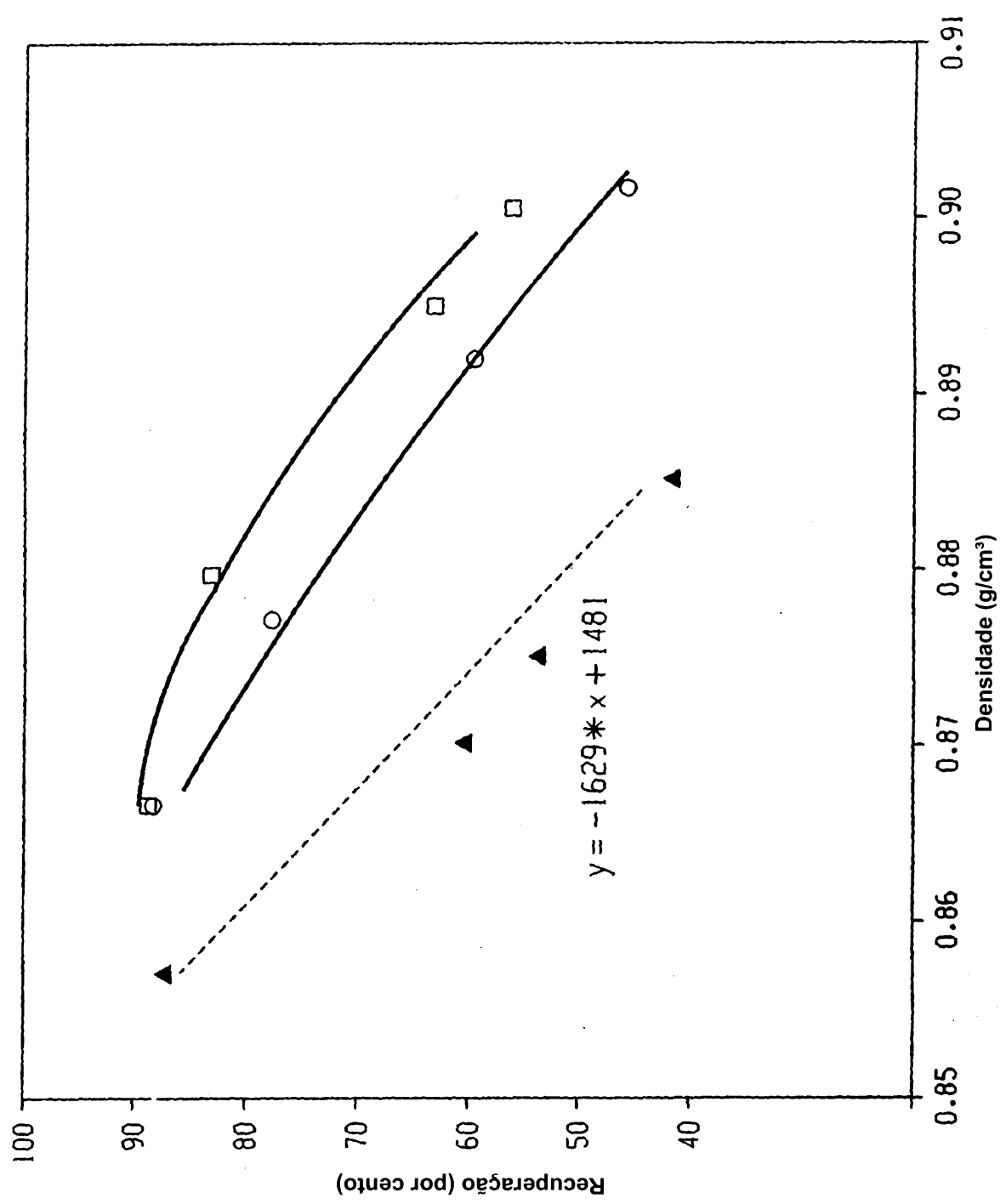


FIG.3

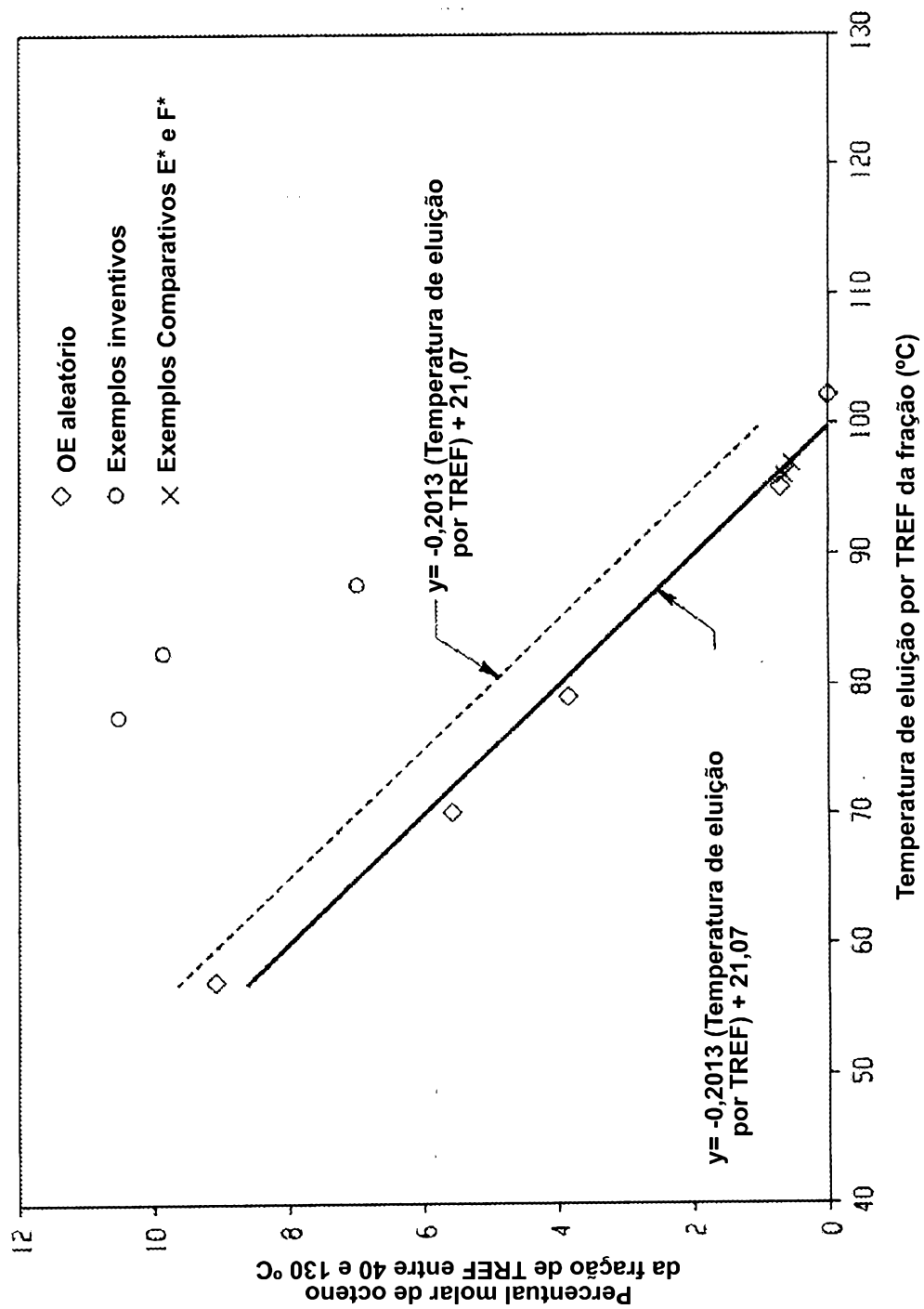


