



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

**(11) PI 0609824-0 B1**



**(22) Data do Depósito:** 15/03/2006

**(45) Data de Concessão:** 27/09/2022

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE MISTURA POLIMÉRICA E GAXETA

**(51) Int.Cl.:** C09K 3/10; B65D 53/06; C08F 297/08; C08F 295/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 16/09/2005 US 60/717,824; 17/03/2005 US PCT/US2005/008917.

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

**(72) Inventor(es):** RONALD PAUL MARKOVICH; DALE M. ELLEY-BRISTOW; MIGUEL ALBERTO PRIETO; RUSSELL PAUL BARRY; FELIPE MARTINEZ; DANIEL J. FALLA; JULIEN H.J.M. DAMEN.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2006009501 de 15/03/2006

**(87) Publicação PCT:** WO 2006/113000 de 26/10/2006

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 14/09/2007

**(57) Resumo:** GAXETA, GAXETA ESPUMADA, PROCESSO PARA PREPARAR UM FECHAMENTO DE CORTIÇA SINTÉTICA PARA UM RECIPIENTE DE LÍQUIDO E COMPOSIÇÃO DE MISTURA POLIMÉRICA. Uma composição polimérica compreende pelo menos um interpolímero de etileno/244>-olefina e pelo menos um outro polímero. O outro polímero pode ser selecionado de um segundo interpolímero de etileno/244>-olefina, um elastômero, uma poliolefina, um polímero polar, e um interpolímero de etileno/ácido carboxílico ou jonômero do mesmo. O interpolímero de etileno/244>-olefina é um copolímero em blocos tendo pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco macio. O bloco macio compreende uma quantidade mais alta de comonômeros que o bloco duro. O interpolímero em blocos tem um número de características únicas divulgadas aqui. Também são providas gaxetas, revestimentos de tampas de garrafas, e fechamentos que compreendem ou obtidos de uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/244>-olefina e pelo menos uma poliolefina. As gaxetas são capazes de selar por compressão vários recipientes, sem contaminar os conteúdos. Recipientes de líquido particularmente se beneficiam do uso dos novos materiais de gaxetas divulgados aqui.

"COMPOSIÇÃO DE MISTURA POLIMÉRICA E GAXETA".

Campo da invenção

[001] A invenção relaciona-se com composições de misturas poliméricas compreendendo pelo menos um polímero de etileno/ $\alpha$ -olefina e um segundo polímero que é diferente do polímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. Em particular, esta invenção relaciona-se com gaxetas, fechamentos de cortiça, e revestimentos de tampa de garrafa compreendendo ou obteníveis a partir das composições de mistura.

Antecedentes da invenção

[002] Gaxetas têm sido produzidas a partir de uma variedade de materiais estruturais, incluindo polímeros tais como etileno/acetato de vinila (EVA) e cloreto de polivinila (PVC). Por exemplo, a patente U.S. nº. 4.984.703 divulga fechamentos plásticos que têm um revestimento selante compreendendo uma mistura de etileno/acetato de vinila e uma composição elastomérica termoplástica.

[003] Dependendo do ambiente de uso, as gaxetas podem ter graus variados de propriedades. Por exemplo, em condições de serviço corrosivo, a gaxeta deve ser impermeável ao material em questão, mas ainda resiliente o suficiente para formar um selo. As gaxetas usadas na área alimentícia e de bebidas têm requisitos similares, mas não podem contaminar os produtos alimentícios. Por exemplo, quando uma gaxeta é usada como um revestimento de fechamento de tampa de garrafa e o fechamento é aplicado e removido (e/ou re-selado), é desejável para a gaxeta reter sua integridade e não se retalhar ou rasgar (conhecido na indústria como "se esticar" ou "se desgastar") tal que pedaços dela contaminem o produto alimentício. Adicionalmente, a gaxeta ou revestimento de fechamento não

deve se deformar tal que ela perca sua integridade de selo. Dependendo do tipo de alimento e/ou teores de líquido, a temperatura de enchimento pode ser mais baixa ou mais alta que a temperatura ambiente, colocando assim solicitações ainda maiores na gaxeta.

[004] Embora existam muitos materiais de gaxeta diferentes, continua a haver uma necessidade de polímeros de olefina e composições de polímero de olefina úteis para produzir materiais de gaxeta, e no caso de produto alimentício, sem contribuir negativamente para o sabor e/ou odor do produto.

#### Sumário da invenção

[005] As necessidades mencionadas anteriormente são atendidas por várias configurações da invenção. Em algumas configurações, as composições de mistura polimérica compreendem:

(A) pelo menos um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina e (B) pelo menos um outro polímero que é um componente diferente do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, sendo que o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina:

(a) tem uma  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetros cúbicos, sendo que os valores numéricos de  $T_m$  e  $d$  correspondem ao relacionamento:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2, \text{ ou}$$

(b) tem uma  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e é caracterizado por um calor de fusão,  $\Delta H$  em J/g, e um delta quantidade,  $\Delta T$ , em graus Celsius definido como a diferença de temperaturas entre o pico mais alto de DSC e o pico mais alto de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de  $\Delta T$  e  $\Delta H$

têm os seguintes relacionamentos:

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

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

sendo que o pico de CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF é  $30^{\circ}\text{C}$ ; ou

(c) é caracterizado por uma recuperação elástica,  $R_e$ , em porcentagem a 300 por cento de sollicitação e 1 ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, e tem uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetros cúbicos, sendo que os valores de  $R_e$  e  $d$  satisfazem o seguinte relacionamento quando o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

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

(d) tem uma fração molecular que elui entre  $40^{\circ}\text{C}$  e  $130^{\circ}\text{C}$  quando fracionado usando TREF, caracterizado em que a fração tem um teor de comonômero molar de pelo menos 5 por cento mais alto que aquele de uma fração de interpolímero de etileno randômico comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o citado interpolímero de etileno randômico comparável tem o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fundido, densidade, e teor de comonômero molar (baseado no polímero completo) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina; ou

(e) tem um módulo de armazenamento a  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $G'(25^{\circ}\text{C})$ , e um módulo de armazenamento a  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $G'(100^{\circ}\text{C})$ , onde a razão de  $G'(25^{\circ}\text{C})$  para  $G'(100^{\circ}\text{C})$  é de cerca de 1:1 a cerca de 9:1, ou

[006] (f) pelo menos uma fração molecular que elui entre

40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizado em que a fração tem um índice de bloco de pelo menos 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) um índice médio 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.

[007] Nas composições poliméricas, o outro polímero é escolhido de um segundo, interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, um elastômero, uma poliolefina, um polímero polar, e um interpolímero de etileno/ácido carboxílico ou ionômero do mesmo. Quando o outro polímero é um segundo interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, os dois interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina nas composições de mistura polimérica são diferentes em teor de comonômero, peso molecular, estrutura, etc. Além disso, os dois interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina podem diferir em índice de fundido e/ou densidade global.

[008] Em algumas configurações, o primeiro interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina nas composições de mistura polimérica está presente em uma quantidade variando de cerca de 1% a cerca de 99,5%, 5% a cerca de 99,5%, 9% a 99,5%, 20% a cerca de 80% ou 10% a cerca de 70% e o outro polímero está presente em uma quantidade variando de cerca de 1% a cerca de 99,5%, 5% a cerca de 99,5%, 9% a 99,5%, 20% a cerca de 80% ou 10% a cerca de 70% em peso total da composição.

[009] Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina usados nas composições de mistura polimérica têm a processabilidade similar a polietileno de baixa densidade (PEBD) altamente ramificado, mas a resistência e tenacidade de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). Entretanto, os polímeros de

etileno/ $\alpha$ -olefina são distintamente diferentes de polímeros heterogêneos polimerizados Ziegler tradicionais (p.ex., PEBDL) e também são diferentes de PEBD altamente ramificado polimerizado de radical livre/alta pressão, e diferentes de polímeros catalisados com metaloceno ou de sítio único. Esta diferença é acreditada a surgir da natureza bloqueada da cadeia principal do interpolímero. Isto é, aproximadamente cada molécula de interpolímero tem um segmento de monômero essencialmente linear (p.ex., polietileno de alta densidade tendo pouca ou nenhuma ramificação de cadeia curta a partir da incorporação de comonômero) alternado com um segmento de etileno/ $\alpha$ -olefina altamente ramificado de cadeia curta (p.ex., a partir da incorporação mais alta de comonômero de  $\alpha$ -olefina). Esta natureza bloqueada da cadeia principal leva os interpolímeros a ter surpreendente performance, especialmente com relação à performance de alta temperatura para tais propriedades benéficas tais como resistência à abrasão, e os interpolímeros têm pontos de fusão mais altos que aqueles de polietileno, e interpolímeros randômicos de etileno/ $\alpha$ -olefina tradicionais nas mesmas ou similares densidades. Por exemplo, interpolímeros bloqueados úteis em configurações da invenção tendo uma densidade global de cerca de 0,9 g/cm<sup>3</sup> têm um ponto de fusão de cerca de 120°C, enquanto um polímero de etileno polimerizado Ziegler-Natta (tradicionalmente rotulado PEBDL) tendo cerca de a mesma densidade tem um ponto de fusão de cerca de 122°C, e um interpolímero randômico de etileno/ $\alpha$ -olefina (tal como aquele produzido usando catálise com metaloceno ou de sítio único) tendo cerca de a mesma densidade tem um ponto de fusão de cerca de 90°C.

[0010] Em algumas configurações, o outro polímero é um elastômero selecionado de um vulcanizado termoplástico, copolímero em blocos, neoprene, elastômeros funcionalizados, borracha de polibutadieno, borracha de butila ou uma combinação dos mesmos. Em algumas configurações, o outro polímero é uma poliolefina selecionada de PEBDL, PEAD, EVA, EAA, EMA, ionômeros dos mesmos, PEBDL metaloceno, polímeros de propileno grau de impacto, polímeros de propileno grau randômico, polipropileno e uma combinação dos mesmos. Em algumas configurações, o outro polímero é um polímero polar selecionado de nylon, poliamida, etileno acetato de vinila, cloreto de polivinila, copolímeros de acrilonitrila/butadieno/estireno (ABS), policarbonatos aromáticos, copolímeros de etileno/ácido carboxílico, acrílicos e uma combinação dos mesmos. Em outras configurações, o outro polímero é um interpolímero de olefina/ácido carboxílico selecionado de copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, copolímeros de etileno-ácido itacônico, copolímeros de etileno-maleato de metil hidrogênio, copolímeros de etileno-ácido maleico, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-metacrilato, copolímeros de etileno-ácido metacrílico-etacrilato, copolímeros de etileno-ácido itacônico-acrilato, copolímeros de etileno-ácido itacônico-metacrilato, copolímeros de etileno-maleato de metil hidrogênio-acrilato de etila, copolímeros de etileno-ácido metacrílico-acetato de vinila, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido acrílico-álcool vinílico, copolímeros de etileno-ácido acrílico-monóxido de carbono, copolímeros de

etileno-propileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico-acrilonitrila, copolímeros de etileno-ácido fumárico-vinil metil éter, copolímeros de etileno-cloreto de vinila-ácido acrílico, copolímeros de etileno-cloreto de vinila-ácido metacrílico, copolímeros de etileno-cloreto de vinilideno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-fluoreto de vinila-ácido metacrílico, copolímeros de etileno-clorotrifluoroetileno-ácido metacrílico e uma combinação dos mesmos.

[0011] A composição polimérica pode adicionalmente compreender um aditivo selecionado de um agente de deslizamento, agente antibloqueio, plastificante, antioxidante, estabilizante de UV, corante, pigmento, carga, lubrificante, agente antiembaçamento, auxiliar de fluxo, agente de acoplamento, agente de reticulação, agente de nucleação, tensoativo, solvente, retardante de chama, agente antiestática, extensor de óleo, absorvente de odor, resina de barreira. O agente de deslizamento pode ser selecionado de polimetilsiloxano, erucamida, oleamida e uma combinação dos mesmos. O extensor pode ser um óleo mineral, polibuteno, siloxano, ou uma combinação dos mesmos. O absorvente de odor pode ser carbonato de cálcio, carvão ativado ou uma combinação dos mesmos. A resina de barreira usada aqui pode ser selecionada de EVOH, PVDC e uma combinação das mesmas.

[0012] Também são providos aqui artigos compreendendo as composições poliméricas. Um artigo exemplar é uma gaxeta compreendendo a composição provida aqui. Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina nas composições têm uma combinação não usual de propriedades, tornando-os especialmente úteis para materiais de gaxetas compreendendo as composições.



Preferivelmente, o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina é um interpolímero de etileno/alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>. Em algumas configurações, o outro polímero na gaxeta compreende um interpolímero de etileno/ácido carboxílico ou ionômero do mesmo em uma quantidade de cerca de 4 por cento a cerca de 12 por cento em peso da composição total. O interpolímero de etileno/ácido carboxílico pode ter um teor de ácido de cerca de 3 por cento em peso do interpolímero a cerca de 50 por cento em peso do interpolímero.

[0013] Em algumas configurações, a gaxeta compreende um agente de deslizamento que compreende uma amida primária e um agente de amida secundária, juntos compreendendo de cerca de 0,05 por cento em peso da composição total a cerca de 5 por cento em peso da composição total. O agente de amida primária pode estar presente em um nível pelo menos o dobro daquele do agente de amida secundária. Em algumas configurações, o agente de deslizamento compreende um composto de silano.

[0014] Em outras configurações, a gaxeta é espumada usando um agente espumante, tal como agentes de sopro físicos, agentes de sopro gasosos e agentes de sopro químicos. Os agentes de sopro químicos incluem, mas não estão limitados a, bicarbonato de sódio, dinitrosopentametilenotetramina, sulfonil hidrazidas, azodicarbonamida, p-toluenosulfonil semicarbazida, 5-feniltetrazol, diisopropilhidrazodicarboxilato, 5-fenil-3,6-dihidro-1,3,4-oxadiazin-2-ona, e borohidrato de sódio.

[0015] Em ainda outras configurações, o agente espumante é um agente de sopro gasoso selecionado do grupo consistindo de dióxido de carbono e nitrogênio. Em uma outra configuração, o agente espumante é um agente de sopro físico selecionado de

um grupo consistindo de pentanos, hexanos, heptanos, benzeno, tolueno, diclorometano, triclorometano, tricloroetileno, tetraclorometano, 1,2-dicloroetano, triclorofluorometano, 1,1,2-triclorotrifluoroetano, metanol, etanol, 2-propanol, etil éter, isopropil éter, acetona, metil etil cetona, e cloreto de metileno; isobutano e n-butano, 1,1-difluoroetano.

[0016] Em algumas configurações, o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina na gaxeta provida aqui compreende de cerca de 25 a cerca de 35% em peso da composição, o outro polímero compreende de cerca de 55 a cerca de 65% em peso da composição, e o agente de deslizamento compreende de cerca de 1 a cerca de 3% em peso da composição.

[0017] Em outras configurações, a gaxeta compreende a composição polimérica provida aqui que tem ou um coeficiente estático de fricção ou um coeficiente dinâmico de fricção, ou ambos, menor que cerca de 1 ou de cerca de 0,6 ou menor.

[0018] Em algumas configurações, a composição tem um índice de fundido maior que ou igual a cerca de 5 g/10 minutos e uma deformação por compressão a 70°C menor que 70% e uma mudança em deformação por compressão entre 23°C e 70°C menor que 55%.

[0019] Em outras configurações, a gaxeta provida aqui compreende a composição polimérica que compreende pelo menos um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina em cerca de 80 a cerca de 97,5 por cento em peso do peso total da composição, cerca de 2 a cerca de 15 por cento em peso de pelo menos um interpolímero de etileno/ácido carboxílico ou ionômero do mesmo e pelo menos um agente de deslizamento, sendo que as porcentagens em peso dos dois interpolímeros são baseadas no peso total da composição.

[0020] Aspectos adicionais da invenção e características e propriedades de várias configurações da invenção se tornam aparentes com a descrição seguinte.

Descrição resumida dos desenhos

[0021] A figura 1 mostra o relacionamento de ponto de fusão/densidade para os polímeros inventivos (representados por losangos) como comparados com copolímeros randômicos tradicionais (representados por círculos) e copolímeros Ziegler-Natta (representados por triângulos).

[0022] A figura 2 mostra plotagens de DSC-CRYSTAF como uma função da Entalpia de Fusão por DSC para vários polímeros. Os losangos representam copolímeros randômicos 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\*.

[0023] A figura 3 mostra o efeito da densidade na recuperação elástica para películas não orientadas compreendendo interpolímeros inventivos (representados pelos quadrados e círculos) e copolímeros tradicionais (representados pelos triângulos os quais são vários polímeros Dow AFFINITY®). Os quadrados representam copolímeros inventivos de etileno/buteno e os círculos representam copolímeros inventivos de etileno/octeno.

[0024] A figura 4 é uma plotagem do teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionadas por TREF *versus* temperatura de eluição de TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (representado pelos círculos) e Exemplos Comparativos E\* e F\* (representados pelos símbolos

"X"). Os losangos representam copolímeros randômicos de etileno/octeno tradicionais.

[0025] A figura 5 é uma plotagem de teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionadas por TREF *versus* temperatura de eluição da fração para o polímero do Exemplo 5 (curva 1) e para o Exemplo Comparativo F\* (curva 2). Os quadrados representam o Exemplo F\*, e os triângulos representam o Exemplo 5.

[0026] A figura 6 é um gráfico do log do módulo de armazenamento como uma função de temperatura para copolímero de etileno/1-octeno comparativo (curva 2) e copolímero de etileno/propileno (curva 3) e para dois copolímeros em blocos de etileno/1-octeno da invenção produzidos com diferentes quantidades de agente de translado de cadeia (curvas 1).

[0027] A figura 7 mostra uma plotagem de TMA (1 mm) *versus* módulo de armazenamento para alguns polímeros inventivos (representados pelos losangos), como comparados com alguns polímeros conhecidos. Os triângulos representam vários polímeros Dow VERSIFY®; os círculos representam vários copolímeros randômicos de etileno/estireno; e os quadrados representam vários polímeros Dow AFFINITY®.

#### Descrição de configurações da invenção

##### Definições gerais

[0028] "Polímero" significa um composto polimérico preparado polimerizando monômeros, sejam de um mesmo tipo ou diferentes. O termo genérico "polímero" abrange os termos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero" bem como "interpolímero".

[0029] "Interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de

monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (o qual é usualmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de dois monômeros diferentes) bem como o termo "terpolímero" (o qual é usualmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de três tipos diferentes de monômeros). Ele também abrange polímeros produzidos polimerizando quatro ou mais tipos de monômeros.

[0030] O termo "interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina" refere-se a polímeros com etileno sendo a maioria da fração de moles do polímero completo. Preferivelmente, etileno compreende pelo menos 50 moles por cento do polímero completo, mais preferivelmente pelo menos 60 moles por cento, pelo menos 70 moles por cento, ou pelo menos 80 moles por cento, com o restante do polímero completo compreendendo pelo menos um outro comonômero. Para copolímeros de etileno/octeno, a composição preferida inclui um teor de etileno maior que cerca de 80 moles por cento com um teor de octeno igual a ou menor que cerca de 20 moles por cento. Em algumas configurações, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina não incluem aqueles produzidos em baixos rendimentos ou em uma quantidade menor ou como um subproduto de um processo químico. Embora os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina possam ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina como produzidos são substancialmente puros e constituem o componente principal de um processo de polimerização.

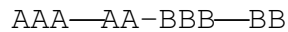
[0031] Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina compreendem etileno e um ou mais comonômeros de  $\alpha$ -olefina copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizados por múltiplos (isto é, dois ou mais) blocos ou segmentos de duas

ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero em blocos, preferivelmente um copolímero multibloco. Em algumas configurações, o copolímero multibloco pode ser representado pela seguinte fórmula:



onde  $n$  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 mais alto. "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento macio. Preferivelmente, As e Bs são ligados de um modo linear, não em um modo ramificado ou em formato de estrela. Segmentos "duros" se referem a blocos de unidades polimerizadas nas quais etileno está presente em uma quantidade maior que 95 por cento em peso, e preferivelmente maior que 98 por cento em peso. Em outras palavras, o teor de comonômero nos segmentos duros é menor que 5 por cento em peso, e preferivelmente menor que 2 por cento em peso. Em algumas configurações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo o etileno. Os segmentos "macios", por outro lado, se referem a blocos de unidades polimerizadas nos quais o teor de comonômero é maior que 5 por cento em peso, preferivelmente maior que 8 por cento em peso, maior que 10 por cento em peso, ou maior que 15 por cento em peso. Em algumas configurações, o teor de comonômero nos segmentos macios pode ser maior que 20 por cento em peso, maior que 25 por cento em peso, maior que 30 por cento em peso, maior que 35 por cento em peso, maior que 40 por cento em peso, maior que 45 por cento em peso, maior que 50 por cento em peso, ou maior que 60 por cento em peso.

[0032] Em algumas configurações, os blocos A e blocos B estão randomicamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em blocos não têm uma estrutura como:



[0033] Em outras configurações, os copolímeros em blocos não têm um terceiro tipo de bloco. Em ainda outras configurações, cada um de o bloco A e bloco B tem monômeros ou comonômeros randomicamente distribuídos dentro do bloco. Em outras palavras, nem o bloco A nem o bloco B compreendem dois ou mais segmentos (ou sub-blocos) de composição distinta, tal como um segmento de ponta, o qual tem uma composição diferente do resto dos blocos.

[0034] O termo "cristalino" se empregado, refere-se a um polímero que possui uma transição ou ponto de fusão cristalino de primeira ordem ( $T_m$ ) como determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou técnica equivalente. O termo pode ser usado intercambiavelmente com o termo "semicristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero carente de um ponto de fusão cristalino como determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou técnica equivalente.

[0035] O termo "copolímero multibloco" ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero contendo duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintas (referidas como "blocos") preferivelmente unidas de uma maneira linear, isto é, um polímero tendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas extremidade com extremidade com relação à funcionalidade etilênica polimerizada, ao invés de em modo pendente ou enxertado. Em uma configuração preferida, os

blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporado neles, na densidade, na quantidade de cristalinidade, no tamanho de cristalito atribuível a um polímero de tal composição, no tipo ou grau de taticidade (isotático ou sindiotático), régio-regularidade ou régio-irregularidade, na quantidade de ramificações incluindo ramificações de cadeia longa ou hiper-ramificações, na homogeneidade, ou qualquer outra propriedade química ou física. Os copolímeros multibloco são caracterizados por distribuições únicas de tanto índice de polidispersividade (PDI ou  $M_w/M_n$ ), distribuição de comprimento de bloco, e/ou distribuição de número de blocos devido ao processo único produzindo os copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos em um processo contínuo, os polímeros desejavelmente possuem PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente de 1,8 a 2,5, mais preferivelmente de 1,8 a 2,2, e o mais preferivelmente de 1,8 a 2,1. Quando produzidos em um processo em bateladas ou semibatelada, os polímeros possuem PDI de 1,0 a 2,9, preferivelmente de 1,3 a 2,5, mais preferivelmente de 1,4 a 2,0, e o mais preferivelmente de 1,4 a 1,8.

[0036] O termo "polímero polar" ou "interpolímero polar" refere-se a um polímero que inclui pelo menos um monômero polar. Um monômero polar é um composto etilenicamente insaturado polimerizável suportando um grupo polar tendo um momento de grupo na faixa de cerca de 1,4 a cerca de 4,4 unidades Debye como determinado por Smyth, C.P., Dielectric Behavior and Structure [Comportamento e estrutura dielétrica], McGraw Hill Book Company, Inc., Nova York (1955). Grupos polares exemplares incluem -CN, -NO<sub>2</sub>, -OH, -



Br, -Cl, -NH<sub>2</sub>, —C(O)OR e —OC(O)R onde R é alquila ou arila. Preferivelmente, o monômero polar é uma nitrila etilenicamente insaturada tal como acrilonitrila, metacrilonitrila e fumaronitrila, e alquil ésteres de ácidos  $\alpha$ ,  $\beta$ -etilenicamente insaturados, p.ex., acrilatos e metacrilatos de alquila, acrilato de metila, acrilato de butila e metacrilato de metila, com acrilonitrila e metacrilato de metila sendo os mais preferidos.

[0037] Na descrição seguinte, todos os números divulgados aqui são valores aproximados, independente de se a palavra "cerca de" ou "aproximadamente" é usada em conexão com os mesmos. Eles podem variar em 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou, algumas vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que uma faixa numérica com um limite inferior,  $R^L$  e um limite superior,  $R^U$ , é divulgada, qualquer número caindo dentro da faixa está especificamente divulgado. Em particular, os seguintes números dentro da faixa são especificamente divulgados:  $R = R^L + k \cdot (R^U - R^L)$ , onde k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, isto 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, ou 100 por cento. Além disso, qualquer faixa numérica definida por dois números R como definido no acima também é especificamente divulgada.

[0038] Configurações da invenção provêm várias composições de mistura polimérica e gaxetas, revestimentos de tampa de garrafa, e fechamentos produzidos a partir delas. As composições poliméricas compreendem pelo menos um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina e pelo menos um outro

polímero que é diferente do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. O outro polímero pode ser um segundo interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, um elastômero, uma poliolefina, um polímero polar, e um interpolímero de etileno/ácido carboxílico ou um ionômero dos mesmos. Quando o outro polímero é um segundo interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, os dois interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina nas composições de mistura polimérica são diferentes. As misturas poliméricas possuem propriedades físicas e mecânicas únicas que são adequadas para produzir artigos moldados para uma variedade de aplicações. Preferivelmente, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina são um copolímero multibloco compreendendo pelo menos um bloco macio e pelo menos um bloco duro. Em algumas configurações, as misturas têm módulo relativamente baixo, enquanto mantendo resistência térmica relativamente alta. Tal equilíbrio de propriedades torna as misturas adequadas para produzir artigos moldados flexíveis. Os artigos moldados devem ter um uso superior ou temperatura de serviço de pelo menos 40°C, pelo menos 50 °C, pelo menos 60°C, pelo menos 80°C, ou pelo menos 90°C.

[0039] O termo "diferente" quando se referindo a dois polímeros significa que os dois polímeros diferem em composição (tipo de monômero ou comonômero, teor de monômero ou comonômero, etc.), estrutura, propriedade, ou uma combinação dos mesmos. Dois polímeros também são considerados diferentes se eles tiverem um peso molecular diferente, apesar de eles terem a mesma estrutura e composição. Reciprocamente, dois polímeros são considerados diferentes se eles tiverem uma estrutura diferente apesar de eles terem a mesma composição e peso molecular. Por exemplo, um copolímero

homogêneo de etileno/octeno produzido por um catalisador metaloceno é diferente de um copolímero heterogêneo de etileno/octeno produzido por um catalisador Ziegler/Natta, apesar de eles terem idêntico teor de comonômero e peso molecular. Além disso, dois interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina podem diferir no índice de fundido e/ou densidade global.

[0040] Algumas gaxetas devem suportar temperaturas mais altas que a temperatura ambiente (acima de 25°C) por curtos tempos, particularmente quando a aplicação é uma aplicação de "enchimento a quente". Por exemplo, produtos que passam por pasteurização devem ter gaxetas que tenham pontos de fusão maiores que 100°C. Visto que os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina descritos abaixo têm um relacionamento único de ponto de fusão-densidade, tais interpolímeros com uma ampla faixa de densidades podem ser usados para produzir gaxetas. Em contraste com polímeros de olefina homogeneamente ramificados lineares ou homogeneamente ramificados substancialmente lineares que têm pontos de fusão mais baixos à medida que a densidade abaixa, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina usados nas configurações da invenção têm pontos de fusão substancialmente independentes da densidade.

[0041] A densidade dos interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina usados em configurações da invenção é medida de acordo com a ASTM D-792 e é geralmente de cerca de 0,85 g/cm<sup>3</sup> a cerca de 0,96 g/cm<sup>3</sup>, preferivelmente de cerca de 0,87 g/cm<sup>3</sup> a cerca de 0,92 g/cm<sup>3</sup>, e especialmente de cerca de 0,89 g/cm<sup>3</sup> a cerca de 0,915 g/cm<sup>3</sup>.

[0042] A Administração de Alimentos e Drogas (FDA) correntemente limita extraíveis de hexano para polietileno

para contato com alimento a não mais que 5,5%. O método é descrito na norma FDA 21 CFR Ch. 1 (edição de 1 de abril de 1994) §177.1520, páginas 252-253. Apesar da distribuição de peso molecular influenciar extraíveis de hexano, quantidades maiores de comonômero, especialmente para copolímeros de polietileno heterogêneos, provocam níveis mais altos de extraíveis de hexano. Por exemplo, polietileno linear de etileno/1-octeno heterogêneo tendo densidades de cerca de 0,9017 a cerca de 0,91 g/cm<sup>3</sup> geralmente tem extraíveis de hexano maior que 5%. Em contraste, copolímeros de etileno/1-octeno descritos abaixo tendo densidades pelo menos tão baixas quanto cerca de 0,8976 g/cm<sup>3</sup> têm extraíveis de hexano menor que 5%, preferivelmente menor que cerca de 4% e especialmente menor que cerca de 2%.

#### Interpolímeros de Etileno/ $\alpha$ -Olefina

[0043] Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina utilizados nas concretizações da invenção (também designado "interpolímero inventivo" ou "polímero inventivo") compreendem etileno e um ou mais comonômeros de  $\alpha$ -olefina copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), preferivelmente um copolímero em multibloco. Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina são caracterizados por um ou mais dos aspectos descritos abaixo.

[0044] Num aspecto, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina utilizados nas concretizações da invenção possuem um  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e densidade,  $d$ , em gramas/centímetro

cúbico, sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à seguinte relação:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2, \text{ e preferivelmente}$$

$$T_m \geq 6288,1 + 13141(d) - 6720,3(d)^2, \text{ e mais preferivelmente}$$

$$T_m > 858,91 - 1825,3(d) + 1112,8 (d)^2.$$

[0045] Tal relação ponto de fusão/densidade é ilustrada na Figura 1. Ao contrário dos copolímeros aleatórios tradicionais de etileno/ $\alpha$ -olefina cujos pontos de fusão diminuem com densidades decrescentes, os interpolímeros da invenção (representados por losangos) exibem pontos de fusão substancialmente independentes da densidade, especialmente quando a densidade está entre cerca de 0,87 g/cc a cerca de 0,95 g/cc. Por exemplo, o ponto de fusão de tais polímeros estão na faixa de cerca de 110°C a cerca de 130°C, quando a densidade varia de 0,875g/cc a cerca de 0,945 g/cc. Em algumas concretizações, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 115°C a cerca de 125°C, quando a densidade varia de 0,875 g/cc a cerca de 0,945 g/cc.

[0046] Em outro aspecto, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina compreendem, na forma polimerizada, etileno e uma ou mais  $\alpha$ -olefinas e são caracterizados por uma  $\Delta T$ , em graus Celsius, definida como a temperatura para o pico mais alto de Calorimetria Diferencial Exploratória ("DSC") menos a temperatura para o pico de Fracionamento por Análise de Cristalização ("CRYSTAF") e um calor de fusão em J/g,  $\Delta T$  e  $\Delta H$  satisfazem as seguintes relações:

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

$$\Delta T \geq 0,1299 (\Delta H) + 64,38, \text{ e mais preferivelmente,}$$

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

para  $\Delta H$  até 130 J/g. Além disso,  $\Delta T$  é igual a ou maior que

48°C para  $\Delta H$  maior que 130 J/g. O pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo (ou seja, o pico deve representar pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo) e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C, e  $\Delta H$  é o valor numérico do calor de fusão em J/g. Mais preferivelmente, o pico CRYSTAF mais alto contém pelo menos 10 por cento do polímero cumulativo. A Figura 2 mostra os dados plotados para os polímeros da invenção bem como os exemplos comparativos. As áreas de pico integrado e as temperaturas de pico são calculadas através do programa de desenho computadorizado fornecido pelo fabricante do instrumento. A linha diagonal mostrada para os polímeros comparativos de etileno octeno aleatórios corresponde à equação  $\Delta T = -0,1299 (\Delta H) + 62,81$ .

[0047] Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina possuem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionados utilizando Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura ("TREF"), caracterizado pelo fato de dita fração ter um teor de comonômero molar maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o interpolímero de etileno aleatório comparável contém o(s) mesmo(s) comonômero(s) e possui um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o  $M_w/M_n$  do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco

e/ou do interpolímero comparável possui o teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso da do interpolímero em bloco.

[0048] Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina são caracterizados por uma recuperação elástica,  $Re$ , em percentual a 300 por cento de deformação, e 1 ciclo medido numa película moldada a compressão de um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, e possui uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de  $Re$  e  $d$  satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina é substancialmente isento de uma fase reticulada:

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

$Re \geq 1491-1629(d)$ ; e mais preferivelmente

$Re \geq 1501-1629(d)$ ; e ainda mais preferivelmente

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

[0049] A Figura 3 mostra o efeito da densidade sobre a recuperação elástica para películas não orientadas feitas com certos interpolímeros inventivos e copolímeros aleatórios tradicionais. Para a mesma densidade, os interpolímeros inventivos possuem recuperações elásticas substancialmente mais altas.

[0050] Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina possuem 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 de pelo menos 700 por cento, altamente preferivelmente de pelo menos 800 por cento, e o mais altamente preferivelmente de pelo menos 900 por cento a uma

taxa de separação de cruzeta de 11 cm/minuto.

[0051] Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina possuem (1) um relação de módulo de armazenamento,  $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ , de 1 a 50, preferivelmente de 1 a 20, mais preferivelmente de 1 a 10; e/ou (2) a uma deformação permanente à compressão a  $70^{\circ}\text{C}$  inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento, especialmente inferior a 60 por cento, inferior a 50 por cento, ou inferior a 40 por cento, até uma deformação permanente à compressão de 0 por cento.