FIG.4

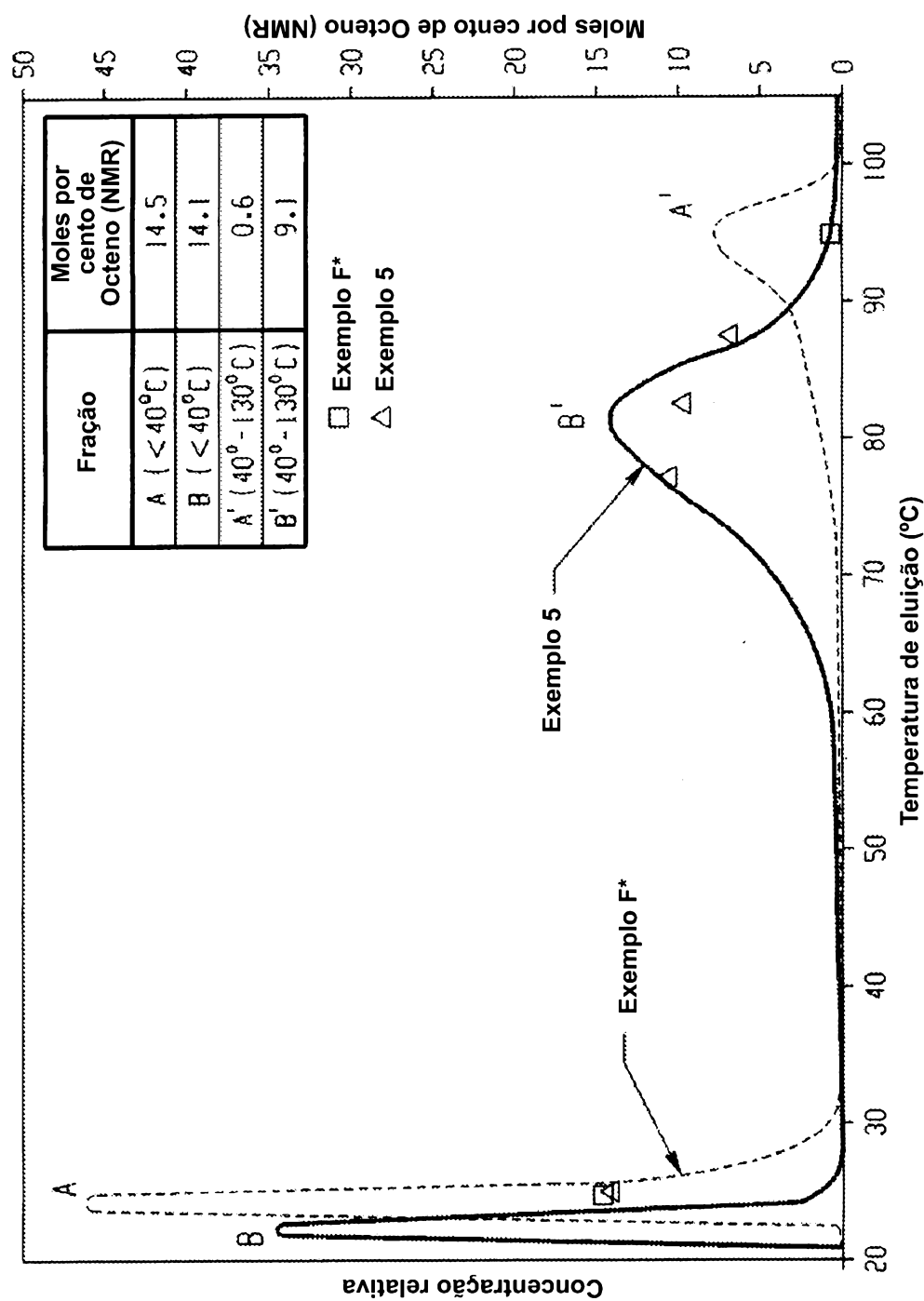


FIG.5

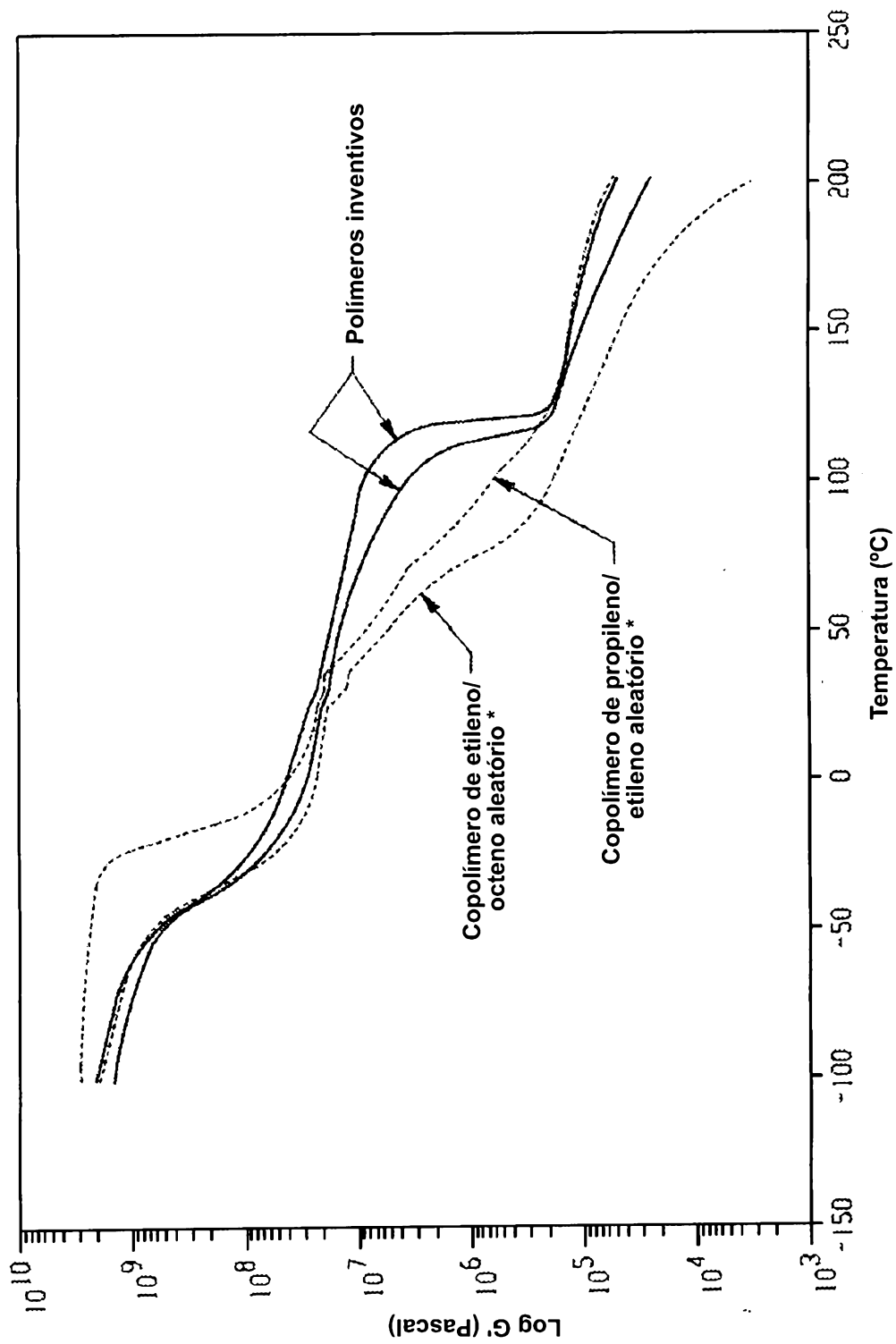


FIG.6

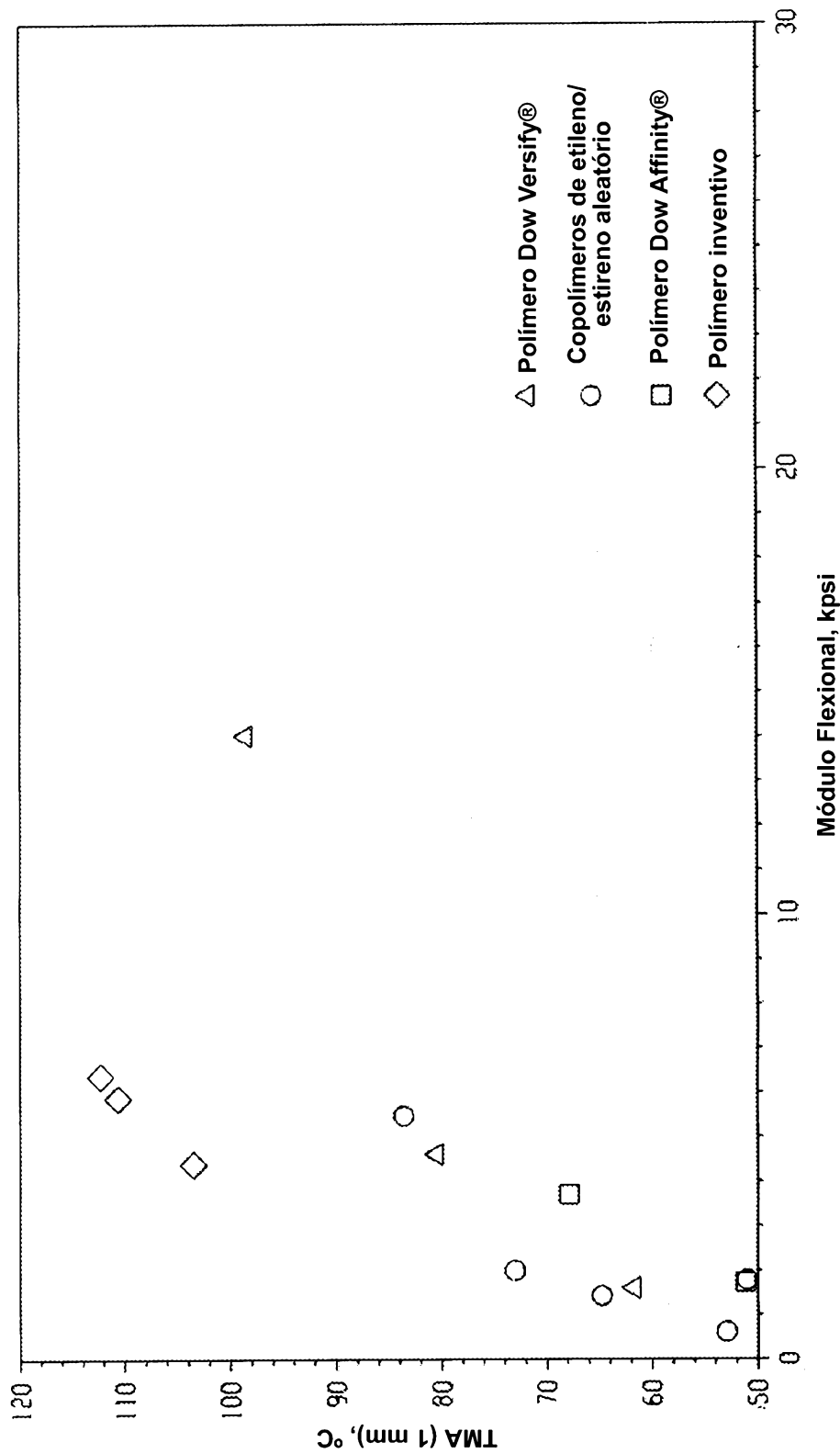