[0052] Em outras concretizações ainda, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina possuem uma deformação permanente à compressão a  $70^{\circ}\text{C}$  inferior a 80 por cento, inferior a 70 por cento, inferior a 60 por cento, ou inferior a 50 por cento. Preferivelmente, a deformação permanente à compressão a  $70^{\circ}\text{C}$  dos interpolímeros é inferior a 40 por cento, inferior a 30 por cento, inferior a 20 por cento, e pode chegar até cerca de 0 por cento.

[0053] Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina possuem um calor de fusão inferior a 85 J/g e/ou uma resistência de blocagem de pelotas igual ou inferior a 100 libras/pé quadrado (4800 Pa), preferivelmente igual ou inferior a 50 libras/pé quadrado (2400 Pa), especialmente igual ou inferior a 5 libras/pé quadrado (240 Pa) e tão baixa quanto 0 libras/pé quadrado (0 Pa).

[0054] Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina compreendem, na forma polimerizada, pelo menos 50 moles por cento de etileno e uma deformação permanente à compressão a  $70^{\circ}\text{C}$  inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento ou inferior a 60 por



cento, o mais preferivelmente inferior a 40 a 50 por cento e até próximo de zero por cento.

[0055] Em algumas concretizações, os copolímeros em multibloco possuem um PDI que se ajusta a uma distribuição Schultz-Flory em vez de uma distribuição Poisson. Os copolímeros são ainda caracterizados por ter tanto uma distribuição polidispersa de bloco como uma distribuição polidispersa de tamanhos de bloco e possuindo uma distribuição mais provável de extensões de bloco. Copolímeros em multibloco preferidos são os que contém 4 ou mais blocos ou segmentos, incluindo os blocos terminais. Mais preferivelmente, os copolímeros incluem pelo menos 5, 10 ou 20 blocos ou segmentos incluindo os blocos terminais.

[0056] O teor de comonômero pode ser medido utilizando-se qualquer técnica apropriada, com técnicas baseadas em espectroscopia por ressonância magnética nuclear ("NMR") sendo preferidas. Além disso, para polímeros ou misturas de polímeros que possuem curvas TREF relativamente amplas, o polímero desejavelmente é primeiramente fracionado utilizando-se TREF em frações, cada qual tendo uma faixa de temperatura eluída de 10°C ou menos. Ou seja, cada fração eluída possui uma janela de temperatura de coleta de 10°C ou menos. Ao utilizar essa técnica, ditos interpolímeros em bloco possuem pelo menos uma tal fração tendo um teor de comonômero molar mais alto do que a fração correspondente do interpolímero comparável.

[0057] Em outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos múltiplos (ou seja,

pelo menos dois blocos), ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizado que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo um pico (porém não apenas uma fração molecular) que elui entre 40°C e 130°C (porém sem coleta e/ou isolamento de frações individuais), caracterizado pelo fato de dito pico possuir um teor de comonômero avaliado por espectroscopia infravermelha quando expandido utilizando-se um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), possuir um teor de comonômero molar médio maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o do pico de interpolímero de etileno aleatório comparável à mesma temperatura de eluição e expandido utilizando um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui o mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o  $M_w/M_n$  do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso do interpolímero em bloco. O cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) é baseado na relação de área de resposta de metila para metileno [ $CH_3/CH_2$ ] do detector infravermelho ATREF, sendo que o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, sendo então determinada a área FWHM. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área 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 ATREF, dividindo-se a altura de pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF. Uma curva de calibração para o teor de comonômero é feita utilizando-se copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina aleatórios, plotando-se o teor de comonômero de NMR versus relação de área FWHM do pico TREF. Para esse método infravermelho, a curva de calibração é gerada para o mesmo tipo de comonômero de interesse. O teor de comonômero de pico TREF do polímero inventivo pode ser determinado fazendo-se referência a essa curva de calibração utilizando sua relação de área FWHM de metila:metileno  $[CH_3/CH_2]$  do pico TREF.

[0058] O teor de comonômero pode ser medido utilizando-se qualquer técnica apropriada, com técnicas baseadas em espectroscopia por ressonância magnética nuclear (NMR) sendo preferidas. Ao usar essa técnica, ditos interpolímeros em bloco possuem teor de comonômero molar mais alto do que um interpolímero correspondente comparável.

[0059] Preferivelmente, para interpolímeros de etileno e 1-octeno, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 140°C maior ou igual à quantidade  $(-0,2013)T + 20,7$ , mais preferivelmente maior ou igual à quantidade  $(-0,2013)T + 21,07$ , onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

[0060] A Figura 4 descreve graficamente uma concretização dos interpolímeros em bloco de etileno e 1-octeno onde um gráfico do teor de comonômero versus temperatura de eluição

TREF para diversos interpolímeros de etileno/1-octeno comparáveis (copolímeros aleatórios) são ajustados a uma linha representando  $(-0,2013)T + 20,07$  (linha cheia). A linha para a equação  $(-0,2013)T + 21,07$  é representada por uma linha pontilhada. Também são representados os teores de comonômero para frações de diversos interpolímeros de etileno/1-octeno em bloco da invenção (copolímeros em multibloco). Todos as frações de interpolímero em bloco possuem teor de 1-octeno significativamente mais alto do que qualquer linha em temperaturas de eluição equivalentes. Esse resultado é característico do interpolímero da invenção e acredita-se que se deve à presença de blocos diferenciados nas cadeias poliméricas, de natureza tanto cristalina como amorfa.

[0061] A Figura 5 mostra graficamente a curva TREF e os teores de comonômero de frações de polímero para o Exemplo 5 e o Comparativo F a ser discutido abaixo. O pico eluindo de 40 para 130°C, preferivelmente de 60°C a 95°C para ambos os polímeros é fracionado em três partes, cada parte eluindo numa faixa de temperatura inferior a 10°C. Os dados reais para o Exemplo 5 são representados por triângulos. O habilitado na técnica pode apreciar que uma curva de calibração apropriada pode ser construída para interpolímeros contendo comonômeros diferentes e uma linha usada como comparação ajustada aos valores TREF obtidos de interpolímeros comparativos dos mesmos monômeros, preferivelmente copolímeros aleatórios preparados utilizando metaloceno ou outra composição catalisadora homogênea. Os interpolímeros da invenção são caracterizados por um teor de comonômero molar maior que o valor determinado a partir da

curva de calibração à mesma temperatura de eluição TREF, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior.

[0062] Além dos aspectos e propriedades acima citados, os polímeros da invenção podem ser caracterizados por uma ou mais características adicionais. Num aspecto, o polímero da invenção é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada utilizando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de dita fração ter um teor de comonômero molar mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento mais alto, mais preferivelmente pelo menos 10, 15, 20 ou 25 por cento mais alto, do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s), preferivelmente é o(s) mesmo(s) comonômero(s), e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o  $M_w/M_n$  do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso da do interpolímero em bloco.

[0063] Preferivelmente, os interpolímeros acima são interpolímeros de etileno e pelo menos uma  $\alpha$ -olefina, especialmente os interpolímeros tendo uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm<sup>3</sup>, e mais especialmente para polímeros tendo mais de cerca de 1 mole por cento de comonômero, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade  $(-0,1356) T + 13,89$ , mais preferivelmente maior ou igual à quantidade  $(-0,1356) T + 14,93$ , e o mais preferivelmente maior ou igual à quantidade  $(-0,2013) T + 21,07$ , onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

[0064] Preferivelmente, para os interpolímeros acima de etileno e de pelo menos uma alfa-olefina especialmente aqueles interpolímeros que possuem uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm<sup>3</sup>, e mais especialmente para os polímeros que possuem mais que 1 mole por cento de comonômero, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade  $(-0,2013) T + 20,07$ , mais preferivelmente maior ou igual à quantidade  $(-0,2013) T + 21,07$ , onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

[0065] Em outro aspecto ainda, o polímero inventivo é um interpolímero olefínico, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco,

dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração com um teor de comonômero de pelo menos cerca de 6 moles por cento possui um ponto de fusão maior que cerca de 100°C. Para as frações que possuem um teor de comonômero de cerca de 3 moles por cento a cerca de 6 moles por cento, toda fração tem um ponto de fusão DSC de cerca de 110°C ou maior. Mais preferivelmente, ditas frações de polímero, tendo pelo menos 1 mol por cento de comonômero, possui um ponto de fusão DSC que corresponde à equação:

$$[0066] \quad T_m \geq (-5,5926)(\text{mol por cento de comonômero na fração}) + 135,90$$

[0067] Em outro aspecto ainda, o polímero inventivo é um interpolímero olefínico preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando-se incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração que tenha uma temperatura de eluição ATREF maior ou igual a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

$$[0068] \quad \text{Calor de fusão (J/g)} \leq (3,1718) (\text{temperatura de eluição ATREF em Celsius}) - 136,58.$$

[0069] Os interpolímeros em bloco da invenção possuem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando

fracionados utilizando-se incrementos TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração que tenha uma temperatura de eluição ATREF entre 40°C e menos que cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

[0070] Calor de fusão (J/g)  $\leq$  (1,1312) (temperatura de eluição ATREF em Celsius) - 22,97.

[0071] Medição através de Detector Infravermelho de Composição de Comonômero de Pico ATREF

[0072] A composição de comonômero do pico ATREF pode ser medida utilizando-se um detector infravermelho da Polymer Char, Valência, Espanha (<http://www.polymerchar.com/>).

[0073] O "modo de composição" do detector é equipado com um sensor de medição (CH<sub>2</sub>) e sensor de composição (CH<sub>3</sub>) que são filtros de infravermelho de banda estreita fixa na região de 2800-3000 cm<sup>-1</sup>. O sensor de medição detecta os carbonos de metileno (CH<sub>2</sub>) no polímero (que diretamente refere-se à concentração de polímero em solução) enquanto o sensor de composição detecta os grupos metila (CH<sub>3</sub>) do polímero. A relação matemática do sinal de composição (CH<sub>3</sub>) dividido pelo sinal de medição (CH<sub>2</sub>) 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.

[0074] O detector quando utilizado com instrumento ATREF provê tanto um resposta ao sinal de concentração (CH<sub>2</sub>) como de composição (CH<sub>3</sub>) do polímero eluído durante o processo ATREF. Uma calibração específica de polímero pode ser criada medindo-se a relação de área do CH<sub>3</sub> para CH<sub>2</sub> para os polímeros com teor de comonômero conhecido (preferivelmente medido através de NMR). O teor de comonômero de um pico ATREF



de um polímero pode ser avaliado aplicando-se a calibração de referência da relação das áreas para a resposta individual de  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  (ou seja, a relação de área  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  versus o teor de comonômero).

[0075] A área dos picos pode ser calculada utilizando-se um cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) após aplicar as linhas de referência apropriadas para integrar as respostas individuais ao sinal do cromatograma TREF. O cálculo de largura máxima/metade do máximo baseia-se na relação da área de resposta de metila para metileno [ $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ] do detector infravermelho ATREF, onde o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, e então a área FWHM é determinada. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área 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 ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF.

[0076] A aplicação de espectroscopia infravermelha para medir o teor de comonômero em polímeros nesse método ATREF-infravermelho é, em princípio, similar à dos sistemas GPC/FTIR, conforme descrito nas seguintes referências: Markovich, 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, ambos aqui incorporados por referência em sua totalidade.

[0077] Em outras concretizações, o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina inventivo é caracterizado por um índice médio de bloco, ABI, 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 médio de bloco, ABI, é a média em peso do índice de bloco ("BI") para cada uma das frações obtidas em TREF preparatório de 20°C a 110°C, com um incremento de 5°C:

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

onde  $BI_i$  é o índice de bloco para a fração  $i$ th do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina da invenção obtido em TREF preparatório, e  $w_i$  é a porcentagem em peso da fração  $i$ th.

[0078] Para cada fração de polímero, BI é definido por uma das seguintes equações (ambas dando o mesmo valor BI):

$$BI = \frac{1/T_x - 1/T_{x0}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ ou } BI = -\frac{\ln P_x - \ln P_{x0}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

onde  $T_x$  é a temperatura de eluição TREF para a fração  $i$ th (preferivelmente expressa em Kelvin),  $P_x$  é a fração molar de etileno para a fração  $i$ th, que pode ser medida através de NMR ou IR conforme descrito acima.  $P_{AB}$  é a fração molar de etileno do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina total (antes do fracionamento), que também pode ser medida através de NMR ou IR.  $T_A$  e  $P_A$  são a temperatura de eluição TREF e a fração molar de etileno para "segmentos duros" puros (que referem-se aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação de primeira ordem, os valores de  $T_A$  e  $P_A$  são ajustados àqueles para homopolímero de polietileno de alta densidade, se os valores reais para os "segmentos duros" não

estiverem disponíveis. Para os cálculos aqui efetuados,  $T_A$  é de 372°K,  $P_A$  é 1.

[0079]  $T_{AB}$  é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de  $P_{AB}$ .  $T_{AB}$  pode ser calculado com base na seguinte equação:

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

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são duas constantes que podem ser determinadas através de calibração utilizando diversos copolímeros de etileno aleatórios conhecidos. Deve-se observar que  $\alpha$  e  $\beta$  podem variar de instrumento para instrumento. Além disso, pode ser necessária a criação de uma curva de calibração própria com a composição polimérica de interesse e também numa faixa de peso molecular similar como frações. Há um leve efeito de peso molecular. Se a curva de calibração for obtida de faixas de peso molecular similares, tal efeito seria essencialmente desprezível. Em algumas concretizações, os copolímeros de etileno aleatórios satisfazem a seguinte relação:

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

$T_{X0}$  é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de  $P_X$ .  $T_{X0}$  pode ser calculado de  $\ln P_X = \alpha/T_{X0} + \beta$ . Ao contrário,  $P_{X0}$  é a fração molar de etileno para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma temperatura ATREF de  $T_X$ , que pode ser calculada de  $\ln P_{X0} = \alpha/T_X + \beta$ .

[0080] Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração TREF preparatória, o índice médio de bloco em peso, ABI, para o polímero total pode ser calculado. Em algumas concretizações, o ABI é maior que zero, porém menos que cerca

de 0,3 ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em outras concretizações, o ABI é maior que cerca de 0,3 e até cerca de 1,0. Preferivelmente, o ABI deve estar 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, o ABI está na faixa 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 outras concretizações, o ABI está na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,1, de cerca de 0,5 a cerca de 1,0 ou 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.

[0081] Outra característica do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina da invenção é que o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina da invenção compreende pelo menos uma fração de polímero que pode ser obtida através de TREF preparatório, sendo que a fração possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de 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 possui um índice de bloco maior que cerca de 0,6 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,7 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,8 e de até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,9 e de até cerca de 1,0. Em outras concretizações, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 1,0. Em outras concretizações ainda, a fração de

polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 0,5, ou maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,5. Em outras concretizações ainda, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 0,9, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 0,8, maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,7, ou maior que cerca de 0,5 e de até cerca de 0,6.

[0082] Para copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefina, os polímeros inventivos preferivelmente possuem (1) um PDI de pelo menos 1,3, mais preferivelmente de pelo menos 1,5, pelo menos 1,7, ou pelo menos 2,0, e o mais preferivelmente de pelo menos 2,6, até um valor máximo de 5,0, mais preferivelmente até um valor 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,  $T_g$ , inferior a  $-25^{\circ}\text{C}$ , mais preferivelmente inferior a  $-30^{\circ}\text{C}$ , e/ou (5) uma e apenas uma  $T_m$ .

[0083] Além disso, os polímeros da invenção podem ter, isoladamente ou em combinação com quaisquer outras propriedades aqui descritas, um módulo de armazenamento,  $G'$ , de forma tal que o  $\log(G')$  é maior ou igual a 400 kPa, preferivelmente maior ou igual a 1,0 MPa, a uma temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$ . Além disso, os polímeros da invenção possuem um módulo de armazenamento relativamente plano como função de temperatura na faixa de 0 a  $100^{\circ}\text{C}$  (ilustrado na Figura 6) que é característico de copolímeros em bloco, e anteriormente conhecidos para um copolímero olefínico, especialmente um

copolímero de etileno e uma ou mais  $\alpha$ -olefinas  $C_{3-8}$  alifáticas. (Pelo termo "relativamente plano" neste contexto entende-se que o  $\log G'$  (em Pascals) é reduzido para menos de uma ordem de magnitude entre 50 e 100°C, preferivelmente entre 0 e 100°C).

[0084] Os interpolímeros da invenção podem ser ainda caracterizados por uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 90°C, bem como um módulo de flexão de 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa). Alternativamente, os interpolímeros da invenção podem ter uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 104°C, bem como um módulo de flexão de pelo menos 3 kpsi (20 MPa). Podem ser caracterizados como tendo uma resistência à abrasão (ou perda de volume) inferior a 90 mm<sup>-3</sup>. A Figura 7 mostra o TMA (1mm) versus módulo de flexão para os polímeros da invenção, em comparação com outros polímeros conhecidos. Os polímeros da invenção possuem balanço de flexibilidade-resistência térmica significativamente melhor do que os outros polímeros.

[0085] Adicionalmente, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina podem ter um índice de fusão,  $I_2$ , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferivelmente de 0,01 a 1000g/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/ $\alpha$ -olefina possuem um índice de fusão,  $I_2$ , de 0,01 a 10 g/10 minutos, de 0,5 a 50g/10 minutos, de 1 a 30g/10 minutos, de 1 a 6 g/10 minutos, ou de 0,3 a 10g/10 minutos. Em certas concretizações, o índice de fusão para os polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina é de 1g/10 minutos, 3g/10 minutos ou 5g/10 minutos.

[0086] Os polímeros podem ter pesos moleculares,  $M_w$ , de 1.000g/mole a 5.000.000 g/mole, preferivelmente de 1000g/mole a 1.000.000, mais preferivelmente de 10.000 g/mole a 500.000 g/mole, e especialmente de 10.000 g/mole a 300.000 g/mole. A densidade dos polímeros da invenção pode ser de 0,80 a 0,99 g/cm<sup>3</sup> e preferivelmente para polímeros contendo etileno de 0,85g/cm<sup>3</sup> a 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Em certas concretizações, a densidade dos polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina varia de 0,860 a 0,925 g/cm<sup>3</sup> ou 0,867 a 0,910 g/cm<sup>3</sup>.

[0087] O processo para fabricar os polímeros foi descrito nos pedidos de patente: Pedido provisório americano No. 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; Pedido provisório americano No. 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/662.939, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/5662938, depositado em 17 de março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008916, depositado em 17 de março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008915, depositado em 17 de março de 2005; e Pedido PCT No. PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005, todas aqui incorporados por referência em sua totalidade. Por exemplo, um tal método compreende contatar etileno e opcionalmente um ou mais monômeros polimerizáveis por adição que não etileno sob condições de polimerização por adição com uma composição catalisador compreendendo:

a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

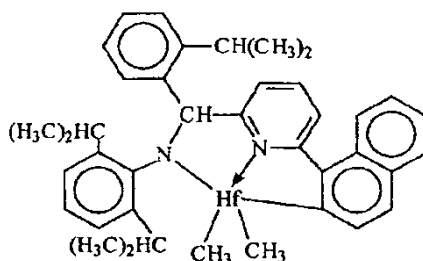
(A) um primeiro catalisador de polimerização de olefina tendo um alto índice de incorporação de comonômero,

(B) um segundo catalisador de polimerização de olefina tendo um índice de incorporação de comonômero inferior a 90 por

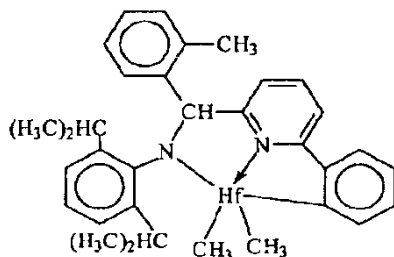
cento, preferivelmente inferior a 50 por cento, o mais preferivelmente inferior a 5 por cento do índice de incorporação de comonômero de catalisador (A), e  
(c) um agente de translado de cadeia.

[0088] Catalisadores representativos e agente de translado de cadeia são os seguintes:

[0089] Catalisador (A1) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) ( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.

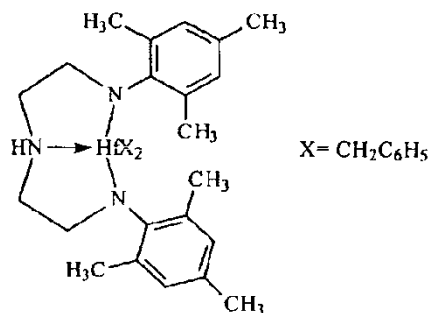


[0090] Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-metilfenil) (1,2-fenileno(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.

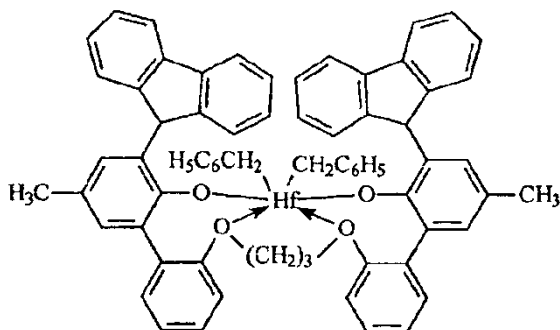


[0091] Catalisador (A3) é dibenzil bis[N,N'''-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilenodiamino]háfnio.

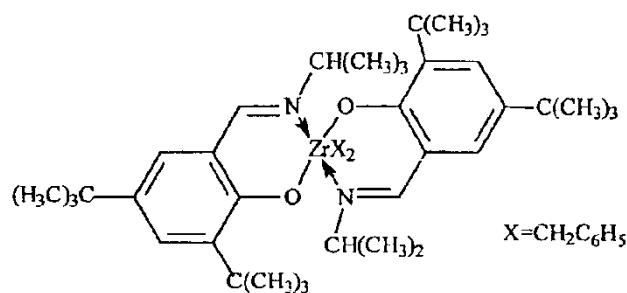




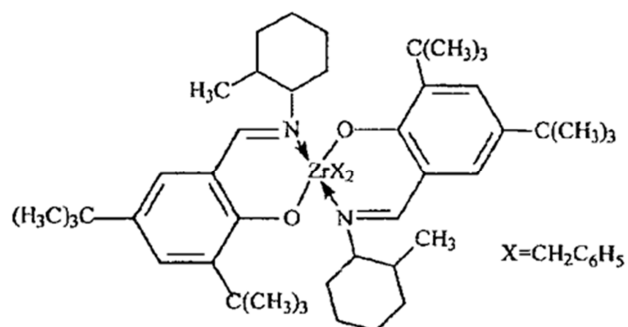
[0092] Catalisador (A4) é dibenzil bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zircônio (IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.



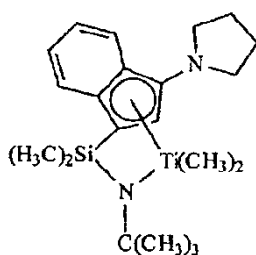
[0093] Catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno) (1-(N-(1-metiletil)imino)metil) (2-oxoil) zircônio



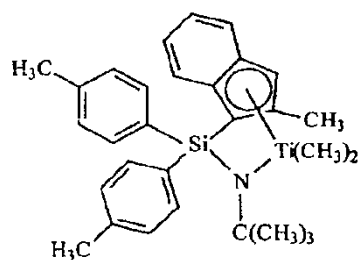
[0094] Catalisador (B2) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno) (1-(N-(2-metilciclohexil)-imino)metil) (2-oxoil) zircônio



[0095] Catalisador (C1) é dimetil (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a, η-inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de USP 6.268.444;



[0096] Catalisador (C2) é dimetil (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a, η-inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286;



[0097] Catalisador (C3) é dimetil (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a, η-s-indacen-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286;



copolímeros em bloco, especialmente copolímeros em multibloco, preferivelmente copolímeros em multibloco lineares de dois ou mais monômeros, mais especialmente etileno e uma olefina  $C_{3-20}$  ou cicloolefina, e o mais especialmente etileno e uma  $\alpha$ -olefina  $C_{4-20}$ , usando catalisadores múltiplos que são incapazes de interconversão. Ou seja, os catalisadores são quimicamente distintos. Sob condições de polimerização em solução contínua, o processo é idealmente apropriado para polimerização de misturas de monômeros em altas conversões de monômero. Sob essas condições de polimerização, o traslado do agente de traslado de cadeia para o catalisador torna-se vantajoso em comparação com o crescimento de cadeia, e os copolímeros em multibloco, especialmente os copolímeros em multibloco lineares, são formados com alta eficiência.

[00101] Os interpolímeros da invenção podem ser diferenciados dos copolímeros aleatórios convencionais, de misturas físicas de polímeros, e de copolímeros em bloco preparados através de adição seqüencial de monômero, catalisadores fluxionários, técnicas de polimerização viva aniônica ou catiônica. Em especial, se comparado com um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e teor de monômero com cristalinidade ou módulo equivalente, os interpolímeros da invenção possuem resistência térmica melhor (mais alta) quando medida através de ponto de fusão, temperatura de penetração TMA mais alta, resistência à tração a alta temperatura mais alta, e/ou módulo de armazenamento de torsão a alta temperatura mais alto, conforme determinado por análise mecânica dinâmica. Se comparado com um copolímero aleatório contendo os mesmos monômeros e teor de monômero, os

interpolímeros da invenção possuem deformação permanente à compressão mais baixa, particularmente a temperaturas elevadas, relaxamento de tensão mais baixo, resistência de arrasto mais alta, resistência à ruptura mais alta, resistência à blocagem mais alta, instalação mais rápida devido à temperatura de cristalização (solidificação) mais alta, recuperação mais alta (especialmente a temperaturas elevadas), melhor resistência à abrasão, maior força de retração, e melhor aceitação de óleo e carga.

[00102] Os interpolímeros da invenção também exibem uma relação inédita de cristalização e distribuição de ramificação. Ou seja, os interpolímeros da invenção possuem uma diferença relativamente grande entre a temperatura de pico mais alta medida utilizando CRYSTAF e DSC como função de calor de fusão, especialmente se comparados com os copolímeros aleatórios contendo os mesmos monômeros e nível de monômero ou misturas físicas de polímeros, tal como uma mistura de um polímero de alta densidade e de um copolímero de densidade mais baixa, a uma densidade total equivalente. Acredita-se que essa característica inédita dos interpolímeros da invenção deve-se à distribuição inédita do comonômero em blocos na cadeia polimérica principal. Em especial, os interpolímeros da invenção podem compreender blocos alternados de teor de comonômero diferente (incluindo blocos de homopolímero). Os interpolímeros da invenção também compreendem uma distribuição em número e/ou tamanho de bloco de blocos de polímero de densidade e teor de comonômero diferentes, que é um tipo de distribuição Schultz-Flory. Além disso, os interpolímeros da invenção também possuem um perfil inédito de ponto de fusão de pico e de temperatura de

cristalização que é substancialmente independente da densidade de polímero, módulo e morfologia. Numa concretização preferida, a ordem microcristalina dos polímeros demonstra esferulitos característicos e lâminas que são distinguíveis de copolímeros aleatório ou em bloco, mesmo em valores PDI que são inferiores a 1,7, ou mesmo inferiores a 1,5, até mesmo inferior a 1,3.

[00103] Além disso, os interpolímeros da invenção podem ser preparados utilizando técnicas para influenciar o grau ou nível de formação de blocos. Ou seja, a quantidade de comonômero e a extensão de cada bloco ou segmento de polímero pode ser alterada controlando-se a relação e o tipo de catalisadores e do agente de translado, bem como a temperatura de polimerização, e outras variáveis de polimerização. Um benefício surpreendente deste fenômeno é a descoberta de que, à medida que o grau de formação de blocos é aumentada, as propriedades ópticas, resistência à ruptura e as propriedades de recuperação a alta temperatura são melhoradas. Em especial, a opacidade diminui, ao passo que as propriedades de transparência, resistência à ruptura e de recuperação a alta temperatura aumentam à medida que aumenta o número médio de blocos no polímero. Selecionando-se os agentes de translado e as combinações de catalisador com capacidade de transferência de cadeia desejada (altas taxas de translado com baixos níveis de terminação de cadeia) outras formas de terminação de polímero são eficientemente suprimidas. Conseqüentemente, observa-se pouca ou nenhuma eliminação de  $\beta$ -hidreto na polimerização de misturas de comonômero de etileno/ $\alpha$ -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.

[00104] Polímeros com extremidades de cadeia altamente cristalinas podem ser seletivamente preparados de acordo com concretizações da invenção. Em aplicações de elastômero, a redução da quantidade relativa de polímero que termina com bloco amorfo reduz o efeito de diluição intermolecular em regiões cristalinas. Esse resultado pode ser obtido selecionando-se agentes de translado de cadeia e catalisadores que possuem uma resposta apropriada a hidrogênio ou outros agentes terminador de cadeia. Especificamente, se o catalisador que produz polímero altamente cristalino for mais suscetível à terminação de cadeia (tal como mediante o uso de hidrogênio) do que o catalisador responsável em produzir o segmento polimérico menos cristalino (tal como através de maior incorporação de comonômero, regio-erro, ou formação de polímero atático), então os segmentos polimérico altamente cristalino preferivelmente povoará as porções terminais do polímero. Não apenas os grupos com terminação resultantes são cristalinos, mas quando da terminação, o polímero altamente cristalino que forma o local do catalisador fica novamente disponível para reiniciar a formação de polímero. O polímero inicialmente formado é, portanto, outro segmento polimérico altamente cristalino. Conseqüentemente, ambas as extremidades do copolímero em multibloco resultante são preferivelmente altamente cristalinas.

[00105] Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina utilizados nas concretizações da invenção são preferivelmente interpolímeros de etileno com pelo menos uma  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_{20}$ .

Copolímeros de etileno e uma  $\alpha$ -olefina  $C_3-C_{20}$  são especialmente preferidos. Os interpolímeros podem ainda compreender diolefina  $C_4-C_{18}$  e/ou alquênilbenzeno. Comonômeros insaturados apropriados úteis para polimerização com etileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não-conjugados, polienos, alquênilbenzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem  $\alpha$ -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 similares. 1-buteno e 1-octeno são especialmente preferidos. Outros monômeros incluem estireno, ou estirenos substituídos com alquila, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (ex: ciclopenteno, ciclohexeno, e cicloocteno).

[00106] Embora os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina sejam polímeros preferidos, outros polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina podem também ser usados. Olefinas são usadas na presente invenção referem-se a uma família de compostos baseados em hidrocarboneto insaturado com pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. Dependendo da seleção de catalisadores, qualquer olefina pode ser usada em concretizações da invenção. Preferivelmente, olefinas apropriadas são os compostos alifáticos e aromáticos  $C_3-C_{20}$  contendo insaturação vinílica, bem como os compostos cíclicos, tal como o ciclobuteno, ciclopenteno, diciclopentadieno e norborneno, inclusive, porém não limitado a, norborneno substituído na posição 5 e 6 com grupos hidrocarbila ou ciclohidrocarbila  $C_1-C_{20}$ . São também incluídas as misturas de tais olefinas, bem como as misturas de tais olefinas com compostos de diolefina  $C_4-C_{40}$ .



[00107] Exemplos de monômeros olefínicos incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 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, vinilciclohexano, norbornadieno, etilideno, norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, diciclopentadieno, cicloocteno, dienos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, inclusive, porém não limitado a 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras  $\alpha$ -olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> e similares. Em certas concretizações, a  $\alpha$ -olefina é propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma combinação dos mesmos. Embora qualquer hidrocarboneto contendo um grupo vinila possa ser potencialmente utilizado nas concretizações da invenção, questões práticas tais como disponibilidade de monômero, custo e a capacidade de convenientemente remover monômero não reagido do polímero resultante podem tornar-se mais problemáticas, à medida que o peso molecular do monômero tornar-se alto demais.

[00108] Os processos de polimerização aqui descritos são bastante adequados para a produção de polímeros olefínicos compreendendo monômeros de monovinilideno aromáticos incluindo estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, t-butilestireno, e similares. Em especial, os interpolímeros compreendendo etileno e estireno podem ser preparados seguindo-se os ensinamentos da presente invenção. Opcionalmente, os copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, opcionalmente compreendendo um dieno C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, com propriedades melhoradas podem ser

preparados.

[00109] Monômeros de dieno não-conjugados apropriados podem ser um dieno de hidrocarboneto de cadeia linear, de cadeia ramificada ou cíclico tendo de 6 a 15 átomos de carbono. Exemplos de dienos não-conjugados apropriados incluem, porém não se restringem a dienos acíclicos de cadeia linear, tais como o 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadeia ramificada, tais como o 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isômeros mistos de dihidromiriceno e dihidroocineno, dienos alicíclicos de anel simples, tais como o 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno e 1,5-ciclododecadieno e dienos de anel múltiplo, alicíclicos fundidos e de anel ligado em ponte, tais como o tetrahydroindeno, tetrahydroindeno de metila, diciclopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquênila, alquilideno, cicloalquênila e cicloalquilideno norbornenos, tais como o 5-metileno-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos dienos tipicamente utilizados 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 diciclopentadieno (DCPD). Os dienos especialmente preferidos são o 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD).

[00110] Uma classe de polímeros desejáveis que pode ser preparada de acordo com as concretizações da invenção são os interpolímeros elastoméricos de etileno, uma  $\alpha$ -olefina  $C_3$ - $C_{20}$ ,

especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno.  $\alpha$ -olefinas preferidas para uso nesta concretização da presente invenção são designadas pela fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHR}^*$ , onde  $\text{R}^*$  é um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de  $\alpha$ -olefinas apropriadas incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma  $\alpha$ -olefina particularmente preferida é o propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente designados no estado da técnica como polímeros EP ou EPDM. Dienos adequados para uso na preparação de tais polímeros, especialmente dos polímeros do tipo EPDM em multibloco, incluem dienos conjugados ou não-conjugados, de cadeia linear ou ramificada, cíclicos ou policíclicos compreendendo de 4 a 20 carbonos. Dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, diciticlopentadieno, ciclohexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno especialmente preferido é o 5-etilideno-2-norborneno.