FIG.7

8/10

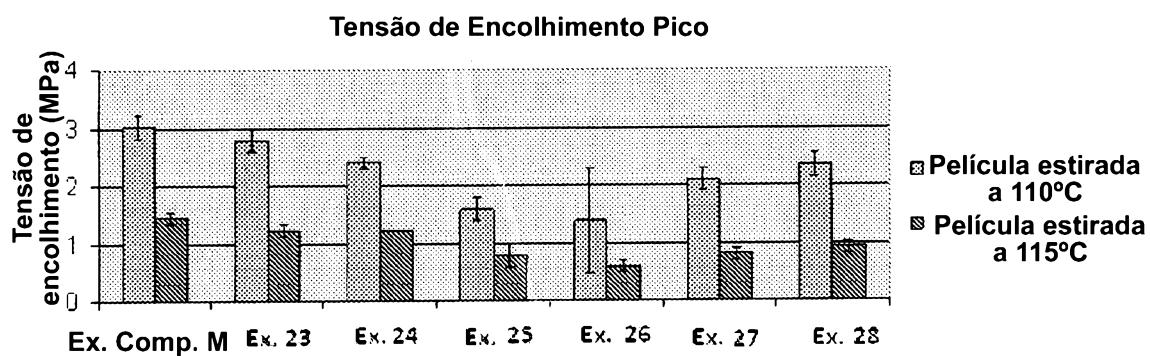


FIG.8