[00111] Devido ao fato de os polímeros contendo dieno compreenderem segmentos ou blocos alternados contendo maiores ou menores quantidades do dieno (inclusive nenhum) e  $\alpha$ -olefina (inclusive nenhuma), a quantidade total de dieno e de  $\alpha$ -olefina pode ser reduzida sem perda de propriedades de polímero posteriores. Ou seja, devido ao fato de os monômeros de dieno e de  $\alpha$ -olefina serem preferencialmente incorporados a um único tipo de bloco de polímero em vez de uniformemente ou aleatoriamente em todo o polímero, eles são mais eficientemente utilizados e, posteriormente, a densidade de reticulação do polímero pode ser melhor controlada. Tais elastômeros reticuláveis e os produtos curados possuem

propriedades vantajosas, inclusive maior resistência à tração e melhor recuperação elástica.

[00112] Em algumas concretizações, os interpolímeros da invenção feitos com dois catalisadores que incorporam quantidades de comonômero diferentes possuem uma relação de peso de blocos formados de 95:5 a 5:95. Os polímeros elastoméricos possuem desejavelmente um teor de etileno de 20 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de  $\alpha$ -olefina de 10 a 80 por cento, com base no peso total do polímero. Ainda preferivelmente, os polímeros elastoméricos em multibloco possuem um teor de etileno de 60 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de  $\alpha$ -olefina de 10 a 40 por cento, com base no peso total do polímero. Polímeros preferidos são polímeros de alto peso molecular, com um peso molecular médio ponderal (Mw) de 10.000 a cerca de 2.500.000, preferivelmente de 20.000 a 500.000, mais preferivelmente de 20.000 a 350.000 e uma polidispersidade inferior a 3,5, mais preferivelmente inferior a 3,0, e uma viscosidade Mooney (ML (1+4)125°C) de 1 a 250. Mais preferivelmente, tais polímeros possuem um teor de etileno de 65 a 75 por cento, um teor de dieno de 0 a 6 por cento, e um teor de  $\alpha$ -olefina de 20 a 35 por cento.

[00113] Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina podem ser funcionalizados incorporando-se pelo menos um grupo funcional em sua estrutura polimérica. Grupos funcionais representativos podem incluir, por exemplo, ácidos carboxílicos mono e di-funcionais etilenicamente insaturados, anidridos de ácido carboxílico mono e di-funcionais etilenicamente insaturados, sais dos mesmos e ésteres dos mesmos. Tais grupos funcionais podem ser enxertados a um

interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, ou pode ser copolimerizado 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 americanas Nos. 4.762.890, 4.927.888 e 4.950.541, cujas descrições foram aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Um grupo funcional particularmente útil é o anidrido málico.

[00114] A quantidade do grupo funcional presente no interpolímero funcional pode variar. O grupo funcional pode estar tipicamente presente num interpolímero funcionalizado do tipo copolímero numa quantidade de cerca de pelo menos cerca de 1,0, preferivelmente de cerca de pelo menos 5 por cento em peso, e mais preferivelmente de cerca de pelo menos 7 por cento em peso. O grupo funcional estará tipicamente presente num interpolímero funcionalizado do tipo copolímero numa quantidade inferior a cerca de 40 por cento em peso, preferivelmente inferior a cerca de 30 por cento em peso, e mais preferivelmente inferior a cerca de 25 por cento em peso.

[00115] A quantidade do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina nas composições de mistura polimérica divulgadas aqui pode ser de cerca de 5 a cerca de 99,5 por cento em peso, de cerca de 9% a cerca de 99,5%, de cerca de 10 a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 20 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 30 a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 10 a cerca de 50 por cento em peso, de cerca de 50 a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 60 a cerca de 90 por cento em peso, ou de cerca de 70 a cerca de 90 por cento

em peso do peso total da mistura polimérica.

#### Segundos polímeros

[00116] Como discutido acima, as misturas poliméricas providas aqui compreendem um segundo componente polimérico. Este segundo componente polimérico é diferente do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina do primeiro componente polimérico. O segundo polímero pode ser um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina diferente, uma poliolefina, um polímero polar, um elastômero, e assim por diante. Quando um segundo interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina é usado, os dois interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina na mistura têm um diferente índice de fundido, tipo de comonômero, teor de comonômero, e/ou densidade global. A quantidade do segundo interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina na mistura polimérica divulgada aqui pode ser de cerca de 5 a cerca de 99,5 por cento em peso, de cerca de 9% a cerca de 99,5%, de cerca de 10 a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 20 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 30 a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 10 a cerca de 50 por cento em peso, de cerca de 50 a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 60 a cerca de 90 por cento em peso, ou de cerca de 70 a cerca de 90 por cento em peso do peso total da mistura polimérica.

[00117] Misturas físicas bimodais ou no reator de dois interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina oferecem combinações melhoradas de propriedades (tal como deformação por compressão) e processabilidade do que uma simples distribuição de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina do mesmo índice de fundido.

#### Poliolefinas

[00118] As misturas poliméricas podem compreender pelo

menos uma poliolefina a qual pode melhorar ou modificar as propriedades do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. A poliolefina é um polímero derivado de uma ou mais olefinas. Uma olefina (isto é, alqueno) é um hidrocarboneto que contém pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. Alguns exemplos não limitantes de olefinas incluem alquenos cíclicos ou acíclicos, lineares ou ramificados, tendo de 2 a cerca de 20 átomos de carbono. Em algumas configurações, o alqueno tem entre 2 e cerca de 10 átomos de carbono. Em outras configurações, o alqueno contém pelo menos duas ligações duplas carbono-carbono, tal como butadieno e 1,5-hexadieno. Em configurações adicionais, pelo menos um dos átomos de hidrogênio do alqueno é substituído com alquila ou arila. Em configurações particulares, o alqueno é etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, butadieno, 1,5-hexadieno, estireno ou uma combinação dos mesmos.

[00119] Qualquer poliolefina conhecida por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser usada para preparar a mistura polimérica divulgada aqui. Exemplos não limitantes de poliolefinas incluem polietilenos (p.ex., polietileno de ultra-baixa, baixa, linear baixa, média, alta e ultra-alta densidade); polipropilenos (p.ex., polipropileno de baixa e alta densidade); polibutilenos (p.ex., polibuteno-1); polipenteno-1; polihexeno-1; poliocteno-1; polideceno-1; poli-3-metilbuteno-1; poli-4-metilpenteno-1; poliisopreno; polibutadieno; poli-1,5-hexadieno; interpolímeros derivados de olefinas, interpolímeros derivados de olefinas e outros polímeros tais como cloreto de polivinila, poliestireno, poliuretano, e similares; e misturas dos mesmos. Em algumas

configurações, a poliolefina é um homopolímero tal como polietileno, polipropileno, polibutileno, polipenteno-1, poli-3-metilbuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, poliisopreno, polibutadieno, poli-1,5-hexadieno, polihexeno-1, poliocteno-1 e polideceno-1. Em outras configurações, a poliolefina é polipropileno ou polietileno de alta densidade (PEAD).

[00120] Em algumas configurações, a poliolefina é selecionada de PEBD, PEBDL, PEAD, EVA, EAA, EMA, ionômeros dos mesmos, PEBDL metaloceno, polímeros de propileno grau de impacto, polímeros de propileno grau randômico, polipropileno e uma combinação dos mesmos.

[00121] A quantidade da poliolefina na mistura polimérica pode ser de 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 20 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 30 a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 10 a cerca de 50 por cento em peso, de cerca de 50 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 60 a cerca de 90 por cento em peso, ou de cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso do peso total da mistura polimérica.

#### Elastômeros

[00122] Em certos aspectos, as misturas poliméricas providas aqui compreendem pelo menos um vulcanizado termoplástico (TPVs), copolímeros em blocos estirênicos (tais como SBS, SEBS, SEEPS, etc), neoprene, ENGAGE®, Flexomer®, VERSIFY®, VISTAMAXX®, Exact®, Exceed®, elastômeros funcionalizados (MAHg, modificado com silano, modificado com azida), borracha de polibutadieno, borracha de butila ou uma combinação dos mesmos. O elastômero pode estar presente em uma quantidade variando de cerca de 1% a cerca de 95%, de



cerca de 5% a cerca de 91%, cerca de 10% a cerca de 80% ou cerca de 20% a cerca de 50% do peso total da composição.

[00123] Elastômeros termoplásticos são materiais similares a borracha que, ao contrário de borrachas vulcanizadas convencionais, podem ser processados e reciclados como materiais termoplásticos. Quando o elastômero termoplástico contém uma borracha vulcanizada, ele também pode ser referido como um vulcanizado termoplástico (TPV). TPVs são elastômeros termoplásticos com uma fase borrachosa quimicamente reticulada, produzidos por vulcanização dinâmica. Uma medida deste comportamento borrachoso é que o material se retrairá menos que 1,5 vez seu comprimento original dentro de um minuto, após ser esticado à temperatura ambiente para o dobro de seu comprimento original e mantido por um minuto antes da liberação (ASTM D1566). Uma outra medida é encontrada na ASTM D412, para a determinação de deformação por tração. Os materiais também são caracterizados por alta recuperação elástica, a qual se refere à proporção de recuperação após deformação e pode ser quantificada como recuperação porcentual após compressão. Um material perfeitamente elástico tem uma recuperação de 100% enquanto um material perfeitamente plástico não tem recuperação elástica. Ainda uma outra medida é encontrada na ASTM D395, para a determinação de deformação por compressão.

[00124] Vulcanizados termoplásticos contendo borracha de butila ou de butila halogenada como a fase de borracha e uma poliolefina termoplástica como a fase plástica ou de resina são conhecidos na técnica. Em um aspecto, vulcanizados termoplásticos adequados (TPV) são produzidos com poliuretano e polietileno clorosulfonado ou uma mistura de polietileno

clorosulfonado e polietileno clorado por método de vulcanização dinâmica onde o vulcanizado contém cerca de 30 a 70% de poliuretano e cerca de 70 a 30% de polietileno clorosulfonado ou uma mistura de polietileno clorosulfonado e polietileno clorado sendo que a razão de polietileno clorosulfonado para polietileno clorado é cerca de 3:1 a 1:3. Exemplos de vulcanizados termoplásticos incluem borracha de monômero de etileno-propileno e materiais termofixos de borracha de monômero de etileno-propileno distribuídos em uma matriz de polipropileno cristalino.

[00125] Um exemplo de um TPV comercial é borracha termoplástica Satoprene® a qual é fabricada por Advanced Elastomer Systems e é uma mistura de partículas de EPDM reticuladas em uma matriz de polipropileno cristalino. Um outro exemplo é VYRAM, consistindo de uma mistura de polipropileno e borracha natural, comercializado por Advanced Elastomer Systems. Outros elastômeros adequados incluem KRATON, uma marca de copolímero em blocos de estireno (SBC) comercializada por Shell, e DYNAFLEX G 6725 (marca), um elastômero termoplástico comercializado por GLS Corporation e o qual é produzido com polímero KRATON (marca).

#### Copolímeros em blocos estirênicos

[00126] Em algumas configurações, as composições poliméricas providas aqui compreendem pelo menos um copolímero em blocos. Os copolímeros em blocos incluem copolímeros em blocos que compreendem pelo menos um copolímero em blocos estirênicos. A quantidade de um copolímero em blocos estirênicos na mistura polimérica pode ser de cerca de 0,5 a cerca de 99 por cento em peso, de cerca de 1 a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 a cerca

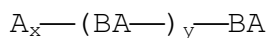
de 90 por cento em peso, de cerca de 20 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 30 a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso, de cerca de 50 a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 a cerca de 50 por cento em peso, de cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso, ou de cerca de 50 a cerca de 90 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Em algumas configurações, a quantidade do copolímero em blocos estirênicos na mistura polimérica pode ser de cerca de 1 a cerca de 25 por cento em peso, de cerca de 5 a cerca de 15 por cento em peso, de cerca de 7,5 a cerca de 12,5 por cento em peso, ou cerca de 10 por cento em peso do peso total da mistura polimérica.

[00127] Falando geralmente, os copolímeros em blocos estirênicos incluem pelo menos dois blocos de monoalquênil areno, preferivelmente dois blocos de poliestireno, separados por um bloco de um dieno conjugado saturado, preferivelmente um bloco de polibutadieno saturado. Os copolímeros em blocos estirênicos preferidos têm uma estrutura linear, embora polímeros ramificados ou radiais ou copolímeros em blocos funcionalizados produzam compostos úteis. O peso molecular médio numérico do copolímero em blocos estirênicos é preferivelmente de 30.000 a cerca de 250.000 se o copolímero tiver uma estrutura linear. Tais copolímeros em blocos podem ter um teor médio de poliestireno de cerca de 10 por cento em peso a 40 por cento em peso.

[00128] Copolímeros em blocos insaturados adequados incluem, mas não estão limitados a, aqueles representados pelas seguintes fórmulas:



ou



Fórmula II

onde cada A é um bloco de polímero compreendendo um monômero aromático de vinila, preferivelmente estireno, e cada B é um bloco de polímero compreendendo um dieno conjugado, preferivelmente isopreno ou butadieno, e opcionalmente um monômero aromático de vinila, preferivelmente estireno; R é o resíduo de um agente de acoplamento multifuncional (se R estiver presente, o copolímero em blocos pode ser um copolímero em blocos em estrela ou ramificado); n é um número inteiro de 1 a 5; x é zero ou 1; e y é um número real de zero a 4.

[00129] Métodos para a preparação de tais copolímeros em blocos são conhecidos na técnica. Veja, p.ex., a patente U.S. nº. 5.418.290. Catalisadores adequados para a preparação de copolímeros em blocos úteis com unidades de monômero de borracha insaturado incluem catalisadores baseados em lítio e especialmente lítio-alquilas. A patente U.S. nº. 3.595.942 descreve métodos adequados para a hidrogenação de copolímeros em blocos com unidades de monômero de borracha insaturado para formar copolímeros em blocos com unidades de monômero de borracha saturado. A estrutura dos polímeros é determinada por seus métodos de polimerização. Por exemplo, polímeros lineares resultam por introdução seqüencial do monômero de borracha desejado dentro do vaso de reação quando usando tais iniciadores como lítio-alquilas ou dilitiostilbeno e similares, ou acoplando um copolímero em blocos de dois segmentos com um agente de acoplamento difuncional. Estruturas ramificadas, por outro lado, podem ser obtidas pelo uso de agentes de acoplamento adequados tendo uma

funcionalidade com relação aos copolímeros em blocos com unidades de monômero de borracha insaturado de três ou mais. O acoplamento pode ser efetuado com agentes de acoplamento multifuncionais tais como dihaloalcanos ou alquenos e divinil benzeno bem como com certos compostos polares tais como haletos de silício, siloxanos ou ésteres de álcoois monohídricos com ácidos carboxílicos. A presença de quaisquer resíduos de acoplamento no polímero pode ser ignorada para uma descrição adequada dos copolímeros em blocos.

[00130] Copolímeros em blocos adequados tendo unidades de monômero de borracha insaturado incluem, mas não estão limitados a, estireno-butadineo (SB), estireno-etileno/butadieno (SEB), estireno-isopreno (SI), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS),  $\alpha$ -metilestireno-butadieno- $\alpha$ -metilestireno e  $\alpha$ -metilestireno-isopreno- $\alpha$ -metilestireno.

[00131] A porção estirênica do copolímero em blocos é preferivelmente um polímero ou interpolímero de estireno e seus análogos e homólogos incluindo  $\alpha$ -metilestireno e estirenos substituídos com anéis, particularmente estirenos metilados com anéis. Os estirênicos preferidos são estireno e  $\alpha$ -metilestireno, e estireno é particularmente preferido.

[00132] Copolímeros em blocos com unidades de monômero de borracha insaturado compreendem homopolímeros de butadieno ou isopreno ou eles podem compreender copolímeros para um ou ambos destes dois dienos com uma quantidade menor de monômero estirênico. Em algumas configurações, os copolímeros em blocos são derivados de (i) uma olefina  $C_3$ - $C_{20}$  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 limitante de tal copolímero de olefina inclui copolímero em blocos de estireno-butadieno-estireno (SBS).

[00133] Copolímeros em blocos preferidos com unidades de monômero de borracha saturado compreendem pelo menos um segmento de uma unidade estirênica e pelo menos um segmento de um copolímero de etileno-buteno ou etileno-propileno. Exemplos preferidos de tais copolímeros em blocos com unidades de monômero de borracha saturado incluem copolímeros de estireno/etileno-buteno, copolímeros de estireno/etileno-propileno, copolímeros de estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS), copolímeros de estireno/etileno-propileno/estireno (SEPS).

[00134] A hidrogenação de copolímeros em blocos com unidades de monômero de borracha insaturado é preferivelmente efetuada usando um catalisador compreendendo os produtos da reação de um composto de alumínio alquila com carboxilatos ou alcóxidos de níquel ou cobalto sob condições tais de modo a substancialmente hidrogenar completamente pelo menos 80 por cento das ligações duplas alifáticas enquanto hidrogenando não mais que 25 por cento das ligações duplas aromáticas estirênicas. Os copolímeros em blocos preferidos são aqueles onde pelo menos 99 por cento das ligações duplas alifáticas são hidrogenadas enquanto menos que 5 por cento das ligações duplas aromáticas são hidrogenadas.

[00135] A proporção dos blocos estirênicos é geralmente entre 8 e 65 por cento em peso do peso total do copolímero em blocos. Preferivelmente, os copolímeros em blocos contêm de 10 a 35 por cento em peso de segmentos de blocos estirênicos e de 90 a 65 por cento em peso de segmentos de blocos de

monômero de borracha, baseado no peso total do copolímero em blocos.

[00136] Os pesos moleculares médios dos blocos individuais podem variar dentro de certos limites. Na maioria dos casos, os segmentos de blocos estirênicos terão pesos moleculares médios numéricos na faixa de 5.000 a 125.000, preferivelmente de 7.000 a 60.000 enquanto os segmentos de blocos de monômero de borracha terão pesos moleculares médios na faixa de 10.000 a 300.000, preferivelmente de 30.000 a 150.000. O peso molecular médio total do copolímero em blocos está tipicamente na faixa de 25.000 a 250.000, preferivelmente de 35.000 a 200.000.

[00137] Adicionalmente, os vários copolímeros em blocos adequados para uso em configurações da invenção podem ser modificados por incorporação de inxerto de quantidades menores de grupos funcionais, tais como, por exemplo, anidrido maleico por qualquer dos métodos bem conhecidos na técnica.

[00138] Os copolímeros em blocos adequados incluem, mas não estão limitados a, aqueles comercialmente disponíveis, tais como, KRATON® fornecido por KRATON Polymers LLC em Houston, Texas, e VECTOR® fornecido por Dexco Polymers, L.P. em Houston, Texas.

#### Polímeros polares

[00139] Em algumas configurações, as composições poliméricas providas aqui compreendem pelo menos um polímero polar. Um polímero polar é intencionado a denotar polímeros termoplásticos, elastoméricos e curáveis termicamente resultando da polimerização por poliadição ou policondensação, que têm um momento de dipolo permanente ou,

em outras palavras, que contém grupos dipolares em sua molécula. Para fins de exemplo de tais polímeros polares podem ser mencionados polímeros halogenados tais como polímeros (homo- e copolímeros) de cloreto de vinila, cloreto de vinilideno e brometo de vinila, polímeros contendo grupos funcionais nitrila, tais como poliacrilonitrila e copolímeros de acrilonitrila/estireno ou copolímeros de acrilonitrila/butadieno/estireno (ABS), polímeros baseados em celulose, policetonas, polímeros tanto alifáticos quanto aromáticos tais como poli(acrilatos e metacrilatos de metila ou etila) e tereftalatos de polietileno, copolímeros de álcool vinílico/etileno (isto quer dizer copolímeros de acetato de vinila/etileno nos quais pelo menos 90% dos grupos acetato foram convertidos em grupos hidroxila por hidrólise ou alcoolise), policarbonatos, poliamidas ou nylons aromáticos, e poliuretanos os quais, adicionalmente, são polímeros bem conhecidos. Em algumas configurações, os polímeros polares são nylon, poliamida, etileno acetato de vinila, cloreto de polivinila, copolímeros de acrilonitrila/butadieno/estireno (ABS), policarbonatos aromáticos, copolímeros de etileno/ácido carboxílico ou acrílicos. O polímero polar pode estar presente em uma faixa de cerca de 0,25% a cerca de 90%, 1% a cerca de 80%, 10% a cerca de 50% ou 10% a cerca de 40% em peso total da mistura.

[00140] Em certas configurações, o polímero polar nas composições de mistura polimérica é um interpolímero de olefina/ácido carboxílico. Monômeros de ácido carboxílico adequados incluem monômeros de ácido carboxílico etilenicamente insaturados que têm três a oito átomos de carbono por molécula, incluindo anidridos, alquil ésteres,



meio ésteres, etc. Exemplos de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados incluem, mas não estão limitados a, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido e anidrido maleico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido crotônico, ácido e anidrido citracônico, maleato de metil hidrogênio, maleato de etil hidrogênio, etc. Em adição, outros monômeros etilenicamente insaturados que não são totalmente hidrocarbonetos também podem ser usados para produzir os interpolímeros. Exemplos de tais monômeros incluem, mas não estão limitados a, ésteres de ácido carboxílico etilenicamente insaturado, tal como acrilato de etila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de metila, acrilato de isobutila, e fumarato de metila. Eles também podem incluir ésteres insaturados de ácido carboxílico não polimerizável, tais como acetato de vinila, propionato de vinila, benzoato de vinila, e haletos de vinila, tais como cloreto de vinila e de vinilideno, vinil ésteres, amidas e nitrilas etilenicamente insaturadas, tais como acrilamida, acrilonitrila, metacrilonitrila, e fumaronitrila.

[00141] Os monômeros de olefina devem estar presentes no interpolímero em uma quantidade de cerca de 60 por cento a cerca de 90 por cento em peso. Os monômeros de ácido carboxílico etilenicamente insaturado devem estar presentes no interpolímero de cerca de 5 por cento a cerca de 25 por cento em peso. Um outro tipo de monômeros de ácido carboxílico etilenicamente insaturado pode estar presente de 0 a cerca de 20 por cento em peso no interpolímero. Os interpolímeros mencionados anteriormente podem ser preparados pelos métodos e procedimentos como descritos na patente U.S. nº. 3.436.363; patente U.S. nº. 3.520.861; patente U.S. nº.

4.599.392; e patente U.S. nº. 4.988.781. As divulgações destas patentes são incorporadas por referência aqui em sua totalidade. Alguém experiente na técnica reconhece que as características de tais polímeros podem ser preparadas ajustando vários parâmetros, que são tempo, temperatura e pressão da reação, de um método ou procedimento de polimerização. Um parâmetro que pode ser ajustado para controlar o índice de fundido de um polímero é a concentração de hidrogênio. Concentrações mais altas de hidrogênio tendem a produzir polímeros com índices de fundido mais altos, embora o relacionamento não seja necessariamente linear.

[00142] Interpolímeros adequados também podem ser produzidos de polímeros não ácidos, pré-formados, por reações químicas subseqüentes executadas neles. Por exemplo, o grupo de ácido carboxílico pode ser fornecido enxertando um monômero tal como ácido acrílico ou ácido maleico em um substrato de polímero tal como etileno. Adicionalmente, interpolímeros contendo grupos de anidrido carboxílico, éster, amida, haleto de acila, e nitrila podem ser hidrolisados para grupos de ácido carboxílico.

[00143] Adicionalmente, os interpolímeros podem ser adicionalmente modificados pelo método descrito na patente U.S. nº. 5.384.373, a qual é incorporada aqui por referência em sua totalidade. O interpolímero modificado resultante também pode ser usado em configurações da invenção.  $\alpha$ -metil estireno, tolueno, t-butil estireno, etc. Monômeros de ácido carboxílico etilenicamente insaturado preferivelmente têm três a oito átomos de carbono por molécula, incluindo anidridos, alquil ésteres, meio ésteres, etc. Exemplos de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados incluem, mas

não estão limitados a, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido e anidrido maleico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido crotônico, ácido e anidrido citracônico, maleato de metil hidrogênio, maleato de etil hidrogênio, etc. Em adição, outros monômeros etilenicamente insaturados que não são totalmente hidrocarbonetos também podem ser usados para produzir os interpolímeros. Exemplos de tais monômeros incluem, mas não estão limitados a, ésteres de ácido carboxílico etilenicamente insaturado, tais como acrilato de etila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, acrilato de metila, acrilato de isobutila, e fumarato de metila. Eles também podem incluir ésteres insaturados de ácido carboxílico não polimerizável, tal como acetato de vinila, propionato de vinila, benzoato de vinila, e haletos de vinila, tais como cloreto de vinila e de vinilideno, vinil ésteres, amidas e nitrilas etilenicamente insaturadas, acrilonitrila, metacrilonitrila, e fumaronitrila.

[00144] Certos interpolímeros exemplares de olefina/ácido carboxílico incluem copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, copolímeros de etileno-ácido itacônico, copolímeros de etileno-maleato de metil hidrogênio, copolímeros de etileno-ácido maleico, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-metacrilato, copolímeros de etileno-ácido metacrílico-etacrilato, copolímeros de etileno-ácido itacônico-metacrilato, copolímeros de etileno-ácido itacônico-metacrilato, copolímeros de etileno-maleato de metil hidrogênio-acrilato de etila, copolímeros de etileno-ácido metacrílico-acetato de vinila, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido acrílico-álcool

vinílico, copolímeros de etileno-ácido acrílico-monóxido de carbono, copolímeros de etileno-propileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico-acrilonitrila, copolímeros de etileno-ácido fumárico-vinil metil éter, copolímeros de etileno-cloreto de vinila-ácido acrílico, copolímeros de etileno-vinilideno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-vinilideno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-flureto de vinila-ácido metacrílico e copolímeros de etileno-clorofluorometileno-ácido metacrílico.

[00145] Os ionômeros de interpolímeros de olefina/ácido carboxílico são termoplásticos ionicamente reticulados geralmente obtidos neutralizando um copolímero contendo grupos de ácidos pendentes p.ex., grupos de ácido carboxílico, com um composto metálico ionizável, p.ex., um composto dos metais monovalente, divalente e/ou trivalente do Grupo I, II, IV-A e VIIIB da tabela periódica dos elementos.

[00146] Os grupos preferidos de resinas ionoméricas são derivados de um copolímero de pelo menos uma alfa-olefina e pelo menos um ácido e/ou anidrido carboxílico etilenicamente insaturado. Alfa-olefinas adequadas incluem etileno, propileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 3-metilbuteno, isobuteno, butadieno, isopreno,  $\alpha$ -metil estireno, tolueno, t-butil estireno e estireno e similares. Ácidos e anidridos carboxílicos adequados incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido fumárico, anidrido maleico, e similares. Os copolímeros anteriores geralmente contêm de cerca de 0,2 a cerca de 20 moles por cento, e preferivelmente de cerca de 0,5 a 10 moles por cento, de grupos de ácido carboxílico.

[00147] Os ionômeros preferidos são obtidos reagindo os

copolímeros anteriores com uma quantidade suficiente de íons de metal de modo a neutralizar pelo menos alguma porção dos grupos ácidos, preferivelmente pelo menos cerca de 5 por cento em peso e preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 100 por cento em peso dos grupos ácidos presentes. Os íons de metal adequados incluem  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Be}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Sn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Y}^{+3}$ . Os metais preferidos para neutralizar os copolímeros usados aqui são os metais alcalinos, particularmente, cátions tais como sódio, lítio e potássio e metais alcalino terrosos, em particular, cátions tais como cálcio, magnésio e zinco. Um ou mais ionômeros podem ser usados na presente invenção. Os ionômeros preferidos incluem Surlyn® 1702, o qual é um sal de zinco de um copolímero de etileno e ácido metacrílico e Surilyn® 8660, o qual é um sal de sódio de um copolímero de etileno e ácido metacrílico. Tanto Surilyn® 1702 quanto Surilyn® 8660 podem ser obtidos de E.I. Dupont de Neumours & Company, Wilmington, Delaware.

[00148] O interpolímero ou ionômero de etileno/ácido carboxílico pode ser encontrado na composição de gaxeta na faixa de cerca de 2% a cerca de 15% em peso da composição de três componentes. Preferivelmente, o interpolímero ou ionômero de etileno/ácido carboxílico pode ser encontrado na composição de gaxeta na faixa de cerca de 4% a cerca de 12%, cerca de 2% a cerca de 12% em peso, ou de cerca de 2% a cerca de 10%. O mais preferivelmente, o interpolímero ou ionômero de etileno/ácido carboxílico pode ser encontrado na composição de gaxeta em uma quantidade na faixa de cerca de 4% a cerca de 10%. O índice de fundido do interpolímero de etileno e ácido acrílico é de cerca de 0,15 a cerca de 400

g/10 min. Preferivelmente, o índice de fundido é de cerca de 1 a cerca de 100 g/10 min, e o mais preferivelmente, de cerca de 1 a cerca de 30 g/10 min.

[00149] Em uma outra configuração da invenção, uma composição de gaxeta pode compreender polímeros de etileno/alfa-olefina usados na presente invenção e um interpolímero de etileno e ácido acrílico. O ácido acrílico pode ser encontrado no interpolímero na faixa de cerca de 3% a cerca de 50% em peso do interpolímero. Preferivelmente, o ácido acrílico pode ser encontrado na faixa de cerca de 5% a 18%, e o mais preferivelmente, de cerca de 6,5% a cerca de 15%.

[00150] Um exemplo de um interpolímero adequado de etileno e ácido acrílico é Primacor® 5980 (tendo cerca de 20% de ácido acrílico e um índice de fundido ( $I_2$ ) de cerca de 300 gramas/10 minutos), o qual pode ser comprado de The Dow Chemical Company. Exemplos de outros interpolímeros adequados de etileno e ácido acrílico podem ser encontrados nas patentes U.S. nºs 4.500.664, 4.988.781 e 4.599.392, as divulgações das quais são aqui incorporadas por referência.

#### Aditivos

[00151] Opcionalmente, as misturas poliméricas divulgadas aqui podem compreender pelo menos um aditivo com o propósito de melhorar e/ou controlar a processabilidade, aparência, propriedades físicas, químicas, e/ou mecânicas das misturas poliméricas. Em algumas configurações, as misturas poliméricas não compreendem um aditivo. Qualquer aditivo plástico conhecido por pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser usado nas misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de aditivos adequados incluem

agentes de deslizamento, agentes antibloqueio, plastificantes, antioxidantes, estabilizantes de UV, corantes ou pigmentos, cargas, lubrificantes, agentes antiembaçamento, auxiliares de fluxo, agentes de acoplamento, agentes de reticulação, agentes de nucleação, tensoativos, solventes, retardantes de chama, agentes antiestática, extensor de óleo, absorvente de odor e combinações dos mesmos. A quantidade total dos aditivos pode variar de cerca de maior que 0 a cerca de 80%, de cerca de 0,001% a cerca de 70%, de cerca de 0,01% a cerca de 60%, de cerca de 0,1% a cerca de 50%, de cerca de 1 a cerca de 40%, ou de cerca de 10% a cerca de 50% do peso total da mistura polimérica. Alguns aditivos de polímero foram descritos por Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook" [Manual de aditivos de plásticos], Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição (2001), o qual é incorporado aqui por referência em sua totalidade.

[00152] Em algumas configurações, as misturas poliméricas divulgadas aqui compreendem um agente de deslizamento. Em outras configurações, as misturas poliméricas divulgadas aqui não compreendem um agente de deslizamento. Escorregamento é o deslizamento de superfícies de películas entre si ou sobre alguns outros substratos. A performance de deslizamento de películas pode ser medida pela ASTM D 1894, Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting [Coeficientes estáticos e cinéticos de fricção de película e folheado plástico], que é incorporado aqui por referência. Em geral, o agente de deslizamento pode transportar propriedades de deslizamento modificando as propriedades superficiais de películas; e reduzindo a fricção entre camadas das películas e entre as películas e outras superfícies com as quais elas

entrem em contato. Em algumas configurações, os agentes de deslizamento incluem aditivos reforçadores de resistência à abrasão como seria conhecido pelo técnico experiente.

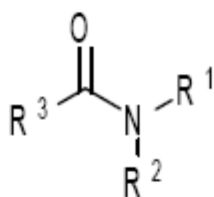
[00153] Qualquer agente de deslizamento conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Em algumas configurações, o agente de deslizamento é hidrocarboneto tendo um ou mais grupos funcionais selecionados de hidróxido, arilas, e arilas substituídos, halogênios, alcóxis, carboxilatos, ésteres, insaturação de carbono, acrilatos, oxigênio, nitrogênio, carboxila, sulfato e fosfato. Em algumas configurações, o agente de deslizamento é selecionado de ésteres, amidas, álcoois e ácidos de óleos de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Em uma outra configuração, o agente de deslizamento é cera de carnaúba, cera microcristalina ou ceras de poliolefina ou qualquer outra cera convencional. As quantidades de cera variam de cerca de 2 a cerca de 15 por cento em peso baseado no peso total da composição. Qualquer cera convencional útil em películas termoplásticas pode ser contemplada. Em algumas configurações, o agente de deslizamento é um polímero contendo fluoro. Em algumas configurações, o agente de deslizamento é um polietileno oxidado.

[00154] Em algumas configurações, os agentes de deslizamento são materiais baseados em silício tais com polidialquil siloxanos de peso molecular alto tais como polidimetil siloxanos, óleo de silicone ou aditivo de goma, materiais cerosos que vicejam na superfície tais como erucamida, e alguns materiais especiais que contêm uma combinação de um plástico forte duro tal como nylon com



agentes ativos de superfície. Em algumas configurações, a quantidade de polidialquilsiloxano é suficiente para reduzir fricção quando a película pode ser formada ou quando ela pode ser manipulada em maquinário de embalar.