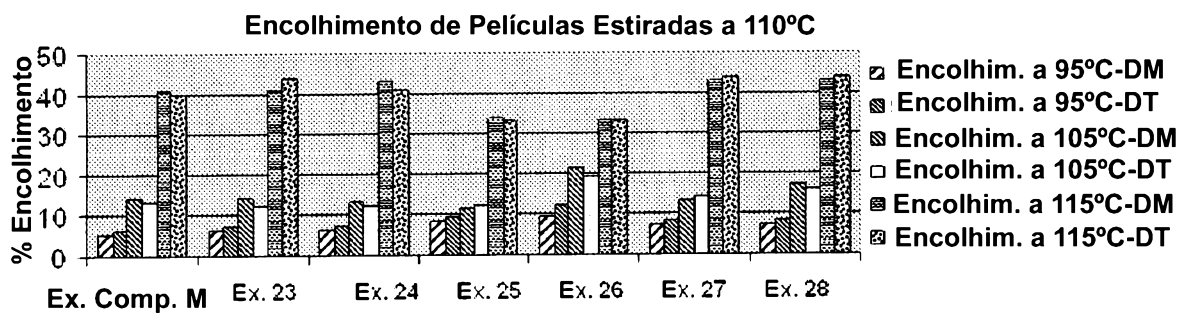


FIG.9

9/10

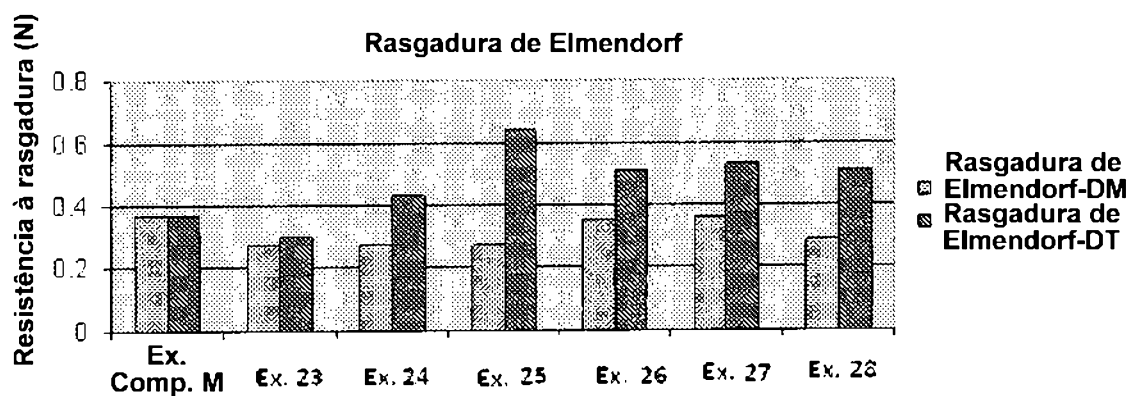


FIG.10

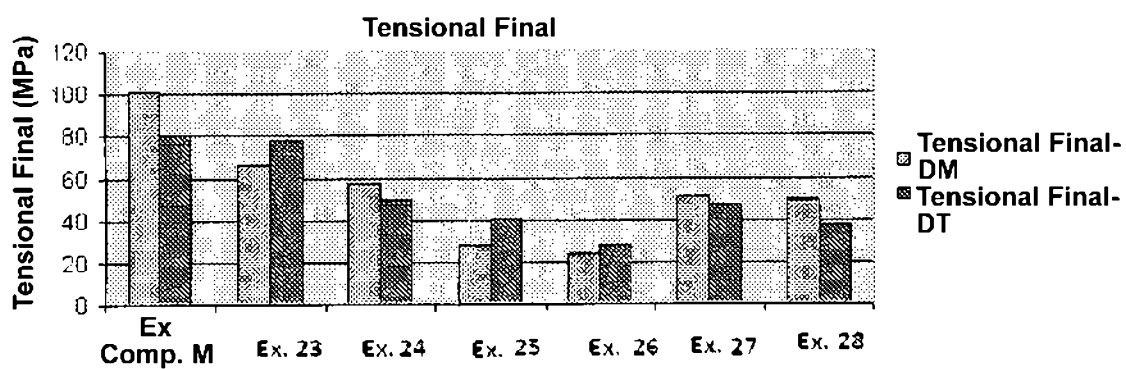


FIG.11

10/10