[00155] Em uma configuração particular, o agente de deslizamento para as misturas poliméricas divulgadas aqui é uma amida representada pela Fórmula (I) abaixo:

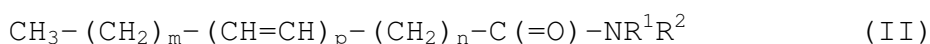


(I)

[00156] onde cada um de  $\text{R}^1$  e  $\text{R}^2$  é independentemente H, alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila ou arila; e  $\text{R}^3$  é alquila ou alquenila, cada um tendo cerca de 11 a cerca de 39 átomos de carbono, cerca de 13 a cerca de 37 átomos de carbono, cerca de 15 a cerca de 35 átomos de carbono, cerca de 17 a cerca de 33 átomos de carbono ou cerca de 19 a cerca de 33 átomos de carbono. Em algumas configurações,  $\text{R}^3$  é alquila ou alquenila, cada um tendo pelo menos 19 a cerca de 39 átomos de carbono. Em outras configurações,  $\text{R}^3$  é pentadecila, heptadecila, nonadecila, heneicosanila, tricosanila, pentacosanila, heptacosanila, nonacosanila, hentriacontanila, tritriacontanila, nonatriacontanila ou uma combinação dos mesmos. Em configurações adicionais,  $\text{R}^3$  é pentadecenila, heptadecenila, nonadecenila, heneicosanenila, tricosanenila, pentacosanenila, heptacosanenila, nonacosanenila, hentriacontanenila, tritiracontanenila, nonatriacontanenila ou uma combinação dos mesmos.

[00157] Em uma configuração adicional, o agente de

deslizamento para as misturas poliméricas divulgadas aqui é uma amida representada pela Fórmula (II) abaixo:



onde cada um de m e n é independentemente um número inteiro entre cerca de 1 e cerca de 37; p é um número inteiro entre 0 e 3; cada um de R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> é independentemente H, alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila ou arila; e a soma de m, n e p é pelo menos 8. Em algumas configurações, cada um de R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> das Fórmulas (I) e (II) é um grupo alquila contendo entre 1 e cerca de 40 átomos de carbono ou um grupo alquenila contendo entre 2 e cerca de 40 . Em configurações adicionais, cada um de R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> das Fórmulas (I) e (II) é H. Em certas configurações, a soma de m, n e p é pelo menos 8.

[00158] A amida da Fórmula (I) ou (II) pode ser preparada pela reação de uma amina de fórmula H-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> onde cada um de R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> é independentemente H, alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila ou arila com um ácido carboxílico tendo uma fórmula de R<sup>3</sup>-CO<sub>2</sub>H ou CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(CH=CH)<sub>p</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO<sub>2</sub>H onde R<sup>3</sup> é alquila ou alquenila, cada um tendo pelo menos 19 a cerca de 39 átomos de carbono; cada um de m e n é independentemente um número inteiro entre cerca de 1 e cerca de 37; e p é 0 ou 1. A amina de fórmula H-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> pode ser amônia (isto é, cada um de R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> é H), uma amina primária (isto é, R<sup>1</sup> é alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila ou arila e R<sup>2</sup> é H) ou uma amina secundária (isto é, cada um de R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> é independentemente alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila ou arila). Alguns exemplos não limitantes de amina primária incluem metilamina, etilamina, octadecilamina, beenilamina, tetracosanilamina, hexacosanilamina, octacosanilamina, triacontilamina, dotriacontilamina,

tetratriacontilamina, tetracontilamina, ciclohexilamina e combinações das mesmas. Alguns exemplos não limitantes de amina secundária incluem dimetilamina, dietilamina, dihexadecilamina, dioctadecilamina, dieicosilamina, didocosilamina, dicetilamina, distearilamina, diaraquidilamina, dibeênilamina, amina de sebo dihidrogenada, e combinações das mesmas. As aminas primárias e aminas secundárias podem ser preparadas por métodos conhecidos por uma pessoa de experiência ordinária na técnica ou obtidas de um fornecedor comercial tal com Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI; ICC Chemical Corporation, Nova York, NY; Chemos GmbH, Regenstauf, Alemanha; ABCR GmbH & Co. Kg, Karlsruhe, Alemanha; e Acros Organics, Geel, Bélgica.

[00159] As aminas primárias ou aminas secundárias podem ser preparadas por reação de aminação redutiva. A aminação redutiva é o processo pelo qual amônia ou uma amina primária é condensada com um aldeído ou uma cetona para formar a correspondente imina a qual é subsequêntemente reduzida para uma amina. A subsequênte redução de imina para amina pode ser realizada reagindo a amina com hidrogênio e um catalisador de hidrogenação adequado tal com óxido de níquel e platina Raney, amálgama de alumínio-mercúrio, ou um hidreto tal com hidreto de lítio-alumínio, cianoborohidreto de sódio, e borohidreto de sódio. A aminação redutiva é descrita na patente U.S. nº. 3.187.047; e artigos por Haskelberg, "Aminative Reduction of Ketones" [Redução aminativa de cetonas], J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 2811-2; Matagli e outros, "Study of the Aminolysis of Some Ketones and Aldehydes" [Estudo da aminólise de algumas cetonas e aldeídos], Bull. soc. chim. França (1950) 1045-8; B.J.

Hazzard, Practical Handbook of Organic Chemistry [Manual prático de química orgânica], Addison-Wesley Publishing Co., Inc., págs. 458-9 e 686 (1973); e Alexander e outros, "A Low Pressure Reductive Alkylation Method for the Conversion of Ketones to Primary Amines" [Um método de alquilação redutiva de baixa pressão para a conversão de cetonas a aminas primárias], J. Am. Chem. Soc., 70, 1315-6 (1948). A patente U.S. e artigos acima são incorporados aqui por referência.

[00160] Exemplos não limitantes do ácido carboxílico incluem ácidos graxos saturados de cadeia reta tais como ácido tetradecanóico, ácido pentadecanóico, ácido hexadecanóico, ácido heptadecanóico, ácido octadecanóico, ácido nonadecanóico, ácido eicosanóico, ácido heneicosânico, ácido docosanóico, ácido tricosanóico, ácido tetracosanóico, ácido pentacosanóico, ácido hexacosanóico, ácido heptacosanóico, ácido octacosanóico, ácido nonacosanóico, ácido tricontanóico, ácido hentriacontanóico, ácido dotriacontanóico, ácido tetratriacontanóico, ácido hexatriacontanóico, ácido octatriacontanóico e ácido tetracontanóico; ácidos graxos saturados de cadeia ramificada tais como ácido 16-metilheptadecanóico, ácido 3-metil-2-octilnonanóico, ácido 2,3-dimetiloctadecanóico, ácido 2-metiltetracosanóico, ácido 11-metiltetracosanóico, ácido 2-pentadecil-heptadecanóico; ácidos graxos insaturados tais como ácido trans-3-octadecenóico, ácido trans-11-eicosenóico, ácido 2-metil-2-eicosenóico, ácido 2-metil-2-hexacosenóico, ácido  $\beta$ -eleostearico, ácido  $\alpha$ -parinário, ácido 9-nonadecenóico, e ácido 22-tricosenóico, ácido oléico e ácido erúxico. Os ácidos carboxílicos podem ser preparados por métodos conhecidos por uma pessoa de experiência ordinária na

técnica ou obtidos de um fornecedor comercial tal como Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI; ICC Chemical Corporation, Nova York, NY; Chemos GmbH, Regenstauf, Alemanha; ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Alemanha; e Acros Organics, Geel, Bélgica. Alguns métodos conhecidos para a preparação dos ácidos carboxílicos incluem a oxidação dos álcoois primários correspondentes com um agente de oxidação tal com cromatos metálicos, dicromatos metálicos e permanganato de potássio. A oxidação de álcoois para ácidos carboxílicos é descrita em Carey e outros, "Advance Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis" [Química orgânica avançada, parte B: reações e sínteses], Plenum Press, Nova York, 2ª edição, páginas 481-491 (1983), que é incorporado aqui por referência.

[00161] A reação de amidação pode ocorrer em um solvente que não seja reativo contra o ácido carboxílico. Exemplos não limitantes de solventes adequados incluem éteres (isto é, dietil éter e tetrahidrofurano), cetonas (tais como acetona e metil etil cetona), acetonitrila, sulfóxido de dimetila, dimetil formamida e similares. A reação de amidação pode ser promovida por um catalisador base. Exemplos não limitantes do catalisador base incluem bases inorgânicas tais com hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de sódio hidrogênio, acetato de sódio, acetato de amônio, e similares, alcóxidos de metal tais com metóxido de sódio, etóxido de sódio, e similares, aminas tais como trietilamina, diisopropilamina, e similares. Em algumas configurações, o catalisador é uma amina ou um alcóxido metálico.

[00162] Em algumas configurações, o agente de deslizamento é uma amida primária com um grupo alifático saturado tendo

cerca de 12 a cerca de 40 átomos de carbono ou cerca de 18 a cerca de 40 átomos de carbono (p.ex., estearamida e beenamida). Em outras configurações, o agente de deslizamento é uma amida primária com um grupo alifático insaturado contendo pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono e entre 18 e cerca de 40 átomos de carbono (p.ex., erucamida e oleamida). Em configurações adicionais, o agente de deslizamento é uma amida primária tendo pelo menos 20 átomos de carbono. Em algumas configurações, os agentes de deslizamento são amidas secundárias tendo cerca de 18 a cerca de 80 átomos de carbono (p.ex., estearil erucamida, beenil erucamida, metil erucamida e etil erucamida), bis-amidas secundárias tendo cerca de 18 a cerca de 80 átomos de carbono (p.ex., etileno-bis-estearamida e etileno-bis-oleamida); e combinações das mesmas. Em configurações adicionais, o agente de deslizamento é erucamida, oleamida, estearamida, beenamida, etileno-bis-estearamida, etileno-bis-oleamida, estearil erucamida, beenil erucamida, erucil erucamida, oleiol palmitamida, estearil estearamida, erucil estearamida, etileno bisamidas tais como N,N-etilenobisestearamida, N,N-etilenobisoleamida e similares, 13-cis-docosenamida ou uma combinação das mesmas. Em uma configuração particular, o agente de deslizamento é erucamida. Em configurações adicionais, o agente de deslizamento está comercialmente disponível tendo um nome comercial tal como ATMER® SA de Uniqema, Everberg, Bélgica; ARMOSLIP® de Akzo Nobel Polymer Chemicals, Chicago, IL; KEMAMIDA® de Witco, Greenwich, CT; e CRODAMIDA® de Croda, Edison, NJ. Onde usado, a quantidade do agente de deslizamento na mistura polimérica pode ser de cerca de maior

que 0 a cerca de 10 por cento em peso, cerca de maior que 0 a cerca de 8 por cento em peso, maior que 0 a cerca de 3 por cento em peso, de cerca de 0,0001 a cerca de 2 por cento em peso, de cerca de 0,001 a cerca de 1 por cento em peso, de cerca de 0,001 a cerca de 0,5 por cento em peso ou de cerca de 0,05 a cerca de 0,25 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns agentes de deslizamento foram descritos em Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 8, páginas 601-608 (2001), que é incorporado aqui por referência.

#### Agentes antibloqueio

[00163] Opcionalmente, as misturas poliméricas divulgadas aqui podem compreender um agente antibloqueio. Em algumas configurações, as misturas poliméricas divulgadas aqui não compreendem um agente antibloqueio. O agente antibloqueio pode ser usado para impedir a adesão indesejável entre camadas se tocando de artigos produzidos a partir das misturas poliméricas, particularmente sob pressão e calor moderados durante a armazenagem, fabricação ou uso. Qualquer agente antibloqueio conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de agentes antibloqueio incluem minerais (p.ex., argilas, giz, e carbonato de cálcio), sílica gel sintética (p.ex., SYLOBLOC® de Grace Division, Columbia, MD), sílica natural (p.ex., SUPER FLOSS® de Celite Corporation, Santa Bárbara, CA), talco (p.ex., OPTUBLOC® de Luzenac, Centennial, CO), zeólitos (p.ex., SIPERNAT® de Degussa, Parsippany, NJ), aluminossilicatos (p.ex., SILTON® de Mizusawa Industrial

Chemicals, Tóquio, Japão), calcáreo (p.ex., CARBOREX® de Omya, Atlanta, GA), partículas poliméricas esféricas (p.ex., EPOSTAR®, partículas de poli(metacrilato de metila) de Nippon Shokubai, Tóquio, Japão e TOSPEARL®, partículas de silicone de GE Silicones, Wilton, CT), ceras, amidas (p.ex., erucamida, oleamida, estearamida, beenamida, etileno-bis-estearamida, etileno-bis-oleamida, estearil erucamida e outros agentes de deslizamento), peneiras moleculares, e combinações dos mesmos. As partículas minerais podem reduzir o bloqueio criando uma folga física entre artigos, enquanto os agentes antibloqueio orgânicos podem migrar para a superfície para limitar a adesão superficial.

[00164] Onde usado, a quantidade do agente anti-bloqueio na mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 3 por cento em peso, de cerca de 0,0001 a cerca de 2 por cento em peso, de cerca de 0,001 a cerca de 1 por cento em peso, ou de cerca de 0,001 a cerca de 0,5 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns agentes antibloqueio foram descritos em Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 7, páginas 585-600 (2001), que é incorporado aqui por referência.

#### Plastificantes

[00165] Opcionalmente, as misturas poliméricas divulgadas aqui podem compreender um plastificante ou óleo plastificante ou um óleo extensor. Em geral, um plastificante é um produto químico que pode aumentar a flexibilidade e reduzir a temperatura de transição vítrea de polímeros. Qualquer plastificante conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas



poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de plastificantes incluem 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, difuran diésteres, plastificantes contendo flúor, ésteres de ácido hidroxibenzóico, adutos de isocianato, compostos aromáticos multianel, derivados de produto natural, nitrilas, plastificantes baseados em siloxano, produtos baseados em alcatrão, tioéteres e combinações dos mesmos.

[00166] Em configurações adicionais, os plastificantes incluem oligômeros de olefina, poliolefinas de baixo peso molecular tais como polibuteno líquido, ftalatos, óleos minerais tais com óleos (brancos) nafênicos, parafínicos, ou hidrogenados (p.ex., óleo Kaydol), óleo vegetal e animal e seus derivados, óleos derivados de petróleo, e combinações dos mesmos. Em algumas configurações, os plastificantes incluem polipropileno, polibuteno, poliisopreno hidrogenado, polibutadieno hidrogenado e copolímeros de piperileno e isopreno, e similares tendo pesos moleculares médios entre cerca de 350 e cerca de 10.000. Em outras configurações, os plastificantes incluem gliceril ésteres dos ácidos graxos usuais e produtos da polimerização dos mesmos.

[00167] Em algumas configurações, um plastificante insolúvel adequado pode ser selecionado do grupo que inclui dibenzoato de dipropileno glicol, tetrabenzoato de pentaeritritol; 400-di-2-etilhexoato de polietileno glicol;

fosfato de 2-etilhexil difenila; ftalato de butil benzila, ftalato de dibutila, ftalato de dioctila, vários citratos substituídos, e gliceratos. Dibenzoato de dipropileno glicol e tetrabenzoato de pentaeritritol adequados podem ser comprados de Velsicol Chemical Company de Chicago, III sob as designações comerciais "Benzoflex 9-88 e S-552", respectivamente. Adicionalmente, um 400-di-2-etilhexoato de polietileno glicol adequado pode ser comprado de C.P. Hall Company de Chicago, III, sob a designação comercial "Tegmer 809". Um fosfato de 2-etilhexil difenila e um ftalato de butil benzila adequados podem ser comprados de Monsanto Industrial Chemical Company de St. Louis, Mo. sob a designação comercial "Santicizer 141 e 160", respectivamente. Em algumas configurações, polímeros de alto fluxo AFFINITY® GA, tais como AFFINITY® GA 1950 POP e AFFINITY® GA 1900 POP como extensores para melhorar a processabilidade sem notadamente reduzir as propriedades de performance essenciais.

[00168] Alguns plastificantes foram descritos em George Wypych, "Handbook of Plasticizers" [Manual de plastificantes], Chem Tec Publishing, Toronto-Scarborough, Ontário (2004), que é incorporado aqui por referência. Onde usado, a quantidade do plastificante na mistura polimérica pode ser de maior que 0 a cerca de 65 por cento em peso, maior que 0 a cerca de 50 por cento em peso, maior que 0 a cerca de 25 por cento em peso, maior que 0 a cerca de 15 por cento em peso, de cerca de 0,5 a cerca de 10 por cento em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 5 por cento em peso do peso total da mistura polimérica.

Agentes de pega

[00169] Em algumas configurações, as composições divulgadas aqui podem compreender um agente de pega ou resina secativa ou resina de pega. O agente de pega pode modificar as propriedades da composição tais como propriedades viscoelásticas (p.ex., tg delta), propriedades reológicas (p.ex., viscosidade), pegajosidade (isto é, capacidade de grudar), sensibilidade à pressão, e propriedade de umedecimento. Em algumas configurações, o agente de pega é usado para melhorar a pegajosidade da composição. Em outras configurações, o agente de pega é usado para reduzir a viscosidade da composição. Em configurações adicionais, o agente de pega é usado para tornar a composição um adesivo sensível à pressão. Em configurações particulares, o agente de pega é usado para tirar a umidade de superfícies aderentes e/ou melhorar a adesão às superfícies aderentes.

[00170] Qualquer agente de pega conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser usado na composição de adesão divulgada aqui. Agentes de pega adequados para as composições divulgadas aqui podem ser sólidos, semi-sólidos, ou líquidos à temperatura ambiente. Exemplos não limitantes de agentes de pega incluem (1) breus naturais e modificados (p.ex., breu goma, breu de madeira, breu de óleo de sebo, breu destilado, breu hidrogenado, breu dimerizado, e breu polimerizado); (2) glicerol e pentaeritritol ésteres de breus naturais e modificados (p.ex., o glicerol éster de breu de madeira, esmaecido, o glicerol éster de breu hidrogenado, o glicerol éster de breu polimerizado, o pentaeritritol éster de breu hidrogenado, e o pentaeritritol éster de breu modificado com fenólico); (3) copolímeros e terpolímeros de terpenos inatos (p.ex., estireno/terpeno e alfa metil

estireno/terpeno); (4) resinas de politerpeno e resinas de politerpeno hidrogenado; (5) resinas de terpeno modificadas com fenólico e derivados hidrogenados das mesmas (p.ex., o produto de resina resultante da condensação, em um meio ácido, de um terpeno bicíclico e um fenol); (6) resinas de hidrocarboneto alifático ou cicloalifático e os derivados hidrogenados das mesmas (p.ex., resinas resultantes da polimerização de monômeros consistindo primariamente de olefinas e diolefinas); (7) resinas de hidrocarbonetos alifáticos e os derivados hidrogenados das mesmas; (8) resinas de hidrocarbonetos alifáticos ou cicloalifáticos modificados com aromáticos e os derivados hidrogenados das mesmas. A quantidade do agente de pega na composição pode ser de cerca de 5 a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 10 a cerca de 65 por cento em peso, ou de cerca de 15 a cerca de 60 por cento em peso do peso total da composição.

[00171] Em outras configurações, os agentes de pega incluem agentes de pega baseados em breu (p.ex., ésteres de breu AQUATAC® 9027, AQUATAC® 4188, SYLVALITE®, SYLVATAC® e SYLVAGUM® de Arizona Chemical, Jacksonville, FL). Em outras configurações, os agentes de pega incluem resinas de politerpenos ou de terpeno (p.ex., resinas de terpeno SYLVARES® de Arizona Chemical, Jacksonville, FL). Em outras configurações, os agentes de pega incluem resinas de hidrocarboneto alifáticos tais como resinas resultantes da polimerização de monômeros consistindo de olefinas e diolefinas (p.ex., ESCOREZ® 1310LC, ESCOREZ® 2596 de Exxon Mobil Chemical Company, Houston, Texas) e os derivados hidrogenados das mesmas; resinas de hidrocarbonetos de petróleo alicíclicos e os derivados hidrogenados dos mesmos

(p.ex., ESCOREZ® série 5300 e 5400 de Exxon Mobil Chemical Company; resinas EASTOTAC® de Eastman Chemical, Kingsport, Tenn.). Em configurações adicionais, os agentes de pega são modificados com modificadores de agente de pega incluindo compostos aromáticos (p.ex., ESCOREZ® 2596 de Exxon Mobil Chemical Company) e resinas de ponto de amolecimento baixo (p.ex., AQUATAC® 5527 de Arizona Chemical, Jacksonville, FL). Em algumas configurações, o agente de pega é uma resina de hidrocarboneto alifático tendo pelo menos cinco átomos de carbono. Em outras configurações, o agente de pega tem um ponto de amolecimento Ring and Ball (R&B) [Anel e Bola] igual a ou maior que 80°C. O ponto de amolecimento Ring and Ball (R&B) pode ser medido pelo método descrito na ASTM E28.

[00172] Em algumas configurações, as características de performance do agente de pega na composição divulgada aqui podem ser diretamente relacionadas com sua compatibilidade com o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. Preferivelmente, as composições com propriedades adesivas desejáveis podem ser obtidas com agentes de pega que sejam compatíveis com o interpolímero. Por exemplo, quando um agente de pega compatível é adicionado na concentração correta ao interpolímero, propriedades de pega desejáveis podem ser produzidas. Embora agentes incompatíveis possam não produzir propriedades de pega desejáveis, eles podem ser usados para impor outras propriedades desejáveis. Por exemplo, as propriedades da composição podem ser ajustadas finamente pela adição de um agente de pega tendo compatibilidade limitada para reduzir o nível de pega e/ou aumentar as características de resistência coesiva.

#### Antioxidantes

[00173] Em algumas configurações, as misturas poliméricas divulgadas aqui opcionalmente compreendem um antioxidante que pode impedir a oxidação de componentes poliméricos e aditivos orgânicos nas misturas poliméricas. Qualquer antioxidante conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de antioxidantes adequados incluem aminas aromáticas ou impedidas tais com alquil difenilaminas, fenil- $\alpha$ -naftilamina, fenil- $\alpha$ -naftilamina substituída com alquila ou aralquila, p-fenileno diaminas alquiladas, tetrametil-diaminodifenilamina e as similares; 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, de Ciba Geigy, Nova York); fenóis modificados com acrilóil; octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxicinamato (p.ex., IRGANOX® 1076, comercialmente disponível de Ciba Geigy); fosfitos e fosfonitos; hidroxilaminas; derivados de benzofuranona; e combinações dos mesmos. Onde usado, a quantidade do antioxidante na mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 5 por cento em peso, de cerca de 0,0001 a cerca de 2,5 por cento em peso, de cerca de 0,001 a cerca de 1 por cento em peso, ou de cerca de 0,001 a cerca de 0,5 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns antioxidantes foram descritos em Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 1, páginas 1-140 (2001), o qual é incorporado aqui por referência.

#### Estabilizantes de UV

[00174] Em outras configurações, as misturas poliméricas divulgadas aqui opcionalmente compreendem um estabilizante de UV que pode impedir ou reduzir a degradação das misturas poliméricas por radiações UV. Qualquer estabilizante de UV conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de estabilizantes de UV adequados incluem benzofenonas, benzotriazóis, aril ésteres, oxanilidas, ésteres acrílicos, formamidinas, negro de fumo, aminas impedidas, temperadores de níquel, aminas impedidas, antioxidantes fenólicos, sais metálicos, compostos de zinco e combinações dos mesmos. Onde usado, a quantidade de estabilizante de UV na mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 5 por cento em peso, de cerca de 0,01 a cerca de 3 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 2 por cento em peso, ou de cerca de 0,1 a cerca de 1 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns estabilizantes de UV foram descritos por Zwifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 2, páginas 141-426, (2001), o qual é incorporado aqui por referência.

#### Resinas de barreira

[00175] Resinas de barreira são resinas de todos os tipos as quais protegem a infiltração de contaminantes, exfiltração de sabor, cor, odor, etc., bem como a preservação dos conteúdos de um artigo produzido a partir das misturas poliméricas providas aqui. Resinas de barreira exemplares incluem, mas não estão limitadas a EVOH, PVDC, Nylon, PET, PP, PCTFE, COC, LCP, copolímeros de nitrila (AN-MA),

poliésteres termoplásticos, resinas de camada de ligação, e resinas permeáveis a vapor, e combinações das mesmas. A quantidade de resina de barreira na mistura polimérica pode variar de maior que 0% a cerca de 10%, cerca de 0,001% a cerca de 10%, cerca de 0,1% a cerca de 8% ou cerca de 1% a cerca de 5% do peso total da composição.

#### Pigmentos

[00176] Em configurações adicionais, as misturas poliméricas divulgadas aqui opcionalmente compreendem um corante ou pigmento que pode mudar a aparência das misturas poliméricas aos olhos humanos. Qualquer corante ou pigmento conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de corantes ou pigmentos adequados incluem pigmentos inorgânicos tais como óxidos de metal tais como óxido de ferro, óxido de zinco, e óxido de titânio, óxidos de metais misturados, negro de fumo, pigmentos orgânicos tais com antraquinonas, antantronas, compostos azo e monoazo, arilamidas, benzimidazolonas, lagos BONA, dicetopirrólo-pirróis, dioxazinas, compostos disazo, compostos diarileto, flavantronas, indantronas, isoindolinonas, isoindolinas, complexos metálicos, sais monoazo, naftóis, b-naftóis, naftol AS, lagos de naftol, perilenos, perinonas, ftalocianinas, pirantronas, quinacridonas, e quinoftalonas, e combinações dos mesmos. Onde usado, a quantidade do corante ou pigmento na mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 10 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso, ou de cerca de 0,25 a cerca de 2 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns corantes foram



descritos em Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 15, páginas 813-882 (2001), o qual é incorporado aqui por referência.

#### Cargas

[00177] Opcionalmente, as misturas poliméricas divulgadas aqui podem compreender uma carga a qual pode ser usada para ajustar, *inter alia*, volume, peso, custos, e/ou performance técnica. Qualquer carga conhecida por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionada às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de cargas adequadas incluem talco, carbonato de cálcio, giz, sulfato de cálcio, argila, caulim, sílica, vidro, sílica pirogênica, mica, wolastonita, feldspato, silicato de alumínio, silicato de cálcio, alumina, alumina desidratada tal com trihidrato de alumina, microesferas de vidro, microesferas de cerâmica, microesferas de termoplástico, 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, dióxido de titânio, titanatos e combinações dos mesmos. Em algumas configurações, a carga é sulfato de bário, talco, carbonato de cálcio, sílica, vidro, fibra de vidro, alumina, dióxido de titânio, ou uma mistura dos mesmos. Em outras configurações, a carga é talco, carbonato de cálcio, sulfato de bário, fibra de vidro ou uma mistura dos mesmos.

[00178] Em algumas configurações, a inclusão de um aditivo inorgânico adsorvente foi descoberta a melhorar as propriedades de odor dos produtos espumados providos aqui. A adição de um aditivo absorvente de odor tal como carvão,

carbonato de cálcio ou óxido de magnésio na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 3 por cento em peso, ou cerca de 0,5 a cerca de 2 por cento em peso, baseado na composição total, é eficiente na eliminação de odores.

[00179] Onde usado, a quantidade da carga na mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 60 por cento em peso, de cerca de 0,5 a cerca de 40 por cento em peso, de cerca de 1 a cerca de 30 por cento em peso, ou de cerca de 10 a cerca de 40 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Algumas cargas foram divulgadas na patente U.S. nº. 6.103.803 e Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 17, páginas 901-948 (2001), ambos os quais são incorporados aqui por referência.

#### Lubrificantes

[00180] Opcionalmente, as misturas poliméricas divulgadas aqui podem compreender um lubrificante. Em geral, o lubrificante pode ser usado, *inter alia*, para modificar a reologia das misturas poliméricas fundidas, para melhorar o acabamento superficial de artigos moldados, e/ou para facilitar a dispersão de cargas ou pigmentos. Qualquer lubrificante conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de lubrificantes adequados incluem álcoois graxos e seus ésteres de ácido dicarboxílico, ésteres de ácido graxo de álcoois de cadeia curta, ácidos graxos, amidas de ácido graxo, sabões metálicos, ésteres de ácido graxo oligomérico, ésteres de ácido graxo de álcoois de cadeia longa, ceras montana, ceras

de polietileno, ceras de polipropileno, ceras de parafina natural e sintética, fluoropolímeros e combinações dos mesmos. Em algumas configurações, os lubrificantes compreendem um organopolisiloxano. Em algumas configurações, o organopolisiloxano pode ter um peso molecular médio não menor que 40.000 e uma viscosidade de pelo menos 50.000 cst.

[00181] Onde usado, a quantidade do lubrificante na mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 5 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 4 por cento em peso, ou de cerca de 0,1 a cerca de 3 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns lubrificantes adequados foram divulgados em Zwifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 5, páginas 511-552 (2001) ambos os quais são incorporados aqui por referência.

#### Agente antiestática

[00182] Opcionalmente, as misturas poliméricas divulgadas aqui podem compreender um agente antiestática. Geralmente o agente antiestática pode aumentar a condutividade das misturas poliméricas e impedir acúmulo de carga estática. Qualquer agente antiestática conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de agentes antiestática adequados incluem cargas condutivas (p.ex., negro de fumo, partículas metálicas e outras partículas condutivas), ésteres de ácido graxo (p.ex., monoestearato de glicerol), alquilaminas etoxiladas, dietanolamidas, álcoois etoxilados, sulfonatos de alquila, fosfatos de alquila, sais de amônio quaternário, alquilbetainas e combinações dos mesmos. Onde usado, a

quantidade do agente antiestática nas mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 5 por cento em peso, de cerca de 0,01 a cerca de 3 por cento em peso, ou de cerca de 0,1 a cerca de 2 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns agentes antiestática adequados foram divulgados em Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 10, páginas 627-646 (2001), ambos os quais são incorporados aqui por referência.

#### Agentes de reticulação

[00183] Em configurações adicionais, as misturas poliméricas divulgadas aqui opcionalmente compreendem um agente de reticulação que pode ser usado para aumentar a densidade de reticulação das misturas poliméricas. Qualquer agente de reticulação conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de agentes de reticulação 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, viniltriethoxissilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, viniltriacetoxissilano, vinilmetildimetoxissilano, e 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxissilano). Onde usado, a quantidade do agente de reticulação na mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 20 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 15 por cento em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 10 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns agentes de reticulação adequados

foram divulgados em Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 14, páginas 725-812 (2001), ambos os quais são incorporados aqui por referência.

[00184] A reticulação das misturas poliméricas também pode ser iniciada por qualquer meio de irradiação conhecido na técnica, incluindo, mas não limitado a, irradiação de feixe de elétrons, irradiação beta, irradiação gama, irradiação corona, e irradiação de UV com ou sem catalisador de reticulação. O pedido de patente U.S. nº. 10/086.057 (publicado como US2002/0132923 A1) e patente U.S. nº. 6.803.014 divulgam métodos de irradiação de feixe de elétrons que podem ser usados em configurações da invenção.

[00185] A irradiação pode ser realizada pelo uso de alta energia, elétrons ionizantes, raios ultravioleta, raios-X, raios gama, partículas beta e similares e combinação dos mesmos. Preferivelmente, os elétrons são empregados até dosagens de 70 megarads. A fonte de irradiação pode ser qualquer gerador de feixe de elétrons operando em uma faixa de cerca de 150 kilovolts a cerca de 6 megavolts com uma saída de potência capaz de fornecer a dosagem desejada. A voltagem pode ser ajustada para níveis apropriados os quais podem ser, por exemplo, 100.000, 300,000, 1.000.000 ou 2.000.000 ou 3.000.000 ou 6.000.000 ou mais altos ou mais baixos. Muitos outros aparatos para irradiar materiais poliméricos são conhecidos na técnica. A irradiação é usualmente executada em uma dosagem entre cerca de 3 megarads a cerca de 35 megarads, preferivelmente entre cerca de 8 a cerca de 20 megarads. Adicionalmente, a irradiação pode ser executada convenientemente à temperatura ambiente, embora

temperaturas mais altas e mais baixas, por exemplo, 0°C a cerca de 60°C, também possam ser empregadas. Preferivelmente, a irradiação é executada após a conformação ou fabricação do artigo. Também, em uma configuração preferida, o interpolímero de etileno que foi incorporado com um aditivo pró-irradiação é irradiado com radiação de feixe de elétrons em cerca de 8 a cerca de 20 megarads.

[00186] A reticulação pode ser promovida com um catalisador de reticulação, e qualquer catalisador que proveja esta função pode ser usado. Catalisadores adequados geralmente incluem bases orgânicas, ácidos carboxílicos, e compostos organometálicos incluindo titanatos orgânicos e complexos ou carboxilatos de chumbo, cobalto, ferro, níquel, zinco e estanho. Dilaurato de dibutilestanho, maleato de dioctilestanho, diacetato de dibutilestanho, dioctoato de dibutilestanho, acetato estanhoso, octoato estanhoso, naftenato de chumbo, caprilato de zinco, naftenato de cobalto; e similares. Carboxilatos de estanho, especialmente dilaurato de dibutilestanho e maleato de dioctilestanho, são particularmente efetivos para esta invenção. O catalisador (ou mistura de catalisadores) está presente em uma quantidade catalítica, tipicamente entre cerca de 0,015 e cerca de 0,035 phr.

[00187] Aditivos pró-irradiação representativos incluem, mas não estão limitados a, compostos azo, peróxidos orgânicos e compostos vinil ou alil polifuncionais tais como, por exemplo, cianurato de trialila, isocianurato de trialila, tetrametacrilato de pentaeritritol, glutaraldeído, dimetacrilato de etileno glicol, maleato de dialila, maleato de dipropargila, cianurato de dipropargil monoalila, peróxido

de dicumila, peróxido de di-tert-butila, perbenzoato de t-butila, peróxido de benzoila, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de t-butila, peróxido de metil etil cetona, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil peroxi)hexano, peróxido de laurila, peracetato de tert-butila, nitreto de azobisisobutila e similares e combinações dos mesmos. Aditivos pró-irradiação preferidos para uso na presente invenção são compostos os quais têm parcelas polifuncionais (isto é, pelo menos duas) tais como C=C, C=N ou C=O.

[00188] Pelo menos um aditivo pró-irradiação pode ser introduzido no interpolímero de etileno por qualquer método conhecido na técnica. Entretanto, preferivelmente o(s) aditivo(s) pró-irradiação é (são) introduzido(s) via um concentrado de batelada mestra compreendendo a mesma resina base ou diferente que o interpolímero de etileno. Preferivelmente, a concentração do aditivo pró-irradiação para a batelada mestra é relativamente alta p.ex., cerca de 25 por cento em peso (baseada no peso total do concentrado).

[00189] Pelo menos um aditivo pró-irradiação é introduzido no polímero de etileno em qualquer quantidade efetiva. Preferivelmente, a pelo menos uma quantidade de introdução de aditivo pró-irradiação é de cerca de 0,001 a cerca de 5 por cento em peso, mais preferivelmente de cerca de 0,005 a cerca de 2,5 por cento em peso e o mais preferivelmente de cerca de 0,015 a cerca de 1 por cento em peso (baseado no peso total do interpolímero de etileno).

[00190] Em adição a irradiação de feixe de elétrons, a reticulação também pode ser efetuada por irradiação de UV. A patente U.S. nº. 6.709.742 divulga um método de reticulação por irradiação de UV que pode ser usado em configurações da

invenção. O método compreende misturar um foto-iniciador, com ou sem um foto-reticulador, com um polímero antes, durante, ou após uma fibra ser formada e então expor a fibra com o foto-iniciador a suficiente radiação UV para reticular o polímero para o nível desejado. Os foto-iniciadores usados na prática da invenção são cetonas aromáticas, p.ex., benzofenonas ou monoacetais de 1,2-dicetonas. A foto-reação primária dos monoacetais é a clivagem homolítica da ligação  $\alpha$  para proporcionar radicais acila e dialcoxialquila. Este tipo de  $\alpha$ -clivagem é conhecido com uma reação Norrish Tipo I a qual é mais completamente descrita em W. Horpool e D. Armesto, *Organic Photochemistry: A Comprehensive Treatment* [Foto-química orgânica: um tratamento compreensivo], Ellis Horwood Limited, Chichester, Inglaterra, 1992; J. Kopecky, *Organic Photochemistry: A Visual Approach* [Foto-química orgânica: uma solução visual], VCH Publishers, Inc., Nova York, NY 1992; N.J. Turro, e outros, *Acc. Chem. Res.*, 1972, 5, 92; e J.T. Banks, e outros, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 2473. A síntese de monoacetais de 1,2-dicetonas aromáticas,  $\text{Ar-COO-C(OR)}_2\text{-Ar}'$  é descrita na patente U.S. 4.190.602 e Ger. Offen 2.337.813. O composto preferido desta classe é 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C(OCH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$ , que está comercialmente disponível de Ciba-Geigy como Irgacure 651. Exemplos de outras cetonas aromáticas úteis na prática desta invenção como foto-iniciadores são Irgacure 184, 369, 819, 907 e 2959, todos disponíveis de Ciba-Geigy.

[00191] Em algumas configurações da invenção, o foto-iniciador é usado em combinação com um foto-reticulador. Qualquer foto-reticulador que ligará mediante a geração de radicais livres, duas ou mais cadeias de poliolefinas gaxetas



através da formação de ligações covalentes com as cadeias principais pode ser usado nesta invenção. Preferivelmente estes foto-reticuladores são polifuncionais, isto é, eles compreendem dois ou mais sítios que com a ativação formarão uma ligação covalente com um sítio na cadeia principal do copolímero. Foto-reticuladores representativos incluem, mas não estão limitados a compostos de vinila ou alila polifuncionais, tais como, por exemplo, cianurato de trialila, isocianurato de trialila, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de etileno glicol, maleato de dialila, maleato de dipropargila, cianurato de dipropargil monoalila e similares. Foto-reticuladores preferidos para uso na presente invenção são compostos que têm parcelas (isto é, pelo menos duas) polifuncionais. Foto-reticuladores particularmente preferidos são trialilcianurato (TAC) e trialilisocianurato (TAIC).

[00192] Certos compostos atuam tanto como um foto-iniciador quanto um foto-reticulador na prática desta invenção. Estes compostos são caracterizados pela capacidade em gerar duas ou mais espécies reativas (p.ex., radicais livres, carbenos, nitrenos, etc.) mediante a exposição a luz UV e para subsequente se ligarem com duas cadeias poliméricas. Qualquer composto que possa executar estas duas funções pode ser usado na prática desta invenção, e compostos representativos incluem as sulfonil azidas descritas nas patentes U.S. n<sup>os</sup> 6.211.302 e 6.284.842.

[00193] Em uma outra configuração desta invenção, o copolímero é submetido a reticulação secundária, isto é, reticulação outra que em adição à foto-reticulação. Nesta configuração, o foto-iniciador é usado ou em combinação com

um não foto-reticulador, p.ex., um silano, ou o copolímero é submetido a um procedimento de reticulação secundária, p.ex., exposição à irradiação de feixe de elétrons. Exemplos representativos de reticuladores de silano são descritos na patente US nº. 5.824.718, e reticulação através da exposição a irradiação de feixe E é descrita nas patentes US nºs 5.525.257 e 5.324.576. O uso de um foto-reticulador nesta configuração é opcional.

[00194] Pelo menos um foto-aditivo, isto é, foto-iniciador e foto-reticulador opcional, pode ser introduzido no copolímero por qualquer método conhecido na técnica. Entretanto, preferivelmente o(s) foto-aditivo(s) é(são) introduzido(s) via um concentrado de batelada mestra compreendendo a mesma ou diferente resina base que o copolímero. Preferivelmente, a concentração do foto-aditivo é relativamente alta p.ex., cerca de 25 por cento em peso (baseada no peso total do concentrado).

[00195] O pelo menos um foto-aditivo é introduzido no copolímero em qualquer quantidade efetiva. Preferivelmente, a pelo menos uma quantidade de introdução de foto-aditivo é de cerca de 0,001 a cerca de 5, mais preferivelmente de cerca de 0,005 a cerca de 2,5 e o mais preferivelmente de cerca de 0,015 a cerca de 1 por cento em peso (baseado no peso total do copolímero).

[00196] O(s) foto-iniciador(es) e foto-reticulador(es) opcional(is) pode(m) ser adicionado(s) durante diferentes estágios do processo de fabricação da fibra ou película. Se os foto-aditivos podem suportar a temperatura de extrusão, a resina de poliolefina pode ser misturada com aditivos antes de ser alimentada na extrusora, p.ex., via uma adição de

batelada mestra. Alternativamente, os aditivos podem ser introduzidos na extrusora logo antes da matriz de fenda, mas neste caso a mistura eficiente de componentes antes da extrusão é importante. Em uma outra solução, as fibras de poliolefina podem ser extraídas sem foto-aditivos, e um foto-iniciador e/ou foto-reticulador pode ser aplicado à fibra extrudada via um cilindro de contato, spray, imersão em uma solução com aditivos, ou usando outros métodos industriais para pós-tratamento. A fibra resultante com foto-aditivo(s) é então curada via radiação eletromagnética em um processo contínuo ou de batelada. Os foto-aditivos podem ser misturados com a poliolefina usando equipamento de mistura convencional, incluindo extrusoras de fuso simples e duplos.

[00197] A potência da radiação eletromagnética e o tempo de irradiação são escolhidos de modo a permitir reticulação eficiente sem degradação do polímero e/ou defeitos dimensionais. O processo preferido é descrito em EP 0 490 854 B1. Foto-aditivo(s) com estabilidade térmica suficiente é(são) pré-misturados com uma resina de poliolefina, extrudados em uma fibra, e irradiados em um processo contínuo usando uma fonte de energia ou várias unidades ligadas em série. Existem várias vantagens em usar um processo contínuo comparado com um processo em batelada para curar uma fibra ou folha de um tecido tricotado que são coletados em uma bobina.

[00198] A irradiação pode ser realizada pelo uso de radiação UV. Preferivelmente, a radiação UV é empregada até a intensidade de  $100 \text{ J/cm}^2$ . A fonte de irradiação pode ser qualquer gerador de luz UV operando em uma faixa de cerca de 50 watts a cerca de 25000 watts com uma saída de potência capaz de fornecer a dosagem desejada. A wattagem pode ser

ajustada a níveis apropriados que podem ser, por exemplo, 1000 watts ou 4800 watts ou 6000 watts ou mais alta ou mais baixa. Muitos outros aparatos para irradiar com UV materiais poliméricos são conhecidos na técnica. A irradiação é usualmente executada em uma dosagem entre cerca de 3 J/cm<sup>2</sup>, preferivelmente entre cerca de 5 J/cm<sup>2</sup> a cerca de 100 J/cm<sup>2</sup>. Adicionalmente, a irradiação pode ser executada convenientemente à temperatura ambiente, embora temperaturas mais altas e mais baixas, por exemplo 0°C a cerca de 60°C, também possam ser empregadas. O processo de foto-reticulação é mais rápido em temperaturas mais altas. Preferivelmente, a irradiação é executada após a conformação ou fabricação do artigo. Em uma configuração preferida, o copolímero que foi incorporado com um foto-aditivo é irradiado com radiação UV a cerca de 10 J/cm<sup>2</sup> a cerca de 50 J/cm<sup>2</sup>.

#### Agentes de sopro

[00199] Agentes de espumação adequados para uso nas gaxetas divulgadas aqui incluem agentes de sopro físicos os quais funcionam como fontes de gás passando por uma mudança de estado físico. Líquidos voláteis produzem gás passando do estado líquido para gasoso, enquanto gases comprimidos são dissolvidos sob pressão no polímero fundido. Agentes de sopro químicos produzem gás por uma reação química, seja por uma decomposição térmica ou por uma reação entre dois componentes.

[00200] Agentes de sopro físicos adequados incluem pentanos (p.ex., n-pentano, 2-metilbutano, 2,2-dimetilpropano, 1-pentano e ciclopentano), hexanos (p.ex., n-hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,3-dimetilbutano, 2,2-dimetilbutano, 1-hexeno, ciclohexano), heptanos (p.ex., n-

heptano, 2-metilhexano, 2,2-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, 3,3-dimetilpentano, 3-etilpentano, 2,2,3-trimetilbutano, 1-hepteno), benzeno, tolueno, diclorometano, triclorometano, tricloroetileno, tetraclorometano, 1,2-dicloroetano, triclorofluorometano, 1,1,2-triclorotrifluoroetano, metanol, etanol, 2-propanol, etil éter, isopropil éter, acetona, metil etil cetona, e cloreto de metileno. Agentes de sopro gasosos adequados incluem dióxido de carbono e nitrogênio.

[00201] Agentes de sopro químicos incluem bicarbonato de sódio, dinitrosopentametilenotetramina, sulfonil hidrazidas, azodicarbonamida (p.ex., Celogen® AZNP 130 produzida por Uniroyal Chemical), p-toluenosulfonil semicarbazida, 5-feniltetrazol, diisopropilhidrazodicarboxilato, 5-fenil-3,6-dihidro-1,3,4-oxadiazin-2-ona, e borohidrato de sódio.

[00202] A quantidade de agente de sopro é dependente da redução de densidade desejada. Pode-se calcular a quantidade de agente de sopro requerida conhecendo o volume de gás produzido por grama de agente de sopro a uma dada temperatura e a redução de densidade desejada (ou densidade alvo) para uma aplicação desejada. Para agentes de sopro químicos a faixa é 0,1 a 4% em peso e mais preferivelmente 0,25 a 2% em peso. Esta faixa também pode ser ajustada pela adição de agentes de ativação (algumas vezes referidos como coagentes) tais como (óxido de zinco, estearato de zinco).

[00203] Espumas úteis para produzir as gaxetas reivindicadas aqui podem ser produzidas como descrito na patente U.S. nº. 5.288.762, patente U.S. nº. 5.340.840, patente U.S. nº. 5.369.136, patente U.S. nº. 5.387.620 e patente U.S. nº. 5.407.965, as divulgações de cada uma das

quais são incorporadas aqui por referência em sua totalidade.

#### Preparação das misturas poliméricas

[00204] Os ingredientes das misturas poliméricas, isto é, o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, o pelo menos um outro componente polimérico, tal como o elastômero, a poliolefina ou o polímero polar e os aditivos opcionais, podem ser misturados ou misturados homogeneamente usando métodos conhecidos por uma pessoa de experiência na técnica, preferivelmente métodos que possam prover uma distribuição substancialmente homogênea da poliolefina e/ou dos aditivos no interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. Exemplos não limitantes de métodos de mistura adequados incluem mistura fundida, mistura com solvente, extrusão, e similares.

[00205] Em algumas configurações, os ingredientes das misturas poliméricas são misturados fundidos por um método como descrito por Guerin e outros na patente U.S. nº. 4.152.189. Primeiro, todos os solventes, se existir algum, são removidos dos ingredientes por aquecimento até uma temperatura elevada apropriada de cerca de 100°C a cerca de 200°C ou cerca de 150°C a cerca de 175 °C a uma pressão de cerca de 667 Pa (5 torr) a cerca de 1333 Pa (10 torr). A seguir, os ingredientes são pesados em um vaso nas proporções desejadas e a mistura polimérica é formada aquecendo os conteúdos do vaso para um estado fundido enquanto agitando.

[00206] Em outras configurações, os ingredientes das misturas poliméricas são processados usando mistura com solvente. Primeiro, os ingredientes da mistura polimérica desejada são dissolvidos em um solvente adequado e a mistura é então agitada ou misturada. A seguir, o solvente é removido para prover a mistura polimérica.

[00207] Em configurações adicionais, dispositivos de mistura físicos que provêem mistura dispersiva, mistura distributiva, ou uma combinação de mistura dispersiva e distributiva podem ser úteis na preparação de misturas homogêneas. Métodos tanto em bateladas quanto contínuos de mistura física podem ser usados. Exemplos não limitantes de métodos em batelada incluem aqueles métodos usando equipamentos de mistura BRABENDER® (p.ex., BRABENDER PREP CENTER® disponível de C.W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, N.H.) ou equipamento de mistura interna e moagem por cilindros BANBURY® (disponível de Farrel Company, Ansonia, Conn.). Exemplos não limitantes de métodos contínuos incluem extrusão de fuso simples, extrusão de fusos duplos, extrusão com disco, extrusão com fuso simples alternativo, e extrusão de fuso simples com barril de pinos. Em algumas configurações, os aditivos podem ser adicionados em uma extrusora através de uma tremonha de alimentação ou alimentados pela garganta durante a extrusão do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, da poliolefina ou da mistura polimérica. A agitação ou mistura de polímeros por extrusão foi descrita em C. Rauwendall, "Polymer Extrusion", Hanser Publishers, Nova York, NY, páginas 322-334 (1986), que é incorporado aqui por referência.

[00208] Quando um ou mais aditivos são requeridos nas misturas poliméricas, as quantidades desejadas dos aditivos podem ser adicionadas em uma carga ou múltiplas cargas ao interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, a poliolefina ou à mistura polimérica. Adicionalmente, a adição pode ocorrer em qualquer ordem. Em algumas configurações, os aditivos são primeiro adicionados e agitados ou misturados com o

interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina e então o interpolímero contendo aditivo é misturado com a poliolefina. Em outras configurações, os aditivos são primeiro adicionados e agitados ou misturados com a poliolefina e então a poliolefina contendo aditivo é misturada com o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. Em configurações adicionais, o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina é misturado com a poliolefina primeiro e então os aditivos são misturados com a mistura polimérica.

[00209] Alternativamente, bateladas mestras contendo altas concentrações dos aditivos podem ser usadas. Em geral, as bateladas mestras podem ser preparadas misturando seja o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, a poliolefina ou a mistura polimérica com altas concentrações de aditivos. As bateladas mestras podem ter concentrações de aditivos de cerca de 1 a cerca de 50 por cento em peso, de cerca de 1 a cerca de 40 por cento em peso, de cerca de 1 a cerca de 30 por cento em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 20 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. As bateladas mestras podem então ser adicionadas às misturas poliméricas em uma quantidade determinada a prover as concentrações desejadas de aditivos nos produtos finais. Em algumas configurações, a batelada mestra contém um agente de deslizamento, um agente antibloqueio, um plastificante, um antioxidante, um estabilizante de UV, um corante ou pigmento, uma carga, um lubrificante, um agente antiembaçamento, um auxiliar de fluxo, um agente de acoplamento, um agente de reticulação, um agente de nucleação, um tensoativo, um solvente, um retardante de chama, um agente antiestática, ou uma combinação dos mesmos. Em outra configuração, a batelada



mestra contém um agente de deslizamento, um agente antibloqueio ou uma combinação dos mesmos. Em outra configuração, a batelada mestra contém um agente de deslizamento.

#### Aplicações de misturas poliméricas

[00210] As misturas poliméricas divulgadas aqui podem ser usadas para fabricar artigos duráveis para os mercados automotivo, de construção, médico, de alimentos e bebidas, elétricos, de utensílios, de máquinas comerciais, e consumidor. Em algumas configurações, as misturas poliméricas são usadas para fabricar partes ou artigos duráveis flexíveis selecionados de brinquedos, garras, cabos de toque macio, tiras de contato amortecedoras, tapetes para piso de automóvel, rodas, fundidos, pés de móveis e utensílios, etiquetas, selos, gaxetas tais como gaxetas estáticas e dinâmicas, portas automotivas, painel de pára-choques, componentes de grade, painéis oscilantes, mangueiras, forros, materiais de escritório, selos, revestimentos, diafragmas, tubos, tampas, batentes, pontas de êmbolo, sistemas de fornecimento, utensílios de cozinha, sapatos, bexigas de sapato e solas de sapato. Em outras configurações, as misturas poliméricas podem ser usadas para fabricar partes ou artigos duráveis que requeiram uma alta resistência à tração e baixa deformação por compressão. Em configurações adicionais, as misturas poliméricas podem ser usadas para fabricar partes ou artigos duráveis que requeiram uma alta temperatura de serviço superior e baixo módulo.

#### Configurações de gaxetas

[00211] As gaxetas podem ter muitas formas diferentes, incluindo "o-rings" e selos planos (p.ex., gaxetas "como

película" tendo uma espessura proporcional ao uso pretendido).

[00212] Usos finais adequados incluem gaxetas para fechamentos de metal e plástico, bem como outras aplicações de gaxetas. Estas aplicações incluem revestimentos de tampas de bebidas, revestimentos de tampas de suco de enchimento a quente, revestimentos de tampas de polipropileno, revestimentos de tampas de aço ou alumínio, revestimentos de tampas de polietileno de alta densidade, gaxetas de vidro de janela, recipientes selados, tampas de fechamento, gaxetas para dispositivos médicos, elementos de filtros, gaxetas de escape de pressão, gaxetas de fundido quente, tampas de desenroscar fácil, gaxetas de células eletroquímicas, gaxetas de refrigerador, gaxetas de células galvânicas, gaxetas de células à prova de vazamento, folha à prova d'água, gaxetas reusáveis, materiais similares a cortiça sintética, separador de eletromembrana de célula fina, materiais de borracha magnética, gaxetas de disco para tampas de garrafas de bebida alcoólica, anéis de selo resistentes ao congelamento, gaxetas para fundidos plásticos, gaxetas de expansão e fechamentos de água, conectores de condutos resistentes à corrosão, plásticos magnéticos flexíveis, selos de gaxetas de tubos, tampa plástica à prova d'água integral e dobradiça para tomadas elétricas, artigos espumados voltados a magnéticos, anéis de jarras, gaxetas flexíveis, selos de vidro, revestimentos de selagem evidente de calcador, aplicadores de pressão, estruturas de tampa de garrafa e canudo combinadas, revestimentos de garrafas de condimento grandes, tampas metálicas para jarros de molho de maçã ou salsa, jarras de envasamento doméstico, "tampa em coroas" e similares.

[00213] As gaxetas produzidas a partir dos polímeros de etileno substancialmente lineares ou lineares homogêneos têm numerosas vantagens, especialmente quando usadas em aplicações de produtos alimentícios. Estas incluem: sabor e odor melhorados em relação a gaxetas poliméricas incumbidas tais como etileno/acetato de vinila; de baixa adesão a substratos polares (p.ex., tereftalato de polietileno, vidro) que é útil para remoção de baixo torque do fechamento/tampa; baixos extraíveis (p.ex., menos que cerca de 5,5% em peso) (também úteis para produtos alimentícios, especialmente com relação ao atendimento de regulamentação); boa adesão a substratos não polares (p.ex., polipropileno e polietileno de baixa densidade (seja polietileno de homopolímero linear ou polietileno de baixa densidade heterogêneo linear)); a boa adesão em uma tampa ou tampa em coroa pode ser descrita como aderindo suficientemente ao substrato. Uma gaxeta exibe este tipo de adesão quando ela só pode ser removida sob um modo de falha coesiva. A adesão a metal (tal como tampas em coroa de cerveja) requer um verniz que seja tanto compatível com o sistema polimérico quanto se ligue ao metal. Um tal exemplo que provê boa adesão é um poliéster modificado provido por Watson Standard (#40-207). Vernizes epóxi modificados também têm demonstrado boa adesão. Benefícios adicionais incluem propriedades de barreira adequada de gás e água; alto ponto de fusão em relação a polímeros incumbidos (p.ex., etileno/acetato de vinila); boa resistência à trinca por tensão; boa resistência química; dureza variável (útil para embalagens específicas que possam requerer mais ou menos rigidez da gaxeta, dependendo do grau de torque requerido para selar o recipiente e da pressão interna do recipiente).

[00214] Em certas configurações, os polímeros de etileno/alfa-olefina usados na presente invenção estão presentes na composição de três componentes usada na gaxeta em uma quantidade na faixa de cerca de 80% a cerca de 97,5% em peso total da composição de três componentes. Preferivelmente, os polímeros de etileno/alfa-olefina usados na presente invenção podem ser encontrados nas composições de gaxeta de três componentes na faixa de cerca de 85% a cerca de 97,5%. Mais preferivelmente, os polímeros de etileno/alfa-olefina usados na presente invenção podem ser encontrados na composição de gaxeta na faixa de cerca de 90% a cerca de 97,5%. A composição de três componentes pode ser misturada com outros materiais, tais como polímeros em blocos de estireno/butadieno/estireno ("SBS"). Preferivelmente, a composição de três componentes compreende de cerca de 50 por cento, especialmente de cerca de 80 por cento, a 100 por cento da gaxeta, em peso da gaxeta.

[00215] As gaxetas compreendendo os polímeros de etileno/alfa-olefina usados na presente invenção devem ser duras o suficiente para suportar compressão, mas ainda moles o suficiente tal que um selo adequado seja formado. Portanto, a dureza do polímero permite variar as gaxetas a serem produzidas, dependendo do uso. A dureza é medida aqui com dureza "Shore A" (como determinada usando a ASTM D-2240). Para os polímeros de etileno/alfa-olefina usados na presente invenção que compreendem as gaxetas, a dureza Shore A varia de cerca de 50 a cerca de 100, mesmo sem o uso de óleos de petróleo comumente incluídos para reduzir a dureza do polímero e gaxeta resultante.

[00216] Em algumas configurações, as gaxetas providas aqui

compreendem aditivos tais como antioxidantes (p.ex., fenólicos impedidos (p.ex., Irganox® 1010 produzido por Ciba Geigy Corp.), fosfitos (p.ex., Irgafos® 168 produzido por Ciba Geigy Corp.)), aditivos de aderência [cling] (p.ex., poliisobutileno (PIB)), aditivos de deslizamento (p.ex., erucamida), aditivos antibloqueio, pigmentos, e similares também podem ser incluídos nas composições de gaxetas, até a extensão em que eles não interfiram com as propriedades melhoradas descritas aqui.

[00217] As várias técnicas de fabricação de gaxetas incluem aquelas divulgadas na patente U.S. nº. 5.215.587 (McConnellogue e outros); patente U.S. nº. 4.085.186 (Rainer); patente U.S. nº. 4.619.848 (Knight e outros); patente U.S. nº. 5.104.710 (Knight); patente U.S. nº. 4.981.231 (Knight); patente U.S. nº. 4.717.0334 (Mumford); patente U.S. nº. 3.786.954 (Shull); patente U.S. nº. 3.779.965 (Lefforge e outros); patente U.S. nº. 3.493.453 (Ceresa e outros); patente U.S. nº. 3.183.144 (Caviglia); patente U.S. nº. 3.300.072 (Caviglia); patente U.S. nº. 4.984.703 (Burzynski); patente U.S. nº. 3.414.938 (Caviglia); patente U.S. nº. 4.939.859 (Bayer); patente U.S. nº. 5.137.164 (Bayer); e patente U.S. nº. 5.000.992 (Kelch). A divulgação de cada uma das patentes dos Estados Unidos precedentes é incorporada aqui em sua totalidade por referência. Preferivelmente, a gaxeta é produzida em um processo de etapa única extrudando uma porção dos polímeros de etileno/alfa-olefina espumando usados na presente invenção e então imediatamente moldando por compressão aquela porção em uma gaxeta, especialmente onde a gaxeta adere a um substrato tal como vernizes fenólicos, epóxi ou de poliéster.

[00218] As gaxetas reivindicadas aqui são diferentes daquelas gaxetas produzidas por folhas ou películas extrudadas por técnicas convencionais como películas sopradas, fundidas ou revestidas por extrusão, seguido por estampar ou cortar a gaxeta a partir da folha ou película uma vez que substancial resíduo é evitado e mais controle sobre as dimensões da gaxeta em um processo de 1 etapa; uma outra vantagem do processo de 1 etapa é conseguir espessuras de gaxeta mais baixas (p.ex., de cerca de 5 mils a cerca de 50 mils).

[00219] Preferivelmente, o processo de 1 etapa para formar uma gaxeta tendo uma dureza Shore A de cerca de 40 a cerca de 95 compreende as etapas de:

- (a) combinar pelo menos um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tendo as propriedades especificadas aqui, pelo menos um interpolímero de etileno/ácido carboxílico ou ionômero do mesmo, pelo menos um agente de deslizamento, com pelo menos um agente de sopro para formar uma mistura,
- (b) extrudar a mistura em um pellet,
- (c) cortar a mistura extrudada em um pellet,
- (d) posicionar a mistura extrudada em um fechamento, e
- (e) conformar por compressão a mistura posicionada no fechamento. Mais preferivelmente, para fechamentos tendo um diâmetro de 28 mm, o pellet cortado pesa de cerca de 120 mg a cerca de 300 mg.

[00220] Estruturas de película multicamada também são adequadas para produzir as gaxetas divulgadas aqui, com a ressalva que pelo menos uma camada (preferivelmente a camada mais interna que está localizada adjacente ao produto) compreenda o interpolímero de etileno homogeneamente

ramificado linear ou homogeneamente ramificado substancialmente linear. Gaxetas multicamada de espuma compreendendo os interpolímeros de etileno homogeneamente ramificados lineares ou homogeneamente ramificados substancialmente lineares também são úteis na presente invenção.

[00221] Em algumas configurações, as misturas poliméricas divulgadas aqui podem ser usadas para fabricar gaxetas com propriedades melhoradas de sabor e odor. O uso de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina oferece menos sensibilidade à temperatura, por exemplo, na faixa de abaixo de 40°F a 158°F, para propriedades físicas essenciais de revestimento de fechamento ou gaxeta. Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina mostram mudança reduzida em propriedades versus outros sistemas poliméricos, através da faixa de temperatura de abaixo de 40°F a 158°F. As propriedades essenciais do polímero são relativamente insensíveis à temperatura na faixa de temperatura operacional essencial.

[00222] As composições de gaxeta de selagem da presente invenção também podem incluir vários outros componentes que são conhecidos por aqueles experientes na técnica. Exemplos de outros materiais que podem ser incluídos na composição de gaxeta são lubrificantes e corantes. Exemplos de lubrificantes adequados incluem, mas não estão limitados a, estearatos e amidas graxas, tais como Kemmamida-E® também chamada erucamida), a qual pode ser obtida de Witco Corporation. Exemplos de corantes adequados incluem, mas não estão limitados a, azul thalo [thaloblue], que pode ser obtido de Quantum Chemical Corporation.

[00223] Para aplicação de revestimento de fechamento usado

em condições mais extremas, a adição de 30% ou menos de um elastômero de peso molecular muito alto tal como um polímero SEBS de índice de fundido menor que 0,1 aos interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina pode resultar em uma composição com propriedades físicas similares a um elastômero de peso molecular muito alto. Esta composição de mistura oferece vantagens em relação ao elastômero de peso molecular muito alto incluindo: processabilidade melhorada e custo reduzido. Os elastômeros de peso molecular muito alto por si próprios têm tal alta viscosidade que eles não podem ser processados em equipamento de produção usado para produzir revestimentos de fechamentos.

[00224] Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina oferecem combinações vantajosas, únicas, de propriedades de processabilidade e propriedades físicas que elastômeros não modificados não possuem. Em particular, elastômeros tais com SEBS devem ser de peso molecular muito alto para exibir as propriedades físicas requeridas para aplicação de revestimento de fechamento, mas nestes pesos moleculares os elastômeros são totalmente não processáveis em equipamento standard de revestimento de fechamento. Tipicamente estes polímeros devem ser modificados com extensores e outros polímeros para obter suficiente processabilidade.

[00225] As misturas de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina com polímeros de poliolefina, tais como PEBDL, SEBS, e outros mostram efeito sinérgico em deformação por compressão.

#### Fabricação de artigos

[00226] As misturas poliméricas podem ser usadas para preparar estas partes ou artigos duráveis com processos de polímero conhecidos tais como extrusão (p.ex., extrusão de



folha e extrusão de perfil), moldagem por injeção, moldagem, moldagem rotacional, e moldagem por sopro. Em geral, a extrusão é um processo pelo qual um polímero é propelido continuamente ao longo de um fuso por regiões de alta temperatura e pressão onde ele é fundido e compactado e finalmente forçado através de uma matriz. A extrusora pode ser uma extrusora de fuso simples, uma extrusora de múltiplos fusos, uma extrusora de disco ou uma extrusora de êmbolo. A matriz pode ser uma matriz de película, matriz de película soprada, matriz de folha, matriz de tubo, matriz de tubulação ou matriz de extrusão de perfil. A extrusão de polímeros foi descrita em C. Rauwendall, "Polymer Extrusion", Hanser Publishers, Nova York, NY (1986); e M.J. Stevens, "Extruder Principals and Operation" [Fundamentos da extrusão e operação], Ellsevier Applied Science Publishers, Nova York, NY (1985), ambos os quais são incorporados aqui por referência em sua totalidade.

[00227] A moldagem por injeção também é amplamente usada para fabricar uma variedade de partes plásticas para várias aplicações. Em geral, a moldagem por injeção é um processo pelo qual um polímero é fundido e injetado em alta pressão dentro de um molde, o qual é o inverso do formato desejado, para formar partes de formato e tamanho desejados. O molde pode ser produzido de metal, tal como aço e alumínio. A moldagem por injeção de polímeros foi descrita por Beaumont e outros, "Successful Injection Molding: Process, Design, and Simulation" [Moldagem por injeção com sucesso: processo, design e simulação], Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (2002), que é incorporado aqui por referência em sua totalidade.

[00228] A moldagem é geralmente um processo pelo qual um polímero é fundido e levado para dentro de um molde, o qual é o inverso do formato desejado, para formar partes do formato e tamanho desejados. A moldagem pode ser sem pressão ou assistida por pressão. A moldagem de polímeros é descrita em Hans-Georg Elias "An Introduction to Plastics" [Uma introdução aos plásticos], Wiley-VCH, Weinhei, Alemanha, págs. 161-165 (2003), o qual é incorporado aqui por referência.

[00229] A moldagem rotacional é um processo geralmente usado para produzir produtos plásticos ocos. Usando operações pós-moldagem adicionais, componentes complexos podem ser produzidos tão efetivamente com em outras técnicas de moldagem e extrusão. A moldagem rotacional difere de outros métodos de processamento em que os estágios de aquecimento, fusão, conformação, e resfriamento todos ocorrem após o polímero ser colocado no molde, portanto nenhuma pressão externa é aplicada durante a conformação. A moldagem rotacional de polímeros foi descrita em Glenn Beall, "Rotational Molding: Design, Materials & Processing" [Moldagem rotacional: design, materiais e processamento], Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (1998), que é incorporado aqui por referência em sua totalidade.

[00230] A moldagem por sopro pode ser usada para produzir recipientes plásticos ocos. O processo inclui colocar um polímero amolecido no centro de um molde, inflar o polímero contra as paredes do molde com um pino de sopro, e solidificar o produto por resfriamento. Existem três tipos gerais de moldagem por sopro: moldagem por sopro de extrusão, moldagem por sopro de injeção, e moldagem por sopro de

esticamento. A moldagem por sopro de injeção pode ser usada para processar polímeros que não podem ser extrudados. A moldagem por sopro de esticamento pode ser usada para polímeros cristalinos e cristalizáveis difíceis para soprar tais como polipropileno. A moldagem por sopro de polímeros foi descrita em Norman C. Lee, "Understanding Blow Molding" [Entendendo a moldagem por sopro], Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (2000), que é incorporado aqui por referência em sua totalidade.

[00231] Os exemplos seguintes são apresentados para exemplificar configurações da invenção. Todos os valores numéricos são aproximados. Quando faixas numéricas são dadas, deve ser entendido que configurações fora das faixas declaradas podem ainda cair dentro do escopo da invenção. Detalhes específicos descritos em cada exemplo não devem ser interpretados com características necessárias da invenção.