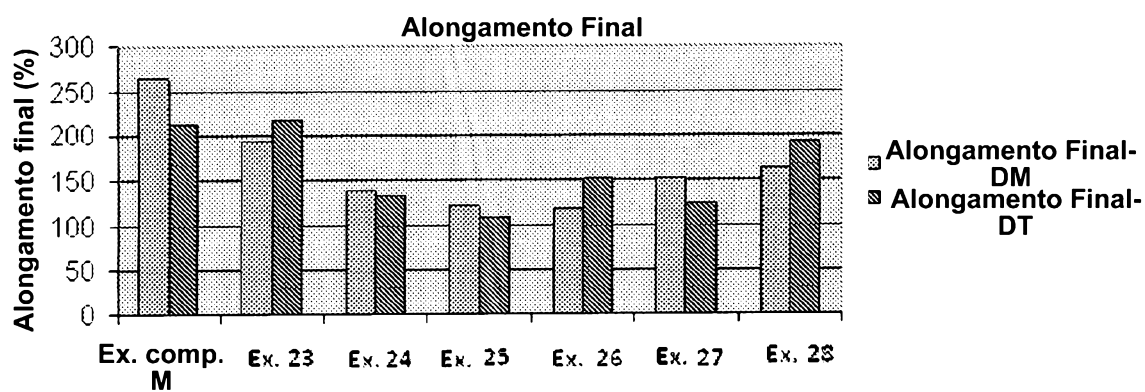


FIG.12

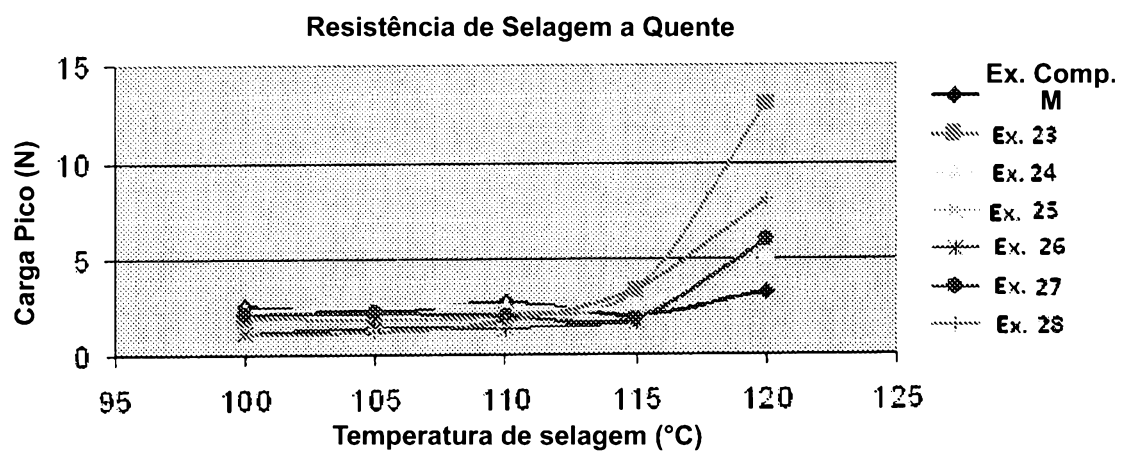


FIG.13