#### EXEMPLOS

##### Métodos de Teste

[00232] Nos exemplos a seguir, são empregadas as técnicas analíticas seguintes:

##### Método GPG para as Amostras 1-4 e A-C

[00233] Um robô automatizado para manuseio de líquido equipado com uma agulha aquecida ajustada em 160°C é utilizado para adicionar 1,2,4-triclorobenzeno suficiente estabilizado com 300 ppm de Ionol para cada amostra de polímero secado para dar uma concentração final de 30 mg/ml. Uma pequena haste de agitação em vidro é colocada em cada tubo e as amostras aquecidas até 160°C durante 2 horas num agitador orbital aquecido girando a 250 rpm. A solução polimérica concentrada é então diluída em 1mg/ml utilizando o

robô automatizado para manuseio de líquido e a agulha aquecida ajustada em 160°C.

[00234] Um sistema Symyx Rapid GPC é usado para determinar os dados de peso molecular para cada amostra. Uma bomba Gilson 350 ajustada a uma taxa de escoamento de 2,0 ml/min é usada para bombear 1,2-diclorobenzeno purgado com hélio estabilizado com 300 ppm de Ionol como fase móvel através de três colunas Plgel de 10 micrômetros ( $\mu\text{m}$ ) Mista B 300mm x 7,5 mm colocadas em série e aquecidas até 160°C. Um detector Polymer Labs ELS 1000 é utilizado com o Evaporador ajustado em 250°C, o Nebulizado é ajustado em 165°C e a taxa de fluxo de nitrogênio ajustada em 1,8 SLM a uma pressão de 60-80 psi (400-600 kPa)  $\text{N}_2$ . As amostras de polímero são aquecidas até 160°C e cada amostra injetada num laço de 250  $\mu\text{l}$  utilizando o robô de manueio de líquido e uma agulha aquecida. São utilizadas análise em série das amostras de polímero utilizando dois laços ligados e injeções de sobreposição. Os dados de amostra são coletados e analisados utilizando-se Software Symyx Epoch<sup>TM</sup>. Os picos são manualmente integrados e as informações sobre peso molecular reportadas não corrigidas contra uma curva de calibração padrão de poliestireno.

#### Método CRYSTAF Padrão

[00235] As distribuições de ramificação são determinadas através de fracionamento por análise de cristalização (CRYSTAF) utilizando uma unidade CRYSTAF 200 da PolymerChar, Valencia, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66mg/mL) durante 1 hora e estabilizadas a 95°C durante 45 minutos. As temperaturas de amostragem variam de 95 a 30°C a uma taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Um detector infravermelho é utilizado 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.

[00236] A temperatura de pico CRYSTAF e a área identificada pelo módulo de análise de pico incluída no software CRYSTAF (Versão 2001.b, PolymerChar, Valencia, Espanha). A rotina de identificação de pico CRYSTAF identifica uma temperatura de pico como um máximo na curva  $dW/dT$  e a área entre as maiores inflexões positivas em qualquer lado do pico identificado na curva de derivação. Para calcular a curva CRYSTAF, os parâmetros de processamento preferidos estão com um limite de temperatura de 70°C e com parâmetros de suavização acima do limite de temperatura de 0,1, e abaixo do limite de temperatura de 0,3.

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

[00237] Os resultados da Calorimetria Diferencial Exploratória são determinados utilizando um equipamento Q1000 DSC modelo TAI equipado com um acessório de resfriamento RCS e um amostrador automático. É utilizado um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 ml/min. A amostra é prensada numa película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e então resfriada a ar até temperatura ambiente (25°C). 3-10 mg de material é então cortado num disco de 6mm de diâmetro, pesado com precisão, colocado num recipiente de alumínio leve (ca 50 mg) e então fechado. O comportamento térmico da amostra é investigado com o perfil de temperatura seguinte. A amostra é rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotérmica durante 3 minutos para remover qualquer histórico térmico anterior. A

amostra é então resfriada até  $-40^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de resfriamento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e mantida a  $-40^{\circ}\text{C}$  durante 3 minutos. A amostra é então aquecida até  $150^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . As curvas de resfriamento e de segundo aquecimento são registradas.

[00238] O pico de fusão DSC é medido como o máximo na taxa de fluxo de aquecimento (W/g) com respeito à linha de referência linear traçada entre  $-30^{\circ}\text{C}$  e o final da fusão. O calor de fusão é medido como a área sob a curva de fusão entre  $-30^{\circ}\text{C}$  e o final da fusão utilizando uma linha de referência linear.

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

[00239] O sistema cromatográfico de permeação de gel consiste de um instrumento Modelo PL-210 da Polymer Laboratories ou de um instrumento Modelo PL-220 da Polymer Laboratories. A coluna e os compartimentos de carrossel são operados a  $140^{\circ}\text{C}$ . São usadas três colunas Mixed-B de 10 microns da Polymer Laboratories. O solvente é o 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras são preparadas a uma concentração de 0,1 gramas de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). As amostras são preparadas agitando-se levemente durante 2 horas a  $160^{\circ}\text{C}$ . O volume de injeção utilizado é de 100 microlitros e a taxa de escoamento é de 1,0 ml/minuto.

[00240] A calibração do conjunto de coluna GPC é realizada com 21 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, dispostos em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma década de separação entre os pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer

Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados a 0,025 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 e 0,05 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com leve agitação durante 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são executadas primeiro e na ordem de peso molecular decrescente mais alto para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno utilizando a seguinte equação (conforme descrita em Williams e Ward, J.Polym.Sci.,Polym.Let. 6, 621 (1968)):

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

[00241] Os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno são realizados utilizando o software Viscotek TriSEC versão 3.0.

#### Deformação Permanente à Compressão

[00242] A deformação permanente à compressão é medida de acordo com ASTM D 395. A amostra é preparada empilhando-se discos redondos com 25,4 mm de diâmetro na espessura de 3,2mm, 2,0mm, e 0,25 mm até que se atinja uma espessura total de 12,7 mm. Os discos são cortados de placas moldadas por compressão de 12,7cm x 12,7 cm com uma prensa quente sob as seguintes condições: pressão zero durante 3 minutos a 190°C, seguido de 86 MPa durante 2 minutos a 190°C, seguido de resfriamento dentro da prensa com água corrente fria a 86 MPa.

#### Densidade

[00243] As amostras para medição de densidade são preparadas de acordo com ASTM D 1928. As medições são

efetuadas no prazo de uma hora de prensagem da amostra utilizando o Método B ASTM D792.

#### Módulo de Flexão/Secante/Módulo de Armazenamento

[00244] As amostras são moldadas por compressão utilizando ASTM D1928. Os módulos de flexão e secante 2% são medidos de acordo com ASTM D-790. O módulo de armazenamento é medido de acordo com ASTM D-5026-01 ou técnica equivalente.

#### Propriedades Ópticas

[00245] As películas com 0,4mm de espessura são moldadas por compressão utilizando uma prensa quente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de politetrafluoroetileno, aquecidas até 190°C a 55 psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido de 1,3 MPa durante 3 minutos, e então 2,6 MPa durante 3 minutos. A película é então resfriada na prensa com água corrente fria a 1,3 MPa durante 1 minuto. As películas moldadas por compressão são usadas para medições ópticas, comportamento de tração, recuperação e relaxamento de tensão.

[00246] A transparência é medida utilizando um BYK Gardner Haze-gard conforme especificado em ASTM D 1746.

[00247] O brilho a 45° é medido utilizando um Medidor de Brilho Microgloss 45° da BYK Garner conforme especificado em ASTM D-2457.

[00248] A opacidade interna é medida utilizando um BYK Gardner Haze-gard baseado no Procedimento A de ASTM D 1003. Óleo mineral é aplicado à superfície da película para remover riscos superficiais.

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

[00249] O comportamento tensão-deformação em tensão uniaxial é medido utilizando amostras de microtração segundo



ASTM D 1708. As amostras são distendidas com um Instron a  $500\% \text{ min}^{-1}$  a  $21^{\circ}\text{C}$ . A resistência à tração e alongamento na ruptura são reportados de uma média de 5 amostras.

[00250] A histerese a 100% e 300% é determinada a partir de carga cíclica até 100% e 300% de deformações utilizando amostras de microtração ASTM D 1708 com um instrumento Instron<sup>TM</sup>. A amostra é carregada e descarregada a  $267 \text{ min}^{-1}$  durante 3 ciclos a  $21^{\circ}\text{C}$ . Os experimentos cíclicos a 300% e  $80^{\circ}\text{C}$  são conduzidos utilizando uma câmara ambiental. No experimento a  $80^{\circ}\text{C}$ , a amostra é deixada equilibrar durante 45 minutos à temperatura de teste antes do teste. No experimento cíclico com 300% de deformação e a  $21^{\circ}\text{C}$ , a tensão de retração a uma deformação de 150% do primeiro ciclo de descarga é registrada. A recuperação percentual para todos os experimentos é calculada a partir do primeiro ciclo de descarga utilizando a deformação na qual a carga retornou à linha de referência. A recuperação percentual é definida como:

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

[00251] onde  $\epsilon_f$  é a deformação considerada para a carga cíclica e  $\epsilon_s$  é a deformação na qual a carga retorna à linha de referência durante o primeiro ciclo de descarga.

[00252] O relaxamento de tensão é medido a uma deformação de 50 por cento e  $37^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas utilizando um instrumento INSTRON<sup>TM</sup> equipado com uma câmara ambiental. A geometria de calibração foi de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Após equilibrar a  $37^{\circ}\text{C}$  durante 45 minutos na câmara ambiental, a amostra foi distendida até 50% de deformação a  $333\% \text{ min}^{-1}$ . A tensão foi registrada como função de tempo durante 12 horas.

O relaxamento de tensão percentual após 12 horas foi calculado utilizando a fórmula:

$$\% \text{ Relaxamento de Tensão} = \frac{L_o - L_{12}}{L_o} \times 100$$

onde  $L_o$  é a carga a uma deformação de 50% a 0 hora e  $L_{12}$  é a carga a uma deformação de 50% após 12 horas.

[00253] Os experimentos de ruptura com entalhe por tração são conduzidos nas amostras que possuem uma densidade de 0,88 g/cc ou menos utilizando um instrumento INSTRON™. A geometria consiste de uma seção de aferição de 76mm x 13mm x 0,4mm com um corte por entalhe de 2 mm na amostra na metade de seu comprimento. A amostra é distendida a 508mm min<sup>-1</sup> a 21°C até que se quebre. A energia de ruptura é calculada como a área sob a curva de tensão-alongamento até deformação na carga máxima. É reportada uma média de pelo menos 3 amostras.

#### TMA

[00254] A Análise Mecânica Térmica (Temperatura de Penetração) é conduzida em discos moldados por compressão com 30mm de diâmetro x 3,3mm de espessura, formados a 180°C e sob pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados rapidamente a ar. O instrumento utilizado é o TMA 7 da Perkin Elmer. No teste, uma sonda com ponta de 1,5mm de raio (P/N N519-0416) é aplicada à superfície do disco de amostra com força de 1N. A temperatura é elevada em 5°C/ min a partir de 25°C. A distância de penetração da sonda é medida como função de temperatura. O experimento termina quando a sonda tiver penetrado 1mm para dentro da amostra.

#### DMA

[00255] A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) é medida em discos moldados por compressão formados numa prensa quente a

180°C a uma pressão de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados a água na prensa a 90°C/min. O teste é conduzido utilizando um reômetro de tensão controlada (TA Instruments) equipado com fixações em cantiléver duplo para teste de torsão.

[00256] Uma placa de 1,5mm é prensada e cortada numa barra de dimensões 32x12mm. A amostra é fixada em ambas as extremidades entre fixações separadas em 10mm (separação de pega  $\Delta L$ ) e submetida a sucessivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). Em cada temperatura, o módulo de torsão  $G'$  é medido numa frequência angular de 10 rad/s, a amplitude de deformação sendo mantida entre 0,1 por cento e 4 por cento para garantir que o torque seja suficiente e que a medição permaneça no regime linear.

[00257] Uma força estática inicial de 10g é mantida (modo de auto-tensão) para evitar afrouxamento na amostra quando a expansão térmica ocorrer. Como consequência, a separação de pega  $\Delta L$  aumenta com a temperatura, especialmente acima do ponto de fusão ou de amolecimento da amostra de polímero. O teste pára na temperatura máxima ou quando o espaço entre as fixações atinge 65 mm.

#### Índice de Fusão

[00258] O índice de fusão, ou  $I_2$ , é medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/2,16 kg. O índice de fusão, ou  $I_{10}$ , é também medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/10 kg.

#### ATREF

[00259] A análise de Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura Analítico (ATREF) é conduzida de acordo com o método descrito em USP 4.798.081 e Wilde, L.; Ryle, T.R.;

Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*, J.Polym.Sci., 20, 441-455 (1982), que são aqui incorporados por referência em sua totalidade. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e deixada cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (esfera de aço inoxidável) reduzindo-se lentamente a temperatura para 20°C a uma taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é equipada com um detector infravermelho. Uma curva de cromatograma ATREF é então gerada eluindo-se a amostra cristalizada de polímero da coluna aumentando-se lentamente a temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120°C a uma taxa de 1,5°C/min.

#### Análise $^{13}\text{C}$ NMR

[00260] As amostras são preparadas adicionando-se aproximadamente 3g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano- $\text{d}^2$ /ortodiclorobenzeno a uma amostra de 0,4 g num tubo NMR 10mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo-se o tubo e seu conteúdo até 150°C. Os dados são coletados utilizando um espectrômetro JEOL ECLIPSE<sup>TM</sup> 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity PLUS<sup>TM</sup> 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância  $^{13}\text{C}$  de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos utilizando 4000 transientes por arquivo de dados com um retardo de repetição de pulso de 6 segundos. Para obter sinal-ruído mínimo para análise quantitativa, os arquivos de dados múltiplos são adicionados. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de pontos de dados de 32K. As amostras são analisadas a 130°C numa sonda de banda larga de 10mm. A incorporação de comonômero é determinada utilizando um método tríade Randall

(Randall, J.C.; JMS-Rev.Macromol.Chem.Phys., C29, 201-317 (1989) aqui incorporado por referência em sua totalidade.

#### Fracionamento de Polímero através de TREF

[00261] O fracionamento TREF em larga escala é conduzido dissolvendo-se 15-20g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) agitando-se por 4 horas a 160°C. A solução de polímero é forçada com 15 psig (100 kPa) de nitrogênio numa coluna de aço de 3 polegadas por 4 pés (7,6cm x 12 cm) carregada com uma mistura 60:40 (v:v) de glóbulos de vidro esféricos de qualidade técnica de malha 30-40 (600-425 µm) (da Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801) e uma esfera de fio cortado em aço inoxidável com 0,028"diâmetro (0,7mm) (da Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY 14120). A coluna foi imersa numa camisa de óleo termicamente controlada, ajustada inicialmente em 160°C. A coluna é primeiramente resfriada balisticamente em até 125°C, e então lentamente resfriada para 20°C a 0,04°C por minuto e mantida durante 1 hora. TCB fresco é introduzido a cerca de 65 ml/min enquanto a temperatura é aumentada em 0,167°C por minuto.

[00262] Porções de eluente de aproximadamente 2000 ml da coluna TREF preparatória são coletadas num coletor de fração aquecida com 16 estações. O polímero é concentrado em cada fração utilizando um evaporador rotativo até que permaneça cerca de 50 a 100 ml da solução de polímero. As soluções concentradas são deixadas repousar da noite para o dia antes da adição de metanol excedente, filtração e enxágüe (aprox.300-500 ml de metanol incluindo o enxágüe final). A etapa de filtração é realizada numa estação de filtração de 3 posições assistida por vácuo utilizando papel de filtro

revestido com 5,0 µm de politetrafluoroetileno (da Osmonics Inc., Cat.# Z50WP04750). As frações filtradas são secadas da noite para o dia num forno a vácuo a 60°C e pesadas numa balança analítica antes de teste adicional.

#### Resistência de Fundido

[00263] A Resistência de Fundido (MS) é medida utilizando-se um reômetro capilar ajustado a uma matriz 20:1 com diâmetro de 2,1mm 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 1 polegada/minuto (2,54 cm/minuto). A temperatura padrão de teste é de 190°C. A amostra é puxada uniaxialmente para um conjunto de espaços de aceleração localizados 100mm abaixo da matriz com uma aceleração de 2,4mm/seg<sup>2</sup>. A força de tração necessária é registrada como função da velocidade de compensação dos cilindros de compressão. A força de tração máxima obtida durante o teste é definida como a resistência de fundido. No caso de fundido de polímero exibindo ressonância de tração, a força de tração antes do início da ressonância de tração foi considerada como resistência de fundido. A resistência de fundido é registrada em centiNewtons ("cN").

#### Catalisadores

[00264] O termo "da noite para o dia" 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 C<sub>6-9</sub> disponível no comércio sob a marca ISOPAR E® da Exxon Mobil Chemical Company. Caso o nome de um composto na presente invenção não

esteja de acordo com sua representação estrutural, a representação estrutural terá prioridade. A síntese de todos os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos de triagem foram conduzidas numa atmosfera de nitrogênio seco utilizando técnicas de caixa seca. Todos os solventes utilizados foram de grau HPLC e secados antes do uso.

[00265] MMAO refere-se a metilalumoxano modificado, um metilalumoxano modificado com triisobutilalumínio comercializado pela Akzo Nobel Corporation.

A preparação do Catalisador (B1) é conduzida como segue.

[00266] a). Preparação de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)metilimina 3,5-Di-t-butilsalicilaldeído (3,00g) é adicionado a 10ml de isopropilamina. A solução torna-se amarelo-clara rapidamente. Após agitação à temperatura ambiente por 3 horas, voláteis são removidos sob vácuo para dar um sólido cristalino amarelo-claro (97 por cento de rendimento).

[00267] b). Preparação de dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)zircônio

[00268] Uma solução de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605mg, 2,2 mmol) em 5 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de  $Zr(CH_2Ph)_4$  (500 mg, 1,1 mmol) em 50 ml de tolueno. A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 30 minutos. O solvente é removido sob pressão reduzida para dar o produto desejado na forma de um sólido marrom-avermelhado.

A preparação do catalisador (B2) é conduzida como segue.

[00269] a). Preparação de (1-(20metilciclohexil)etil)(2-

oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina 2-metilciclohexilamina (8,44 ml, 64,0 mmol) é dissolvida em metanol (90 ml) e di-t-butilsalicaldeído (10,00g, 42,67 mmol) é adicionado. A mistura de reação é agitada 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. <sup>1</sup>HNMR é compatível com o produto desejado como uma mistura de isômeros.

[00270] b) Preparação de dibenzil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zircônio

[00271] Uma solução de bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63g, 23,2 mmol) em 200 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de Zr(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> (5,28g, 11,6 mmol) em 600 ml de tolueno. A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 1 hora a 25°C. A solução é diluída com 680 ml de tolueno para dar uma solução com uma concentração de 0,00783M.

[00272] Cocatalisador 1. Uma mistura de sais de tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquil C<sub>14-18</sub>)amônio (adiante designado borato de armênio), preparada através de reação de uma trialquilamina de cadeia longa (ARMEEN<sup>TM</sup>M2HT, da Akzo Nobel, Inc.), HCl e Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], substancialmente conforme descrito em USP 5.919.9883, Ex. 2.

[00273] Cocatalisador 2 - Sal de bis(tris(pentafluorofenil)-alumano)-2-undecilimidazolida de C<sub>14-18</sub> alquildimetilamônio misto, preparado de acordo com USP 6.395.671, Ex. 16.



[00274] 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), di(piridina-2-metóxido)de n-octilalumínio (SA9), bis(n-octadecil)i-butilalumínio (SA10), i-butilalumínio bis(di(n-pentil)amida) (SA11), bis(2,6-di-t-butilfenóxido)de n-octilalumínio (SA12), n-octilalumínio di(etil(1-naftil)amida) (SA13), bis(t-butildimetilsilóxido)de etilalumínio (SA14), etilalumínio di(bis(trimetilsilil)amida) (SA15), etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA16), n-octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azaciclohetanoamida) (SA17), bis(dimetil(t-butil)silóxido de n-octilalumínio (SA18), (2,6-difenilfenóxido) de etilzinco (SA19) e (t-butóxido) de etilzinco (SA20).

#### Exemplos 1-4, Comparativo A-C

#### Condições Gerais de Polimerização Paralela de Alta Produtividade

[00275] As polimerizações são conduzidas utilizando um reator de polimerização paralela de alta produtividade (PPR) da Symyx Technologies, Inc. e operado substancialmente de acordo com USP's 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658 e 6.316.663. As copolimerização de etileno são conduzidas a 130°C e 200 psi (1,4 MPa) com etileno sob demanda utilizando 1,2 equivalentes de cocatalisador 1 com base no catalisador total utilizado (1,1 equivalentes quando MMAO está presente). Uma série de polimerizações são conduzidas num reator de pressão paralelo (PPR) contendo 48 células individuais de

reator numa série de 6x8 que são equipados com um tubo de vidro pré-pesado. O volume de trabalho em cada célula de reator é de 6000 µl. Cada célula tem pressão e temperatura controlados com agitação provida por palhetas de agitação individuais. O gás de monômero e gás de resfriamento rápido são injetados diretamente na unidade PPR e controlados por válvulas automáticas. Os reagentes líquidos são roboticamente adicionados em cada célula de reator através de seringas e o solvente do reservatório é alcano misto. A ordem de adição é solvente de alcanos mistos (4ml), etileno, comonômero de 1-octeno (1ml), cocatalisador 1 ou mistura de cocatalisador 1/MMAO, agente de translado e catalisador ou mistura de catalisador. Quando uma mistura de cocatalisador 1 e MMAO ou uma mistura de dois catalisadores é utilizada, os reagentes são premisturados num frasco pequeno imediatamente antes da adição ao reator. Quando um reagente é omitido num experimento, a ordem de adição acima é mantida. As polimerizações são conduzidas por aproximadamente 1-2 minutos, até que os consumos predeterminados de etileno sejam alcançados. Após resfriamento rápido com CO, os reatores são resfriados e os tubos de vidro descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade de centrífuga/secagem a vácuo e secados durante 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e a diferença entre esse peso o peso vazio dá o rendimento líquido do polímero. Os resultados estão contidos na Tabela 2. Na Tabela 2 e em outra parte do pedido, os compostos comparativos são indicados com um asterisco (\*).

[00276] Os Exemplos 1-4 demonstram a síntese de copolímero lineares em bloco através da presente invenção conforme evidenciado pela formação de um copolímero de MWD muito

estreito, essencialmente monomodal quando DEZ está presente e de um produto de distribuição de peso molecular amplo, bimodal (uma mistura de polímeros produzidos separadamente) na ausência de DEZ. Devido ao fato de o Catalisador (A1) ser conhecido por incorporar mais octeno do que o Catalisador (B1), os blocos e segmentos diferentes dos copolímeros resultantes da invenção são distinguíveis com base na ramificação ou densidade.

Tabela 1

Ex.	Cat. (A1) ( $\mu\text{mol}$ )	Cat. (B1) ( $\mu\text{mol}$ )	Cocat ( $\mu\text{mol}$ )	MMAO ( $\mu\text{mol}$ )	Agente de translado ( $\mu\text{mol}$ )	Rendimento (g)	<u>Mn</u>	<u>Mw/Mn</u>	<u>hexilas</u> <sup>1</sup>
A*	0.06	–	0.066	0.3	–	0.1363	300502	3.32	–
B*	–	0.1	0.110	0.5	–	0.1581	36957	1.22	2.5
C*	0.06	0.1	0.176	0.8	–	0.2038	45526	5.30 <sup>2</sup>	5.5
1	0.06	0.1	0.192	–	DEZ (8.0)	0.1974	28715	1.19	4.8
2	0.06	0.1	0.192	–	DEZ (80.0)	0.1468	2161	1.12	14.4
3	0.06	0.1	0.192	–	TEA (8.0)	0.208	22675	1.71	4.6
4	0.06	0.1	0.192	–	TEA (80.0)	0.1879	3338	1.54	9.4

[00277] <sup>1</sup> teor de cadeia C<sub>6</sub> ou maior por 1000 carbonos

[00278] <sup>2</sup> distribuição de peso molecular bimodal

[00279] Pode-se observar que os polímeros produzidos de acordo com a invenção possuem uma polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) relativamente estreita e teor de copolímero em bloco maior (trímero, tetrâmero, ou maior) do que os polímeros preparados na ausência de agente de translado.

[00280] Dados mais caracterizantes para os polímeros da Tabela 1 são determinados por referência às Figuras. Mais especificamente, os resultados DSC e ATREF mostram o seguinte:

[00281] A curva DSC para o polímero do Exemplo 1 mostra um ponto de fusão de 115,7°C ( $T_m$ ) com um calor de fusão de 158,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 34,5°C com uma área de pico de 52,9 por cento. A diferença entre DSC  $T_m$  e  $T_{Crystaf}$  é de 81,2°C.

[00282] A curva DSC para o polímero do Exemplo 2 mostra um pico com um ponto de fusão de 109,7°C ( $T_m$ ) com um calor de fusão de 214,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 46,2°C com uma área de pico de 57,0 por cento. A diferença entre DSC  $T_m$  e  $T_{Crystaf}$  é de 63,5°C.

[00283] A curva DSC para o polímero do Exemplo 3 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,7°C ( $T_m$ ) com um calor de fusão de 160,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 66,1°C com uma área de pico de 71,8 por cento. A diferença entre DSC  $T_m$  e  $T_{Crystaf}$  é de 54,6°C.

[00284] A curva DSC para o polímero do Exemplo 4 mostra um pico com um ponto de fusão de 104,5°C ( $T_m$ ) com um calor de fusão de 170,7 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 30°C com uma área de pico de 18,2 por cento. A diferença entre DSC  $T_m$  e  $T_{Crystaf}$  é de 74,5°C.

[00285] A curva DSC para o Exemplo Comparativo A\* mostra um

ponto de fusão de 90,0°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 86,7 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 48,5°C com uma área de pico de 29,4 por cento. A diferença entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 41,8°C.

[00286] A curva DSC para o Exemplo Comparativo B\* mostra um ponto de fusão de 129,8°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 237,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 82,4°C com uma área de pico de 83,7 por cento. Ambos valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é alta. A diferença entre o DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 47,4°C.

[00287] A curva DSC para o Exemplo Comparativo C\* mostra um ponto de fusão de 125,3°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 143,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 81,8°C com uma área de pico de 34,7 por cento, bem como um pico cristalino mais baixo a 52,4°C. A separação entre os dois picos é compatível com a presença de um polímero de alta cristalinidade e de baixa cristalinidade. A diferença entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 43,5°C.

[00288] Exemplos 5-19 - Exemplos Comparativos D\*-F\*, Polimerização em Solução Contínua, Catalisador Al/B2+DEZ

[00289] As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificado (ISOPAR<sup>TM</sup> da Exxon Mobil Chemical Company), etileno a 2,70 libras/hora (1,22 kg/hora), 1-octeno, e hidrogênio (se utilizado) são supridos para um reator de 3,8L equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a

pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de jato para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador 1 e para o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de válvulas de controle ou através de ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (quando utilizado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para liberar hidrogênio para o reator quando necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada mediante o uso de um trocador de calor antes de ingresso no reator. A corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componente de catalisador são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa e são combinadas com o solvente de lavagem de catalisador e introduzidas pelo fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 500 psig (3,45 MPa) com agitação vigorosa. O produto é removido pelas linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são rastreadas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida mediante adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando-se a mistura por um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida mediante passagem por um trocador de calor antes da desvolatização. O produto polimérico é recuperado através de extrusão utilizando-se uma extrusora desvolatizante e peletizador refrigerado a água. Detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 2. As propriedades selecionadas de polímero constam da Tabela 3.

Tabela 2

Detalhes de Processo para Preparação de polímeros representativos

Ex.	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> kg/hr	Solv. kg/hr	H <sub>2</sub> Sccm <sup>1</sup>	T °C	Cat Al <sup>2</sup> ppm	Fluxo por catAl kg/hr	Cat B <sup>3</sup> ppm	Fluxo B2 kg/hr	Conc.DEZ %	Fluxo DEZ kg/hr	Conc.cocat ppm	Fluxo Cocat kg/hr	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]/ [DEZ] <sup>4</sup>	Taxa de polímero <sup>5</sup> kg/hr	Conv % <sup>6</sup>	Sólidos %	Efic. <sup>7</sup>
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	—	—	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	—	—	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	—	—	"	0.11	—	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	—	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

- Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

[00290] <sup>1</sup> padrão cm3/min[00291] <sup>2</sup> [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil) (6-piridin-2-



diil)metano)]háfnio dimetila

[00292] <sup>3</sup> bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di (t-butil) fenil) imino) zircônio dibenzila

[00293] <sup>4</sup> razão molar no reator

[00294] <sup>5</sup> taxa de produção de polímero

[00295] <sup>6</sup> porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

[00296] <sup>7</sup> eficiência, kg polímero/g M onde  $g\ M = g\ Hf + g\ Zr$

Tabela 3

## Propriedades de Polímeros Representativos

Ex.	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	I <sub>2</sub>	I <sub>10</sub>	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Calor de fusão (J/g)	T <sub>m</sub> - (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>crystaf</sub> (°C)	T <sub>m</sub> - T <sub>crystaf</sub> (°C)	Área de pico CRYSTAF (percentual)
D*	0.8627	1.5	10.0	6.5	110,00	55,800	2.0	32	37	45	30	7	99
E*	0.9378	7.0	39.0	5.6	65,000	33,300	2.0	183	124	113	79	45	95
F*	0.8895	0.9	12.5	13.4	137,300	9,980	13.8	90	125	111	78	47	20
5	0.8786	1.5	9.8	6.7	104,600	53,200	2.0	55	120	101	48	72	60
6	0.8785	1.1	7.5	6.5	109600	53300	2.1	55	115	94	44	71	63
7	0.8825	1.0	7.2	7.1	118,500	53,100	2.2	69	121	103	49	72	29
8	0.8828	0.9	6.8	7.7	129,000	40,100	3.2	68	124	106	80	43	13
9	0.8836	1.1	9.7	9.1	129600	28700	4.5	74	125	109	81	44	16
10	0.8784	1.2	7.5	6.5	113,100	58,200	1.9	54	116	92	41	75	52
11	0.8818	9.1	59.2	6.5	66,200	36,500	1.8	63	114	93	40	74	25
12	0.8700	2.1	13.2	6.4	101,500	55,100	1.8	40	113	80	30	83	91
13	0.8718	0.7	4.4	6.5	132,100	63,600	2.1	42	114	80	30	81	8
14	0.9116	2.6	15.6	6.0	81,900	43,600	1.9	123	121	106	73	48	92
15	0.8719	6.0	41.6	6.9	79,900	40,100	2.0	33	114	91	32	82	10
16	0.8758	0.5	3.4	7.1	148,500	74,900	2.0	43	117	96	48	69	65
17	0.8757	1.7	11.3	6.8	107,500	54,000	2.0	43	116	96	43	73	57
18	0.9192	4.1	24.9	6.1	72,000	37,900	1.9	136	120	106	70	50	94
19	0.9344	3.4	20.3	6.0	76,800	39,400	1.9	169	125	112	80	45	88

\*Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

[00297] Os polímeros resultantes são testados por DSC e ATREF como nos exemplos anteriores. Os resultados são os seguintes:

[00298] A curva DSC para o polímero do Exemplo 5 mostra um pico com um ponto de fusão de 119,6°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 60,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 47,6°C com uma área de pico de 59,5 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 72,0°C.

[00299] A curva DSC para o polímero do Exemplo 6 mostra um pico com um ponto de fusão de 115,2°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 60,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 44,2°C com uma área de pico de 62,7 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 71,0°C.

[00300] A curva DSC para o polímero do Exemplo 7 mostra um pico com um ponto de fusão de 121,3°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 69,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 49,2°C com uma área de pico de 29,4 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 72,1°C.

[00301] A curva DSC para o polímero do Exemplo 8 mostra um pico com um ponto de fusão de 123,5°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 67,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 80,1°C com uma área de pico de 12,7 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 43,4°C.

[00302] A curva DSC para o polímero do Exemplo 9 mostra um pico com um ponto de fusão de 124,6°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 73,5 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 80,8°C com uma área de pico de 16,0 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 43,8°C.

[00303] A curva DSC para o polímero do Exemplo 10 mostra um pico com um ponto de fusão de 115,6°C (T<sub>m</sub>) com um calor de

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

[00304] A curva DSC para o polímero do Exemplo 11 mostra um pico com um ponto de fusão de 113,6°C (Tm) com um calor de fusão de 70,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 39,6°C com uma área de pico de 25,2 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 74,1°C.

[00305] A curva DSC para o polímero do Exemplo 12 mostra um pico com um ponto de fusão de 113,2°C (Tm) com um calor de fusão de 48,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente não mostra nenhum pico igual ou superior a 30°C (TCrystaf para fins de cálculo adicional é portanto ajustado em 30°C). O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 83,2°C.

[00306] A curva DSC para o polímero do Exemplo 13 mostra um pico com um ponto de fusão de 114,4°C (Tm) com um calor de fusão de 49,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 33,8°C com uma área de pico de 7,7 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 84,4°C.

[00307] A curva DSC para o polímero do Exemplo 14 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,8°C (Tm) com um calor de fusão de 127,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 72,9°C com uma área de pico de 92,2 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 47,9°C.

[00308] A curva DSC para o polímero do Exemplo 15 mostra um pico com um ponto de fusão de 114,3°C (Tm) com um calor de fusão de 36,2 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 32,3°C com uma área de pico de 9,8 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 82,0°C.

[00309] A curva DSC para o polímero do Exemplo 16 mostra um

pico com um ponto de fusão de 116,6°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 44,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 48,0°C com uma área de pico de 65,0 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 68,6°C.

[00310] A curva DSC para o polímero do Exemplo 17 mostra um pico com um ponto de fusão de 116,0°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 47,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 43,1°C com uma área de pico de 56,8 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 72,9°C.

[00311] A curva DSC para o polímero do Exemplo 18 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,5°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 141,8 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 70,0°C com uma área de pico de 94,0 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 50,5°C.

[00312] A curva DSC para o polímero do Exemplo 19 mostra um pico com um ponto de fusão de 124,8°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 174,8 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 79,9°C com uma área de pico de 87,9 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 45,0°C.

[00313] A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo D\* mostra um pico com um ponto de fusão de 37,3°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 31,6 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 30,0°C. Esses dois valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é baixa. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 7,3°C.

[00314] A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo E\* mostra um pico com um ponto de fusão de 124,0°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 179,3 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 79,3°C com uma área de pico de 94,6 por cento. Esses dois valores são compatíveis

com uma resina cuja densidade é alta. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 44,6°C.

[00315] A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo F\* mostra um pico com um ponto de fusão de 124,8°C (Tm) com um calor de fusão de 90,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 77,6°C com uma área de pico de 19,5 por cento. A separação entre os dois picos é compatível com a presença tanto de polímero de alta cristalinidade como de um polímero de baixa cristalinidade. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 47,2°C.

#### Teste de Propriedade Física

[00316] As amostras de polímero são avaliadas quanto às propriedades físicas tais como propriedades de resistência a alta temperatura, conforme comprovado pelo teste de temperatura TMA, resistência de blocagem de pelota, recuperação a alta temperatura, deformação permanente à compressão e relação de módulo de armazenamento,  $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$ . Diversos polímeros disponíveis no comércio são incluídos nos testes: Comparativo G\* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY®, da The Dow Chemical Company), Comparativo H\* é um copolímero de etileno/1-octeno elastomérico, substancialmente linear (AFFINITY® EG8100, da The Dow Chemical Company), Exemplo Comparativo I\* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY® PL1840, da The Dow Chemical Company), Exemplo Comparativo J\* é um copolímero em tribloco de estireno/butadieno/estireno (KRATON™ G1652, da KRATON Polymers), Exemplo Comparativo K\* é um vulcanizado termoplástico (TPV, uma mistura de poliolefina contendo nela disperso um elastômero reticulado). Os resultados são

apresentados na Tabela 4.

Tabela 4

Propriedades Mecânicas a alta temperatura

Ex.	Penetra- ção TMA- 1mm (°C)	Resistên- cia de blocagem de pelota lb/ft <sup>2</sup> (kPa)	G' (25 °C) / G' (100 °C)	300% recupera- ção defor- mação (80 °C) (percen- tual)	Deformação permanente à compressão (70 °C) (percentual)
D*	51	–	9	Falha	–
E*	130	–	18	–	–
F*	70	141 (6.8)	9	Falha	100
5	104	0 (0)	6	81	49
6	110	–	5	–	52
7	113	–	4	84	43
8	111	–	4	Falha	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	463 (22.2)	89	Falha	100
H*	70	213 (10.2)	29	Falha	100
I*	111	–	11	–	–
J*	107	–	5	Falha	100
K*	152	–	3	–	40

[00317] Na Tabela 4, o Exemplo Comparativo F\* (que é uma mistura física dos dois polímeros resultantes de polimerizações simultâneas utilizando catalisador A1 e B1) possui uma temperatura de penetração de 1mm de cerca de 70°C, ao passo que os Exemplos 5-9 possuem uma temperatura de penetração de 1mm de 100°C ou maior. Além disso, os exemplos 10-19 possuem uma temperatura de penetração de 1mm maior que 85°C, sendo que a maioria tem uma temperatura TMA de 1mm

superior a 90° C ou ainda maior que 100°C. Isso mostra que os polímeros novos possuem melhor estabilidade dimensional a temperaturas mais altas, se comparados com uma mistura física. O Exemplo Comparativo J\* (um SEBS comercial) possui uma boa temperatura 1mm de cerca de 107°C, mas uma deformação permanente à compressão muito precária de cerca de 100%, tendo também apresentado falha na recuperação (quebra de amostra) durante uma recuperação de deformação de 300% a alta temperatura (80°C). Assim, os polímeros exemplificados possuem uma combinação inédita de propriedades não disponíveis mesmo em alguns elastômeros termoplásticos de alto desempenho encontrados no comércio.

[00318] De forma similar, a Tabela 4 mostra uma relação de módulo de armazenamento baixa (boa),  $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$  para os polímeros da invenção de 6 ou menos, sendo que uma mistura física (Exemplo Comparativo F\*) possui uma relação de módulo de armazenamento de 9 e um copolímero de etileno/octeno aleatório (Exemplo Comparativo G\*) de densidade similar possui uma relação de módulo de armazenamento de magnitude maior (89). É desejável que a relação de módulo de armazenamento de um polímero seja tão próxima de 1 quanto possível. Tais polímeros não serão relativamente afetados por temperatura, e os artigos fabricados feitos com tais polímeros podem ser proveitosamente empregados numa ampla faixa de temperatura. Essa característica de baixa relação de módulo de armazenamento e independência de temperatura é particularmente útil em aplicações de elastômero tal como em formulações adesivas sensíveis à pressão.

[00319] Os dados na Tabela 4 também mostram que os polímeros da invenção possuem resistência de blocagem de



pelota melhorada. Em especial, o Exemplo 5 apresenta uma resistência de blocagem de pelota de 0 MPa, significando que é de livre escoamento sob as condições testadas, em comparação com os Exemplos Comparativos F\* e G\* que mostram considerável blocagem. A resistência de blocagem é importante já que o embarque a granel de polímeros com altas resistências de blocagem pode resultar em aglutinação e aderência de produto quando do armazenamento ou embarque.

[00320] A deformação permanente à compressão a alta temperatura (70°C) para os polímeros da invenção é geralmente boa, significando geralmente inferior a cerca de 80 por cento, preferivelmente inferior a cerca de 70 por cento, e especialmente inferior a cerca de 60 por cento. Ao contrário, os Exemplos Comparativos F\*, G\*, H\* e J\* possuem uma deformação permanente à compressão a 70°C de 100 por cento (o valor máximo possível, indicando nenhuma recuperação). A boa deformação permanente à compressão a alta temperatura (valores numéricos baixos) é especialmente necessária para aplicações, tais como gaxetas, perfis de janela, anéis "o-ring", e similares.

Tabela 5

## Propriedades Mecânicas a Temperatura Ambiente

Ex	Módulo de flexão (Mpa)	Módulo de tração (Mpa)	Resist. à tração (Mpa) <sup>1</sup>	Alongamento na ruptura <sup>1</sup> (%)	Resist. à tração (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)	Abrasão: perda de volume (nm <sup>3</sup> )	Resist. à ruptura com entalhe por tração (mJ)	100% Recu- peração deformação 21°C (percentual)	300% Recu- peração deformação 21°C (percentual)	Tensão retrativa a 150% deformação (kPa)	Deforma- ção per- manente à compressão 21°C (Percentual)	Relaxa- mento <sup>2</sup> de tensão a 50% de- formação
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	–

<sup>1</sup> Testado a 51 cm/minuto

<sup>2</sup> Medido a 38°C durante 12 horas

[00321] A Tabela 5 mostra resultados das propriedades mecânicas para os novos polímeros, bem como para os diversos polímeros comparativos à temperatura ambiente. Pode-se observar que os polímeros da invenção possuem resistência à abrasão muito boa quando testados de acordo com ISO 4649, geralmente mostrando um volume inferior a cerca de 90 mm<sup>3</sup>, preferivelmente inferior a cerca de 80 mm<sup>3</sup>, e especialmente inferior a cerca de 50 mm<sup>3</sup>. Nesse teste, números mais altos indicam perda de volume maior e conseqüentemente, menor resistência à abrasão.

[00322] A resistência à ruptura, medida pela resistência a ruptura com entalhe por tração dos polímeros da invenção é geralmente de 1000 mJ ou maior, conforme mostra a Tabela 5. A resistência à tração para os polímeros da invenção pode ser tão alta quanto 3000 mJ, ou ainda tão alta quanto 5000 mJ. Os polímeros comparativos geralmente possuem resistências à tração não superiores a 750 mJ.

[00323] A Tabela 5 também mostra que os polímeros da invenção possuem melhor tensão retrativa a uma deformação de 150 por cento (demonstrada por valores de tensão retrativa mais altos) do que algumas amostras comparativas. Os Exemplos Comparativos F\*, G\* e H\* possuem valor de tensão retrativa a uma deformação de 150 por cento de 400 kPa ou menos, ao passo que os polímeros da invenção possuem valores de tensão retrativa a uma deformação de 150 por cento de 500 kPa (Ex.11) a tão alta quanto cerca de 1100 kPa (Ex.17). Os polímeros com valores de tensão retrativa maiores que 150 por cento seria úteis nas aplicações elásticas, tais como fibras elásticas e tecidos, especialmente não tecidos. Outras aplicações incluem fraldas, artigos de higiene, aplicações de

cós em vestuário para uso médico, tais como tiras e cós elástico.

[00324] A Tabela 5 também mostra que o relaxamento de tensão (a 50% de deformação) é também melhorado (menos) nos polímeros da invenção, se comparados, por exemplo, ao Exemplo Comparativo G\*. Menor relaxamento de tensão significa que o polímero retém melhor sua força em aplicações tais como fraldas e outros vestuários onde se deseja retenção de propriedades elásticas em longos períodos de tempo a temperaturas corporais.

Teste Óptico

Tabela 6

Propriedades Ópticas de Polímero

Ex.	Opacidade interna (percentual)	Transparência (percentual)	Brilho a 45° (percentual)
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

[00325] As propriedades ópticas reportadas na Tabela 6 baseiam-se em películas moldadas por compressão

substancialmente sem orientação. As propriedades ópticas dos polímeros podem variar em faixas amplas, devido à variação no tamanho do cristalito, resultante da variação na quantidade de agente de translação de cadeia empregado na polimerização.

#### Extração de Copolímeros em Multibloco

[00326] Os estudos de extração dos polímeros dos Exemplos 5, 7 e Exemplo Comparativo E\* são conduzidos. Nos experimentos, a amostra de polímero é pesada dedal de extração de frita de vidro e adaptado a um extrator do tipo Kumagawa. O extrator com a amostra é purgado com nitrogênio, e um frasco de fundo redondo de 500 ml é carregado com 350 ml de dietil éter. O frasco é então adaptado ao extrator. O éter é aquecido durante a agitação. O tempo é anotado quando o éter começa a condensar no dedal, e a extração é deixada prosseguir sob nitrogênio durante 24 horas. Neste momento, o aquecimento é interrompido e a solução deixada esfriar. Qualquer éter remanescente no extrator é retornado para o frasco. O éter no frasco é evaporado sob vácuo à temperatura ambiente, e os sólidos resultantes são purgados a seco com nitrogênio. Qualquer resíduo é transferido para um frasco pesado utilizando lavagens sucessivas com hexano. As lavagens combinadas de hexano 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 a seco com nitrogênio. Um segundo frasco limpo de fundo redondo carregado com 350 ml de hexano é então conectado ao extrator. O hexano é aquecido até refluxo com agitação e mantido sob refluxo durante 24 horas após se observar pela primeira vez condensação de hexano no dedal. O aquecimento é então interrompido e o frasco deixado esfriar. Qualquer hexano

remanescente no extrator é transferido de volta ao frasco. O hexano é removido por evaporação sob vácuo à temperatura ambiente, e o qualquer resíduo restante no frasco é transferido para um frasco pesado em lavagens sucessivas com hexano. O hexano no frasco é evaporado através de purga com nitrogênio e o resíduo secado a vácuo da noite para o dia a 40°C.

[00327] A amostra de polímero restante no dedal após extração é transferida do dedal para um frasco pesado e secada a vácuo da noite para o dia a 40°C. Os resultados constam da Tabela 7.

Tabela 7

Amostra	peso (g)	Solúvel em éter (g)	Solúvel em éter (percentual)	C <sub>8</sub> Mole por cento <sup>1</sup>	Solúvel em hexano (g)	Solúvel em haxano (percentual)	C <sub>8</sub> mole por cento <sup>1</sup>	Resíduo C <sub>8</sub> mole por cento <sup>1</sup>
Comp.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

<sup>1</sup> Determinado por <sup>13</sup>C NMR



[00328] Exemplos de polímeros adicionais 19A-F, polimerização contínua em solução, catalisador Al/B2 + DEZ

[00329] Polimerizações em solução contínuas são executadas em um reator bem misturado controlado por computador. Solvente de alcanos misturados purificado (Isopar® E disponível de ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (onde usado) são combinados e alimentados a um reator de 27 galões. As alimentações para o reator são medidas por controladores de fluxo de massa. A temperatura da corrente de alimentação é controlada pelo uso de um trocador de calor resfriado com glicol antes de entrar no reator. As soluções de componente catalisador são medidas usando bombas e medidores de fluxo de massa. O reator é operado cheio de líquido em pressão de aproximadamente 550 psig. Ao sair do reator, água e aditivo são injetados na solução polimérica. A água hidrolisa os catalisadores, e termina as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida em preparação para uma desvolatilização de dois estágios. O solvente e monômeros não reagidos são removidos durante o processo de desvolatilização. O fundido polimérico é bombeado até uma matriz para corte de pellet subaquático.

[00330] Detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 8. Propriedades selecionadas de polímero são providas na Tabela 9 e Tabela 9A.

Tabela 8: Condições de polimerização

Ex	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> lb/h	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> lb/h	Solv. lb/h	H <sub>2</sub> sccm <sup>1</sup>	T °C	Conc. Cat. A1 <sup>2</sup> ppm	Fluxo Cat. A1 lb/h	Conc. Cat. B2 <sup>3</sup> ppm	Fluxo Cat. B2 lb/h	Conc. DEZ %p	Fluxo DEZ lb/h	Conc. Cocat. 1 ppm	Fluxo Cocat. 1 lb/h	Conc. Cocat. 2 ppm	Fluxo Cocat. 2 lb/h	[Zn] <sup>4</sup> no polím. ppm
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
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
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
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
19E	54,95	31,73	236,75	251	120	600	0,21	200	0,61	3,0	1,04	4500	0,64	525	0,49	368
19F	50,43	34,80	330,33	124	120	600	0,20	200	0,60	3,0	0,74	4500	0,52	525	0,35	257
19G	50,25	33,08	325,61	188	120	600	0,19	200	0,59	3,0	0,54	4500	0,51	525	0,16	194
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	259
19I	55,02	34,02	333,59	53	120	600	0,44	200	0,74	3,0	1,72	4500	0,70	525	1,65	600
19J	7,46	9,04	50,6	47	120	150	0,22	76,7	0,36	0,5	0,19	–	–	–	–	–

<sup>1</sup>standard em cm<sup>3</sup>/min<sup>2</sup>[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftaleno-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio dimetila

<sup>3</sup> bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)imino) zircônio dimetila

<sup>4</sup> ppm em produto final calculado por balanço de massa

Tabela 8 (cont.): Condições de polimerização

Exemplo	Taxa de polímero <sup>5</sup> lb/h	Conversão <sup>6</sup> % em peso	Polímero % em peso	Eficiência <sup>9</sup>
19A	83,94	88,0	17,28	297
19B	80,72	88,1	17,2	295
19C	84,13	88,9	17,16	293
19D	82,56	88,1	17,07	280
19E	84,11	88,4	17,43	288
19F	85,31	87,5	17,09	319
19G	83,72	87,5	17,34	333
19H	83,21	88,0	17,46	312
19I	86,63	88,0	17,6	275
19J	–	–	–	–

<sup>5</sup> taxa de produção de polímero

<sup>6</sup> porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

<sup>7</sup> eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Z

Tabela 9: Propriedades físicas do polímero

Ex. de Polímero nº.	Dens. (g/cm <sup>3</sup> )	I <sub>2</sub>	I <sub>10</sub>	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Calor de fusão (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	Tcristaf (°C)	Tm - Tcristaf (°C)	Área de pico de CRYSTAF (% p)
19G	0,8649	0,9	6,4	7,1	135000	64800	2,1	26	120	92	30	90	90
19H	0,8654	1,0	7,0	7,1	131600	66900	2,0	26	118	88	–	–	–

Tabela 9A : Índice de bloco médio para polímeros exemplares<sup>1</sup>

Exemplo	Zn/C <sub>2</sub> <sup>2</sup>	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 com relação ao cálculo dos índices de bloco para vários polímeros são divulgadas no pedido de patente U.S. série nº. \_\_\_\_\_ (inserir quando conhecido), intitulado "Interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina", depositado em 15 de março de 2006, no nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, e outros cedido a Dow Global Technologies Inc., a divulgação do qual é incorporada por referência aqui em sua totalidade.

2.  $\text{Zn/C}_2 * 1000 = (\text{fluxo de alimentação de Zn} * \text{concentração de Zn} / 1000000 / \text{Mw do Zn}) / (\text{Fluxo de alimentação total de etileno} * (1 - \text{taxa de conversão de etileno fracional}) / \text{Mw de Etileno}) * 1000$ . Por favor note que "Zn" em " $\text{Zn/C}_2 * 1000$ " refere-se à quantidade de zinco em dietil zinco ("DEZ") usada no processo de polimerização, e "C2" refere-se à quantidade de etileno usada no processo de polimerização.

[00331] Exemplos de polímeros 20-25 e Exemplos Comparativos

A\*\*-E\*\*

[00332] Vários copolímeros multibloco tendo diferentes graus de razões em peso de segmentos macios para segmentos duros são comparados com misturas físicas de polímeros de metaloceno e polímeros produzidos por Ziegler-Natta em razões similares de segmentos macios para duros para mostrar como a estrutura bloqueada da cadeia principal funciona diferentemente de uma mistura física do mesmo tipo de segmentos. Várias propriedades físicas, incluindo deformação por compressão, resistência à abrasão, podem ser melhoradas. Manter um valor baixo de dureza Shore é especialmente útil na formação de gaxetas e fechamentos. A adição de um copolímero de ácido carboxílico e/ou agentes de deslizamento de amida reforça algumas destas propriedades de performance.

Tabela 10

Exemplo de polímero	Índice de fundido g/10 min	Densidade global g/cm <sup>3</sup>	Razão segmento duro/segmento macio	Zinco no polímero ppm
20	1	0,8777	70/30	250
21	1	0,877	70/30	188
22	1	0,877	70/30	88
23	5	0,877	70/30	500
24	1	0,866	85/15	250
25	1	0,893	50/50	>500
A**	39,2	14,2	70/30	20,9
B**	71,8	17,7	50/50	34,7
C**	13,4	18,2	NA	21,4
D**	11,0	11,7	NA	23,0
E**	51,0	31,2	NA	44,9

NA = Não aplicável

\*\* = Exemplo Comparativo

A = ENGAGE® 8842 (índice de fundido 1, 0,857 g/cm<sup>3</sup>, I10/I2 de cerca de 8,3, metaloceno)/DOWLEX® 2042 (índice de fundido

7,7, 0,93 g/cm<sup>3</sup>, Ziegler Natta)

B = Mistura ENGAGE® / DOWLEX® 2042

C = AFFINITY® 8100 (índice de fundido, 0,87 g/cm<sup>3</sup>, Mw/Mn cerca de 2, metaloceno)

D = AFFINITY® 8200 (índice de fundido 5, 0,87 g/cm<sup>3</sup>, metaloceno)

E = AFFINITY® PREFERIVELMENTE 1140 (índice de fundido 1,6, 0,8965 g/cm<sup>3</sup>, metaloceno)

Marca registrada da The Dow Chemical Co.

Todos os polímeros são copolímeros de etileno/1-octeno



Tabela 11

Exemplo	Módulo de flexão (MPa)	Elastômero tração (MPa)	Cisalha- mento Trouser (N/mm)	Deform. por compressão (23°C 73 h)	Deform. por compressão (70°C 24 h)	Dureza Shore A 15 s	Dureza Shore D 15 s	Abrasão DIN (mm <sup>3</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
20	24,3	19,3	28,0	14,4	39,1	77,3	22,7	51,2	0,8785
21	24,6	19,4	28,3	14,0	35,6	76,4	22,8	48,3	0,8786
22	21,2	18,5	24,3	17,6	44,4	74,9	21,8	54,1	0,8775
23	18,7	12,1	27,4	16,9	51,3	72,7	19,2	98,5	0,8768
24	8,4	14,8	19,1	18,5	59,1	56,5	12,7	151,0	0,8653
25	57,8	24,0	40,4	15,0	33,7	89,5	32,5	31,3	0,8915
A**	39,2	14,2	20,9	32,8	76,6	72,9	21,3	213,8	0,879
B**	71,8	17,7	34,7	26,9	60,1	89,0	32,3	102,6	0,8919
C**	13,4	18,2	21,4	39,2	98,1	73,1	21,1	107,5	0,873
D**	11,0	11,7	23,0	39,2	88,9	70,7	18,9	208,8	0,8719
E**	51,0	31,2	44,9	30,4	78,8	91,6	37,8	18,8	0,8955

### Exemplos de composições de mistura polimérica

[00333] Composições de mistura polimérica compreendendo os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina dos Exemplos 26-28 e pelo menos um outro polímero foram preparadas, avaliadas e testadas quanto às propriedades. Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina dos Exemplos 26-28 foram produzidos de acordo com procedimentos similares àqueles descritos aqui. O índice de fundido e densidade global para estes interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina são providos abaixo:

Exemplo nº.	Densidade global	I <sub>2</sub>
Ex. Polímero 26	0,877	1
Ex. Polímero 27	0,878	5
Ex. Polímero 28	0,878	1,5

[00334] Os seguintes métodos foram usados para determinar as propriedades das misturas:

Módulo a 100%, MPa	Módulo em alongamento de 100%, com velocidade da cruzeta de 500 mm/min, medido em mega Pascals, de acordo com a ISO 37 Tipo 1, (1994).
UTS, MPa	Resistência à tração final, com velocidade da cruzeta de 500 mm/min, medida em mega Pascals, de acordo com a ISO 37 Tipo 1, (1994).
Alongamento final %	Porcentual de alongamento final, com velocidade da cruzeta de 500 mm/min, de acordo com a ISO 37 Tipo 1 (1994).
Resistência ao cisalhamento, kN/m	Resistência ao cisalhamento, com velocidade da cruzeta de 500 mm/min, medida em kN/m, de acordo com a ISO 34, Método B (1994).

Dureza	Dureza pelo durômetro Shore A medida em 15 segundos e à temperatura ambiente (23°C), de acordo com a ISO 868 (1985).
Deformação por compressão, %	Deformação por compressão, a 125°C, por 70 horas, medida como uma porcentagem, de acordo com a ISO 815 Tipo A, amostra em camadas (1991).
Inchamento com óleo, % em peso	Inchamento com óleo, a 125°C, por 70 horas usando óleo IRM903, medido em porcentagem em peso, de acordo com a ISO 1817 (1999).
Teor de gel, %	Teor porcentual de gel, de EPDM reticulado, medido imergindo ~1 g de pellets fatiados ( $\pm 1$ mm) em ~100 g de ciclohexano a 23°C por 48 horas, e pesando o residuo seco, então subtraindo o peso dos componentes solúveis em ciclohexano, outros que borracha, tal como óleo extensor, antioxidante, estabilizante de luz, etc.
Viscosidade de cisalhamento	A viscosidade aparente foi medida a 230°C, com uma matriz capilar de 15 x 1 mm, de acordo com a ASTM D-3835 (1996), em uma taxa de cisalhamento aparente de $500 \text{ s}^{-1}$

[00335] As Tabelas 12 e 13 provêm vários ingredientes usados nas misturas e as propriedades das composições de misturas.

Tabela 12: Propriedades de polímeros para misturas poliméricas exemplares

Composição da mistura	Deform. p/compress. por 22 h - 23°C (73°F)	Deform. p/compress. 22 h - 70°C (158 °F)	COF (em Metal) - dinâmico	COF (em Metal) - estático	Densidade 40 horas @ B-3833	Dureza (Shore A)	% média de alongam. (%)
Resinas comparativas							
EVA	25,8	ND	0,63	0,96	0,9312	80,2	619
Septon® 8006	8,2	29,3%	ND	ND	ND	ND	ND
Kraton G 1562	12,7	98,4%	ND	ND	ND	ND	ND
Nexprene® 9055	17,6	26,4%	ND	ND	ND	ND	ND
Engage® 8770	23,9	MD	ND	ND	0,8850	86,0	ND
Engage® 8100	20,1	84,7%	ND	ND	0,8790	62,0	ND
Affinity® SM 1300	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina contendo composições de mistura polimérica	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
83,33% de Ex. de Polímero	30,5	59,8%	2,00	2,00	0,8786	76,8	1280

28 / 14,67% de Ex. Polímero 26 / 2,00% Kemamida E Ultra							
27,93% de Ex. de Polímero 26 / 70,70% de PEBDL 2517 / 2,00% Kemamida E Ultra	43,4	ND	0,29	0,46	0,9057	85,2	900
98,00% de Ex. de Polímero 28 / 2,00% Kemamida E Ultra	28,2	64,2%	2,00	2,00	0,8766	76,6	249

Tabela 12 (continuação): Propriedades de polímeros para misturas poliméricas exemplares

Composição da mistura	Deform. p/compress. por 22 h - 23°C (73°F)	Deform. p/compress. 22 h - 70°C (158 °F)	COF (em Metal) - dinâmico	COF (em Metal) - estático	Densidade 40 horas @ B-3833	Dureza (Shore A)	% média de alongam. (%)
89,00% de Ex. de Polímero 28 / 09,00% de Elvax® 650Q / 2,00% Kemamide E Ultra	29,4	63,9%	2,00	2,00	0,8829	69,2	1126
89,00% de Ex. de Polímero 28 / 09,00% de Elvax® 750 / 2,00% de Kemamide E Ultra	28,6	61,0%	2,00	2,00	0,8827	72,6	1087
83,30% de Ex. de Polímero 28 / 14,70% de Versify® DE 3300.01 / 2,00% Kemamide E Ultra	28,5	67,3%	2,00	2,00	0,8768	75,4	ND
68,6% de Ex. de Polímero 28 / 29,40% de Versify® DE 3300.01 / 2,00% Kemamide E	36,6	72,9%	2,00	2,00	0,8755	71,8	996

Ultra							
83,30% de Ex. de Polímero 28 / 14,70% de Versify® DE 3300.01 / 2,00% Kemamide E Ultra	28,4	63,4%	1,87	2,00	0,8798	76,2	495
68,60% de Ex. de Polímero 28 / 29,40% de Versify® DE 3300.01 / 2,00% Kemamide E Ultra	30,5	65,4%	1,59	1,85	0,8817	83,2	366
29,40% de Ex. de Polímero 28 / 68,60% de PEBD 722 / 2,00% de Kemamide E Ultra	39,6	72,6%	0,29	0,41	0,9066	84,4	698
49,00% de Ex. de Polímero 28 / 49,00% de PEBD 722 / 2,00% de Kemamide E Ultra	36,6	68,0%	0,56	0,73	0,8982	80,8	788

Tabela 12 (continuação): Propriedades de polímeros para misturas poliméricas exemplares

Composição da mistura	Deform. p/compress. por 22 h - 23°C (73°F)	Deform. p/compress. 22 h - 70°C (158 °F)	COF (em Metal) - dinâmico	COF (em Metal) - estático	Densidade 40 horas @ B-3833	Dureza (Shore A)	% média de alongam. (%)
68,60% de Ex. de Polímero 28 / 29,40% de PEBD 722 / 2,00% de Kemamide E Ultra	34,8	65,0%	1,19	1,51	0,8899	80,0	661
55,76% de Ex. de Polímero 27 / 42,24% de PEBDL 2517 / 2,00% de Kemamide E Ultra	37,0	61,5%	0,91	1,30	0,8947	79,0	973
68,60% de Ex. de Polímero 28 / 29,40% de Septon® 4055 / 2,00% de Kemamide E Ultra	ND	51,5%	2,00	2,00	0,8864	70,6	828
75,65% de Ex. de Polímero 28 / 13,35% de Versify® 3000.01 / 09,00% de Elvax® 650Q / 2,00% de Kemamide E	27,3	65,8%	2,00	2,00	0,8849	73,4	522



Ultra							
75,65% de Ex. de Polímero 28 / 13,35% de Versify(R0 3000.01 / 09,00% de Elvax® 750 / 2,00% de Kemamide E Ultra	25,1	63,9%	2,00	2,00	0,8841	75,4	590
43,80% de Ex. de Polímero 28 / 29,20% de Septon® 4055 / 25,00% de Affinity® GA 1950 / 2,00% de Kemamide E Ultra	27,9	ND	2,00	2,00	0,8860	70,4	731

Tabela 12 (continuação): Propriedades de polímeros para misturas poliméricas exemplares

Composição da mistura	Deform. p/compress. por 22 h - 23°C (73°F)	Deform. p/compress. 22 h - 70°C (158 °F)	COF (em Metal) - dinâmico	COF (em Metal) - estático	Densidade 40 horas @ B-3833	Dureza (Shore A)	% média de alongam. (%)
43,80% de Ex. de Polímero 28 / 29,20% de Septon® 8006 / 25,00% de Affinity® GA 1950 / 2,00% de Kemamide E Ultra	27,5	ND	2,00	2,00	0,8894	67,4	ND
68,60% de Ex. de Polímero 28 / 29,40% de DMDA-8007 / 2,00% de Kemamide E Ultra	46,8	ND	0,77	1,02	0,8997	82,6	333
68,60% de Ex. de Polímero 28 / 29,40% de hPP H700-12 / 2,00% de Kemamide E Ultra	37,0	78,2%	1,17	1,74	0,8846	79,2	158
88,20% de Ex. de Polímero 28 / 09,80% de hPP H700-12 / 2,00% de Kemamide E Ultra	28,1	62,3%	1,99	2,00	0,8800	71,6	787

71,52% de Ex. de Polímero 26 / 26,38% de DMDA-8965 / 2,00% de Kemamide E Ultra	42,7	ND	0,87	1,33	0,8966	81,6	885
75,65% de Ex. de Polímero 28 / 13,35% de Versify® 3000.01 / 2,00% de Kemamide E Ultra	25,1	ND	1,90	1,97	0,8834	75,8	518
48,00% de Ex. de Polímero 28 / 48,00% de PEBD 722 / 4,00% de MB-50-002	ND	ND	1,63	1,82	ND	ND	ND

Tabela 12 (continuação): Propriedades de polímeros para misturas poliméricas exemplares

Composição da mistura	Deform. p/compress. por 22 h - 23°C (73°F)	Deform. p/compress. 22 h - 70°C (158 °F)	COF (em Metal) - dinâmico	COF (em Metal) - estático	Densidade 40 horas @ B-3833	Dureza (Shore A)	% média de alongam. (%)
98,00% de AFFINITY® SM 1300G / 2,00% de Kemamide E Ultra	21,4	ND	0,58	0,94	0,9050	77,4	835
98,00% de Elvax® 650Q / 2,00% Kemamide E Ultra	25,8	ND	0,63	0,96	0,9312	80,2	619
68,60% de Ex. de Polímero 26 / 29,40% de Septon® 4055 / 2,00% de Kemamide E Ultra	ND	ND	2,00	2,00	0,8865	72,2	689
49,80% de Ex. de Polímero 26 / 33,20% de Septon® 4055 / 15,00% de Affinity® GA 1950 / 2,00% de Kemamide E Ultra	ND	ND	2,00	2,00	0,8870	71,4	696

ND = Não determinado

Tabela 13: Propriedades de polímeros para misturas poliméricas exemplares

Composição da mistura	Len1 da bitola Adj média (pol.)	Len2 da bitola Adj média (pol.)	Carga de escoam. média (lb)	Módulo 100%	Módulo 300%	Espes-sura média (pol.)	Final média (Psi)	Larg. média (pol.)	Tensão escoam. média (%)	Resist. escoam. média (Psi)
Resinas comparativas										
EVA	1,00	2,50	17,18	876	296	0,109	1377	0,25	8,56	628
Septon® 8006										
Kraton G 1562										
Nexprene® 9055										
Engage® 8770										
Engage® 8100										
Affinity® SM 1300										
Interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina contendo composições de mistura polimérica										

83,33% de Ex. de Polímero 28 / 14,67% de Ex. Polímero 26 / 2,00% Kemamida E Ultra	1,00	2,50	6,60	1236	529	0,121	569	0,25	8,06	218
27,93% de Ex. de Polímero 26 / 70,70% de PEBDL 2517 / 2,00% Kemamida E Ultra	1,00	2,50	22,44	877	282	0,111	1830	0,25	6,72	805
98,00% de Ex. de Polímero 28 / 2,00% Kemamida E Ultra	1,00	2,50	6,42	1226	523	0,117	433	0,25	8,07	219

Tabela 13 (continuação): Propriedades de polímeros para misturas poliméricas exemplares

Composição da mistura	Len1 da bitola Adj média (pol.)	Len2 da bitola Adj média (pol.)	Carga de escoam. média (lb)	Módulo 100%	Módulo 300%	Espes- sura média (pol.)	Final média (Psi)	Larg. média (pol.)	Tensão escoam. média (%)	Resist. escoam. média (Psi)
89,00% de Ex. de Polímero 28 / 09,00% de Elvax® 650Q / 2,00% Kemamide E Ultra	1,00	2,50	6,16	387	145	0,111	497	0,25	7,93	221
89,00% de Ex. de Polímero 28 / 09,00% de Elvax® 750 / 2,00% de Kemamide E Ultra	1,00	2,50	5,94	394	145	0,107	488	0,25	6,90	221
83,30% de Ex. de Polímero 28 / 14,70% de Versify® DE 3300.01 / 2,00% Kemamide E Ultra	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

68,6% de Ex. de Polímero 28 / 29,40% de Versify® DE 3300.01 / 2,00% Kemamide E Ultra	1,00	2,50	6,18	1181	441	0,112	332	0,25	6,99	220
83,30% de Ex. de Polímero 28 / 14,70% de Versify® DE 3300.01 / 2,00% Kemamide E Ultra	1,00	2,50	7,30	1471	635	0,111	401	0,25	8,03	262
68,60% de Ex. de Polímero 28 / 29,40% de Versify® DE 3300.01 / 2,00% Kemamide E Ultra	1,00	2,50	9,02	1805	766	0,11	451	0,25	8,48	328
29,40% de Ex. de Polímero 28 / 68,60% de PEBD 722 / 2,00% de Kemamide E Ultra	1,00	2,50	21,88	3813	1351	0,109	918	0,25	7,04	802



Tabela 13 (continuação): Propriedades de polímeros para misturas poliméricas exemplares

Composição da mistura	Len1 da bitola Adj média (pol.)	Len2 da bitola Adj média (pol.)	Carga de escoam. média (lb)	Módulo 100%	Módulo 300%	Espes-sura média (pol.)	Final média (Psi)	Larg. média (pol.)	Tensão escoam. média (%)	Resist. escoam média (Psi)
49,00% de Ex. de Polímero 28 / 49,00% de PEBD 722 / 2,00% de Kemamide E Ultra	1,00	2,50	16,00	2866	1036	0,111	808	0,25	7,16	574
68,60% de Ex. de Polímero 28 / 29,40% de PEBD 722 / 2,00% de Kemamide E Ultra	1,00	2,50	10,40	1991	762	0,111	499	0,25	7,41	374
55,76% de Ex. de Polímero 27 / 42,24% de PEBDL 2517 / 2,00% de Kemamide E Ultra	1,00	2,50	13,74	619	206	0,114	1218	0,25	7,60	481
68,60% de Ex. de Polímero 28 / 29,40% de Septon®	1,00	2,50	4,70	318	137	0,118	1251	0,25	6,02	159

4055 / 2,00% de Kemamide E Ultra										
75,65% de Ex. de Polímero 28 / 13,35% de Versify® 3000.01 / 09,00% de Elvax® 650Q / 2,00% de Kemamide E Ultra	1,00	2,50	8,02	485	168	0,108	384	0,25	8,20	296
75,65% de Ex. de Polímero 28 / 13,35% de Versify(R0 3000.01 / 09,00% de Elvax® 750 / 2,00% de Kemamide E Ultra	1,00	2,50	7,84	471	169	0,113	440	0,25	7,15	278

Tabela 13 (continuação): Propriedades de polímeros para misturas poliméricas exemplares

Composição da mistura	Len1 da bitola Adj média (pol.)	Len2 da bitola Adj média (pol.)	Carga de escoam. média (lb)	Módulo 100%	Módulo 300%	Espes-sura média (pol.)	Final média (Psi)	Larg. média (pol.)	Tensão escoam. média (%)	Resist. escoam. média (Psi)
43,80% de Ex. de Polímero 28 / 29,20% de Septon® 4055 / 25,00% de Affinity® GA 1950 / 2,00% de Kemamide E Ultra	1,00	2,50	5,02	302	137	0,121	1364	0,25	5,89	167
43,80% de Ex. de Polímero 28 / 29,20% de Septon® 8006 / 25,00% de Affinity® GA 1950 / 2,00% de Kemamide E Ultra	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
68,60% de Ex. de Polímero 28 / 29,40% de DMDA-8007 /	1,00	2,50	15,08	682	223	0,11	567	0,25	7,02	551

2,00% de Kemamide E Ultra										
68,60% de Ex. de Polímero 28 / 29,40% de hPP H700-12 / 2,00% de Kemamide E Ultra	1,00	2,50	10,98	567	0	0,113	460	0,25	7,76	389
88,20% de Ex. de Polímero 28 / 09,80% de hPP H700-12 / 2,00% de Kemamide E Ultra	1,00	2,50	5,76	407	151	0,109	398	0,25	5,77	212
71,52% de Ex. de Polímero 26 / 26,38% de DMDA-8965 / 2,00% de Kemamide E Ultra	1,00	2,50	14,44	676	257	0,12	1721	0,25	7,36	482
75,65% de Ex. de Polímero 28 / 13,35% de Versify® 3000.01 / 2,00% de Kemamide E Ultra	1,00	2,50	7,54	472	169	0,11	463	0,25	7,03	275

Tabela 13 (continuação): Propriedades de polímeros para misturas poliméricas exemplares

Composição da mistura	Len1 da bitola Adj média (pol.)	Len2 da bitola Adj média (pol.)	Carga de escoam. média (lb)	Módulo 100%	Módulo 300%	Espes-sura média (pol.)	Final média (Psi)	Larg. média (pol.)	Tensão escoam. média (%)	Resist. escoam. média (Psi)
48,00% de Ex. de Polímero 28 / 48,00% de PEBD 722 / 4,00% de MB-50-002	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
98,00% de AFFINITY® SM 1300G / 2,00% de Kemamide E Ultra	1,00	2,50	18,22	939	295	0,107	1566	0,25	7,65	682
98,00% de Elvax® 650Q / 2,00% Kemamide E Ultra	1,00	2,50	17,18	876	296	0,109	1377	0,25	8,56	628
68,60% de Ex. de Polímero 26 / 29,40% de Septon® 4055 / 2,00% de Kemamide E Ultra	1,00	2,50	5,52	337	162	0,124	1615	0,25	7,69	178
49,80% de Ex. de Polímero	1,00	2,50	4,72	316	149	0,12	1435	0,25	6,13	158

26 / 33,20% de Septon® 4055 / 15,00% de Affinity® GA 1950 / 2,00% de Kemamide E Ultra										
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

ND = Não determinado

[00336] Como visto a partir dos dados providos nas Tabelas 12 e 13, várias propriedades físicas, incluindo deformação por compressão, resistência à abrasão, foram melhoradas, enquanto mantendo um baixo valor de dureza Shore nas misturas poliméricas compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. Tais propriedades são especialmente úteis na formação das gaxetas e fechamentos providos aqui.

[00337] Em algumas configurações, a adição de copolímero de ácido carboxílico e/ou agentes de deslizamento de amida reforça algumas destas propriedades de performance.

[00338] Uma outra melhoria é uma superfície mais resistente à perfuração. Usando um microscópio e uma sonda metálica, a resistência à perfuração da superfície em uma série de revestimentos de fechamento é observada. A superfície de revestimentos de fechamento (continham Surllyn® 1702) não se rompe até que a sonda penetre cerca de 4 mils dentro do revestimento. Reciprocamente, a superfície dos revestimentos de fechamento sem qualquer etileno/ácido carboxílico na formulação se rompe quase imediatamente com a penetração.

[00339] A superfície de revestimentos contendo o copolímero de etileno/ácido carboxílico sempre responde diferentemente à luz polarizada, implicando que a superfície é mais cristalina e/ou mais orientada; ambos os quais resultariam em uma superfície mais resistente à perfuração. A adição destes componentes melhora a resistência a "se esticar" ou "se desgastar" do revestimento por causa da performance melhorada de deslizamento e uma camada de casca mais resistente à perfuração.

[00340] Embora a invenção tenha sido descrita com relação a um número limitado de configurações, as características

específicas de uma configuração não devem ser atribuídas a outras configurações da invenção. Nenhuma única configuração é representativa de todos os aspectos da invenção. Em algumas configurações, as composições ou métodos podem incluir numerosos compostos ou etapas não mencionadas aqui. Em outras configurações, as composições ou métodos não incluem, ou são substancialmente livres de, quaisquer compostos ou etapas não enumeradas aqui. Variações e modificações a partir das configurações descritas existem. Finalmente, qualquer número divulgado aqui deve ser interpretado a significar aproximadamente, independente de se a palavra "cerca de" ou "aproximadamente" é usada ao descrever o número. As reivindicações anexas pretendem cobrir todas aquelas modificações e variações que caíam dentro do escopo da invenção.



### REIVINDICAÇÕES

1. Composição de mistura polimérica, caracterizada pelo fato de compreender:

(A) pelo menos um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina e (B) pelo menos um outro polímero, sendo que o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina é um interpolímero multibloco compreendendo pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco macio randomicamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica e ligados de forma linear, o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina compreendendo pelo menos 50 moles por cento de etileno e:

(a) tem uma  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5, pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetros cúbicos, sendo que os valores numéricos de  $T_m$  e  $d$  correspondem ao relacionamento:

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

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o outro polímero ser selecionado de um segundo interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, um elastômero, uma poliolefina, um polímero polar, e um interpolímero de etileno/ácido carboxílico ou ionômero do mesmo, o segundo interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ser diferente do primeiro interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina e o segundo interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina:

(a) tem uma  $M_w/M_n$  de 1,7 a 3,5, pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e uma densidade,  $d$ , em gramas/centímetros cúbicos, sendo que os valores numéricos de  $T_m$  e  $d$  correspondem ao relacionamento:

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

3. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações

1 ou 2, caracterizada pelo fato de o primeiro interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina estar presente em uma quantidade variando de 9% a 99,5% e o segundo interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina estar presente em uma quantidade variando de 9% a 99,5% em peso do peso total da composição.

4. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de o outro polímero ser um elastômero selecionado de um termoplástico vulcanizado, copolímero de blocos estirênicos, neoprene, elastômeros funcionalizados, borracha de polibutadieno, borracha de butila ou uma combinação dos mesmos.

5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de o outro polímero ser uma poliolefina selecionada de PEBD, PEBDL, PEAD, EVA, EAA, EMA, ionômeros dos mesmos, PEBDL de metaloceno, polímero de propileno grau de impacto, polímero de propileno grau randômico, polipropileno e uma combinação dos mesmos.

6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de o outro polímero ser um polímero polar selecionado de nylon, poliamida, etileno acetato de vinila, cloreto de polivinila, copolímeros de acrilonitrila/butadieno/estireno (ABS), policarbonato aromático, copolímeros de etileno/ácido carboxílico, poliacrílico e uma combinação dos mesmos.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de o outro polímero ser um interpolímero de olefina/ácido carboxílico selecionado de copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-ácido metacrílico, copolímero de etileno-ácido itacônico, copolímero de etileno-maleato de metil hidrogênio, copolímero

de etileno-ácido maleico, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-metacrilato, copolímero de etileno-ácido metacrílico-etacrilato, copolímero de etileno-ácido itacônico-metacrilato, copolímero de etileno-maleato de metil hidrogênio-acrilato de etila, copolímero de etileno-ácido metacrílico-acetato de vinila, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-ácido acrílico-álcool vinílico, copolímero de etileno-ácido acrílico-monóxido de carbono, copolímero de etileno-propileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-ácido metacrílico-acrilonitrila, copolímero de etileno-ácido fumárico-vinil metil éter, copolímero de etileno-cloreto de vinila-ácido acrílico, copolímero de etileno-cloreto de vinilideno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-fluoreto de vinila-ácido metacrílico, copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno-ácido metacrílico, ou uma combinação dos mesmos.

8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de compreender um aditivo selecionado de um agente de deslizamento, um agente antibloqueio, um plastificante, um antioxidante, um estabilizante de UV, um corante, uma carga, um lubrificante, um agente antiembaçamento, um auxiliar de fluxo, um agente de acoplamento, um agente de reticulação, um agente de nucleação, um tensoativo, um solvente, um retardante de chama, um agente antiestática, um extensor, um absorvente de odor, uma resina de barreira e uma combinação dos mesmos.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de o agente de deslizamento ser polimetilsiloxano, erucamida, oleamida ou uma combinação dos mesmos.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 8,

caracterizada pelo fato de o absorvente de odor ser carbonato de cálcio, carvão ativado ou uma combinação dos mesmos.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de a resina de barreira ser copolímero de etileno álcool vinílico (EVOH) ou cloreto de polivinilideno (PVDC).

12. Composição, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de o extensor ser um óleo mineral, polibuteno, siloxano, ou uma combinação dos mesmos.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de a gaxeta produzida a partir da composição ser livre de odor.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de o extensor ser um polímero de etileno substancialmente linear tendo um índice de fundido,  $I_2$ , de 100 a 1.000.

15. Composição, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de o copolímero de blocos estirênicos ser um copolímero de blocos de SEBS com um índice de fundido menor que 0,1.

16. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de (i) o bloco duro compreender mais que 95 por cento em peso de etileno, e (ii) o bloco macio compreender etileno e mais que 5 por cento em peso de comonômero de  $\alpha$ -olefina.

17. Gaxeta compreendendo a composição da reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender:

(A) de 80 a 97,5 por cento em peso, baseado no peso total de componentes (A), (B) e (C), do pelo menos um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina;

(B) de 2 a 15 por cento em peso do outro polímero, sendo que o outro polímero é pelo menos um interpolímero de etileno/ácido carboxílico ou um ionômero do mesmo baseado no peso total de componentes (A), (B) e (C); e  
(C) pelo menos um agente de deslizamento.

18. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de (A) compreender um interpolímero de etileno/alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>.

19. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de (A) ter:

- (i) uma densidade de 0,85 g/cm<sup>3</sup> a 0,96 g/cm<sup>3</sup>,
- (ii) uma distribuição de peso molecular de 1,8 a 2,8,
- (iii) um índice de fundido de 0,15 g/10 minutos a 100 g/10 minutos, e
- (iv) um único pico de fusão como medido usando calorimetria diferencial de varredura.

20. Gaxeta, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 ou 19, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de (A) ser adicionalmente misturado com um polímero de etileno heterogeneamente ramificado.

21. Gaxeta, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 ou 19, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de (A) ser adicionalmente misturado com um interpolímero de etileno heterogeneamente ramificado tendo:

- (i) uma densidade de 0,86 g/cm<sup>3</sup> a 0,92 g/cm<sup>3</sup>, e
- (ii) um índice de fundido de 0,15 g/10 minutos a 100 g/10 minutos.

22. Gaxeta, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 ou 19, caracterizada pelo fato de o interpolímero de

etileno/ $\alpha$ -olefina compreender de 85 por cento em peso da composição total a 97,5 por cento em peso baseado no peso total dos componentes (A), (B), e (C).

23. Gaxeta, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 ou 19, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ácido carboxílico ou ionômero do mesmo compreender de 4 por cento em peso da composição total a 12 por cento em peso baseado no peso total dos componentes (A), (B), e (C).

24. Gaxeta, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 ou 19, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ácido carboxílico ter um teor de ácido de 3 por cento em peso do interpolímero a 50 por cento em peso do interpolímero.

25. Gaxeta, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 ou 19, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ácido carboxílico ter um índice de fundido de 0,15 g/10 minutos a 400 g/10 minutos.

26. Gaxeta, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 ou 19, caracterizada pelo fato de o agente de deslizamento compreender de 0,05 por cento em peso da composição total a 5 por cento em peso da composição total.

27. Gaxeta, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 ou 19, caracterizada pelo fato de o agente de deslizamento compreender um agente de amida primária e um agente de amida secundária, juntos compreendendo de 0,05 por cento em peso da composição total a 5 por cento em peso da composição total.

28. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 27, caracterizada pelo fato de o agente de amida primária estar presente em um nível pelo menos o dobro daquele do agente de amida secundária.

29. Gaxeta, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 ou 19, caracterizada pelo fato de os componentes (A), (B), e (C), identificados na reivindicação 17, juntos compreenderem de 80 por cento em peso da gaxeta a 100 por cento em peso da gaxeta.

30. Gaxeta, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 ou 19, caracterizada pelo fato de a gaxeta ser uma gaxeta espumada.

31. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 30, caracterizada pelo fato de o agente de espumação ser selecionado do grupo consistindo de agentes de sopro físicos, agentes de sopro gasosos e agentes de sopro químicos.

32. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 30, caracterizada pelo fato de o agente de espumação ser um agente de sopro químico selecionado do grupo consistindo de bicarbonato de sódio, dinitrosopentametilenotetramina, sulfonil hidrazidas, azodicarbonamida, p-toluenosulfonil semicarbazida, 5-feniltetrazol, diisopropilhidrazodicarboxilato, 5-fenil-3,6-dihidro-1,3,4-oxadiazin-2-ona, e borohidreto de sódio.

33. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 30, caracterizada pelo fato de o agente de espumação ser um agente de sopro gasoso selecionado do grupo consistindo de dióxido de carbono e nitrogênio.

34. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 30, caracterizada pelo fato de o agente de espumação ser um agente de sopro físico selecionado do grupo consistindo de pentanos, hexanos, heptanos, benzeno, tolueno, diclorometano, triclorometano, tricloroetileno, tetraclorometano, 1,2-dicloroetano, triclorofluorometano, 1,1,2-triclorotrifluoroetano, metanol, etanol, 2-propanol, etil éter, isopropil éter, acetona, metil

etil cetona, e cloreto de metileno; isobutano e n-butano, 1,1-difluoroetano.

35. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 19, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ácido carboxílico ter um teor de ácido de 3 por cento em peso do interpolímero a 50 por cento em peso do interpolímero e um índice de fundido de 0,15 g/10 min a 400 g/10 minutos, e o agente de deslizamento (C) compreender um agente de amida primária e um agente de amida secundária, os agentes de amida primária e secundária juntos compreendendo de 0,05 por cento em peso da composição total a 5 por cento em peso da composição total.

36. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 35, caracterizada pelo fato de o agente de amida primária estar presente em um nível de pelo menos o dobro daquele do agente de amida secundária.

37. Gaxeta, caracterizada pelo fato de compreender a composição como identificada em qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

38. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 37, caracterizada pelo fato de o outro polímero ser um interpolímero de etileno/ácido carboxílico ou ionômero do mesmo e compreender de 4 por cento a 12 por cento em peso da composição total.

39. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 38, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ácido carboxílico ter um teor de ácido carboxílico de 3 por cento em peso do interpolímero a 50 por cento em peso do interpolímero.

40. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 37, caracterizada pelo fato de a composição compreender um agente de deslizamento compreendendo um agente de amida primária e um agente de amida secundária, juntos compreendendo de 0,05 por



cento em peso da composição total a 5 por cento em peso da composição total.

41. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 40, caracterizada pelo fato de o agente de amida primária estar presente em um nível pelo menos o dobro daquele do agente de amida secundária.

42. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 40, caracterizada pelo fato de o agente de deslizamento compreender um composto de silano.

43. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 37, caracterizada pelo fato de ser espumada usando um agente de espumação.

44. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 43, caracterizada pelo fato de o agente de espumação ser selecionado de um grupo consistindo de agentes de sopro físicos, agentes de sopro gasosos e agentes de sopro químicos.

45. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 43, caracterizada pelo fato de o agente de espumação ser um agente de sopro químico selecionado do grupo consistindo de bicarbonato de sódio, dinitrosopentametilenotetramina, sulfonil hidrazidas, azodicarbonamida, p-toluenosulfonil semicarbazida, 5-feniltetrazol, diisopropilhidrazodicarboxilato, 5-fenil-3,6-dihidro-1,3,4-oxadiazin-2-ona, e borohidreto de sódio.

46. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 43, caracterizada pelo fato de o agente de espumação ser um agente de sopro gasoso selecionado do grupo consistindo de dióxido de carbono e nitrogênio.

47. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 44, caracterizada pelo fato de o agente de espumação ser um agente de sopro físico selecionado de um grupo consistindo de pentanos, hexanos, heptanos, benzeno, tolueno, diclorometano,

triclorometano, tricloroetileno, tetraclorometano, 1,2-dicloroetano, triclorofluorometano, 1,1,2-triclorotrifluoroetano, metanol, etanol, 2-propanol, etil éter, isopropil éter, acetona, metil etil cetona, e cloreto de metileno; isobutano e n-butano, 1,1-difluroetano.

48. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 37, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina compreender de 25 a 35% em peso da composição, o outro polímero compreender de 55 a 65% em peso da composição, e o agente de deslizamento compreender de 1 a 3% em peso da composição.

49. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 37, caracterizada pelo fato de a composição ter ou um coeficiente estático de atrito ou um coeficiente dinâmico de atrito, ou ambos, menores que 1.

50. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 37, caracterizada pelo fato de a composição ter ou um coeficiente estático de atrito ou um coeficiente dinâmico de atrito, ou ambos, de 0,6 ou menor.

51. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 37, caracterizada pelo fato de a composição ter um índice de fundido maior que ou igual a 5 g/10 minutos e uma deformação por compressão a 70°C menor que 70% e a mudança na deformação por compressão entre 23°C e 70°C ser menor do que 55%.

1/7

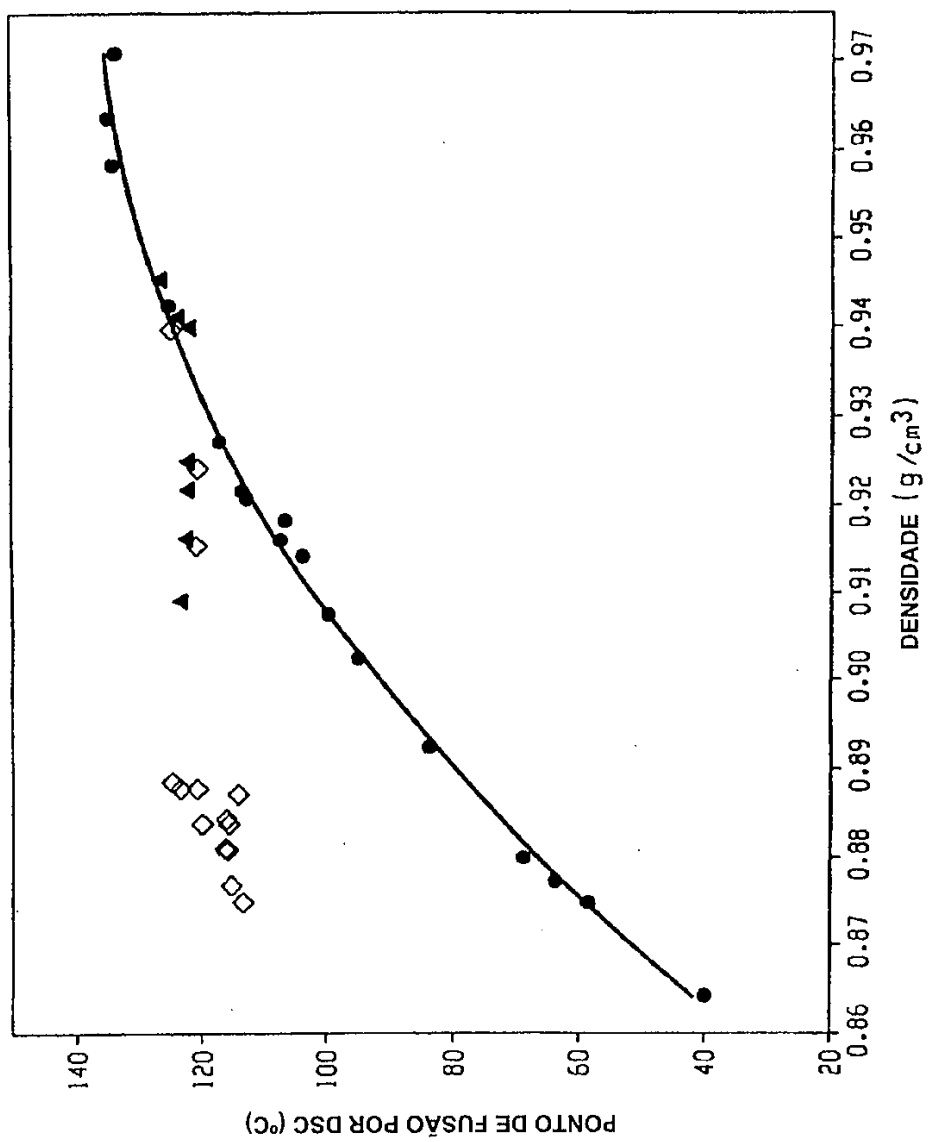


FIG.1

2/7

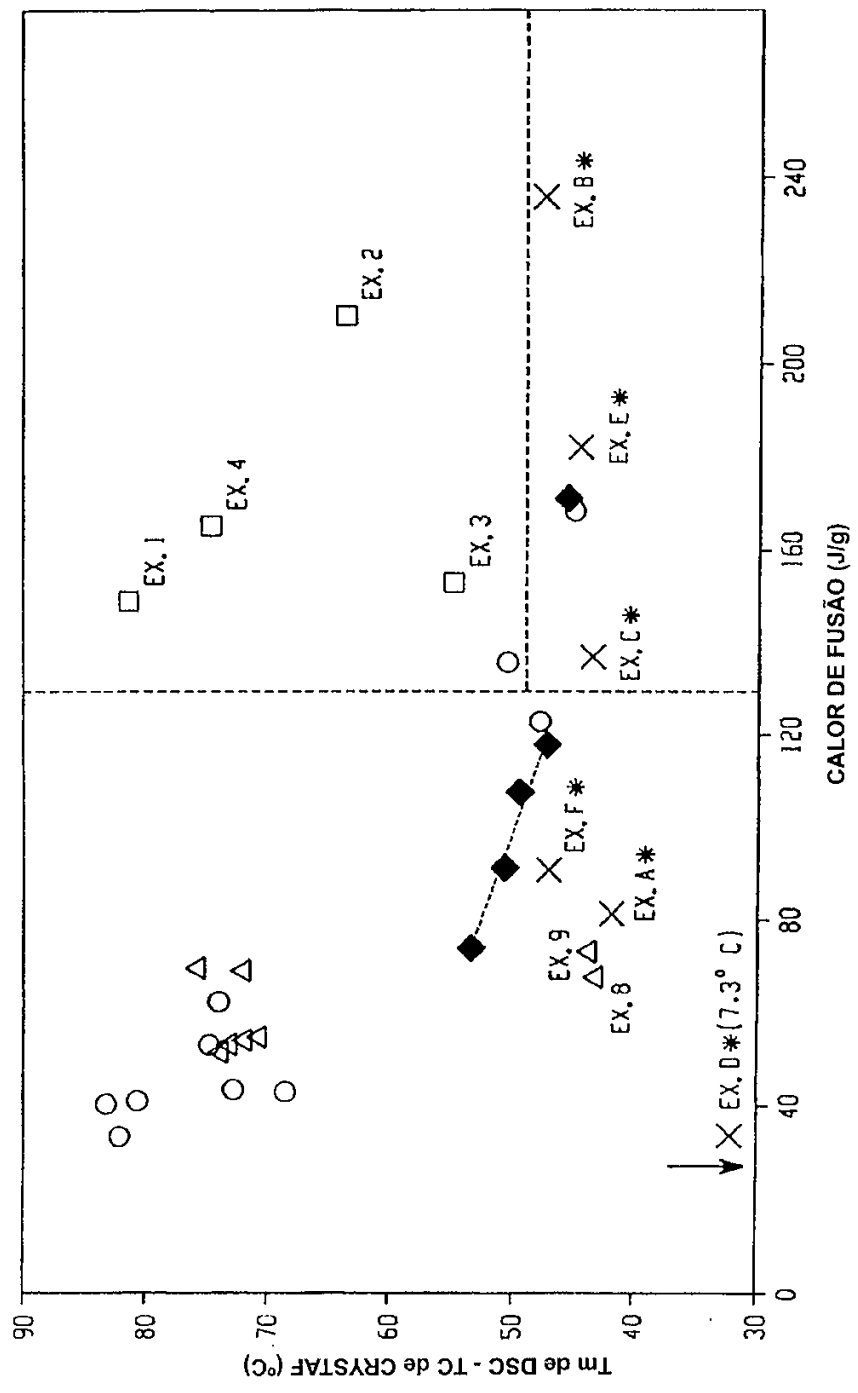
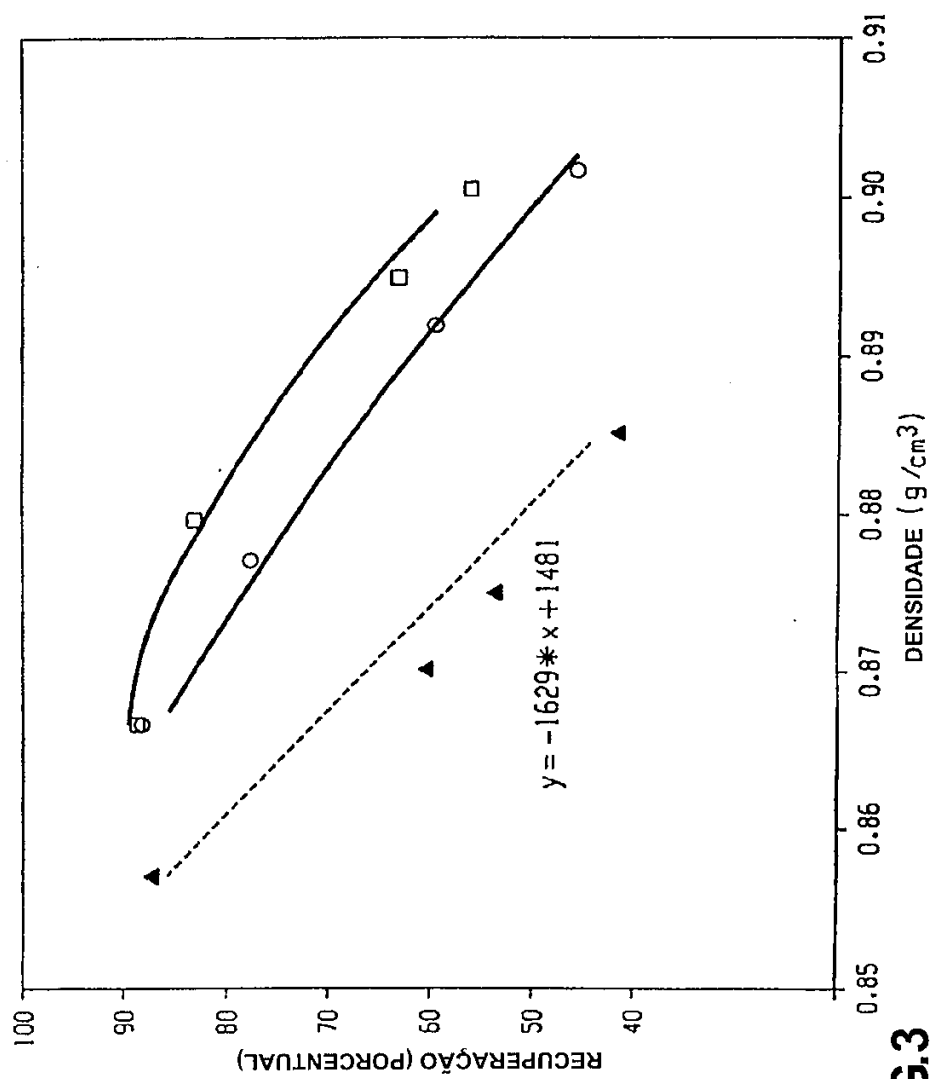
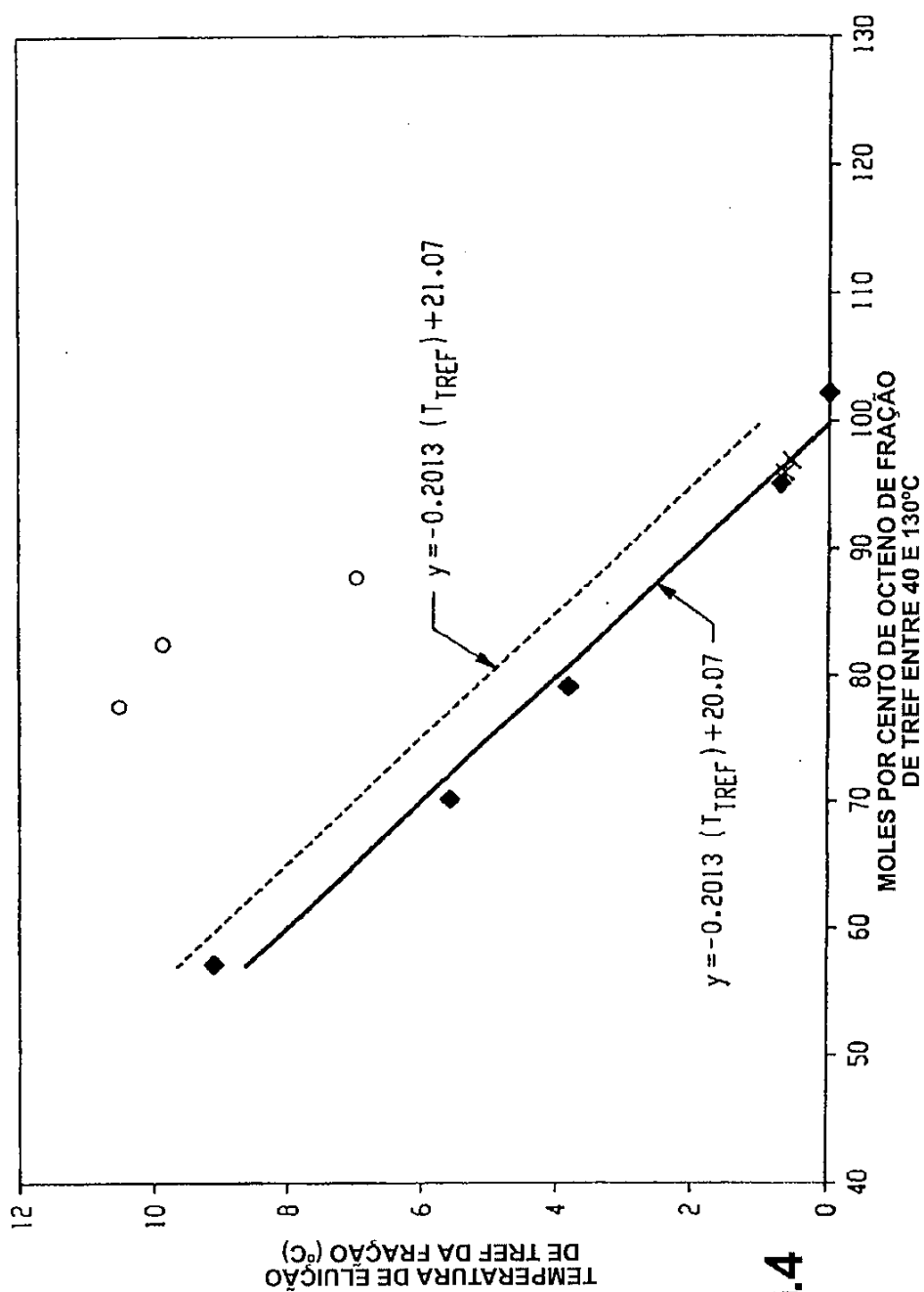


FIG.2

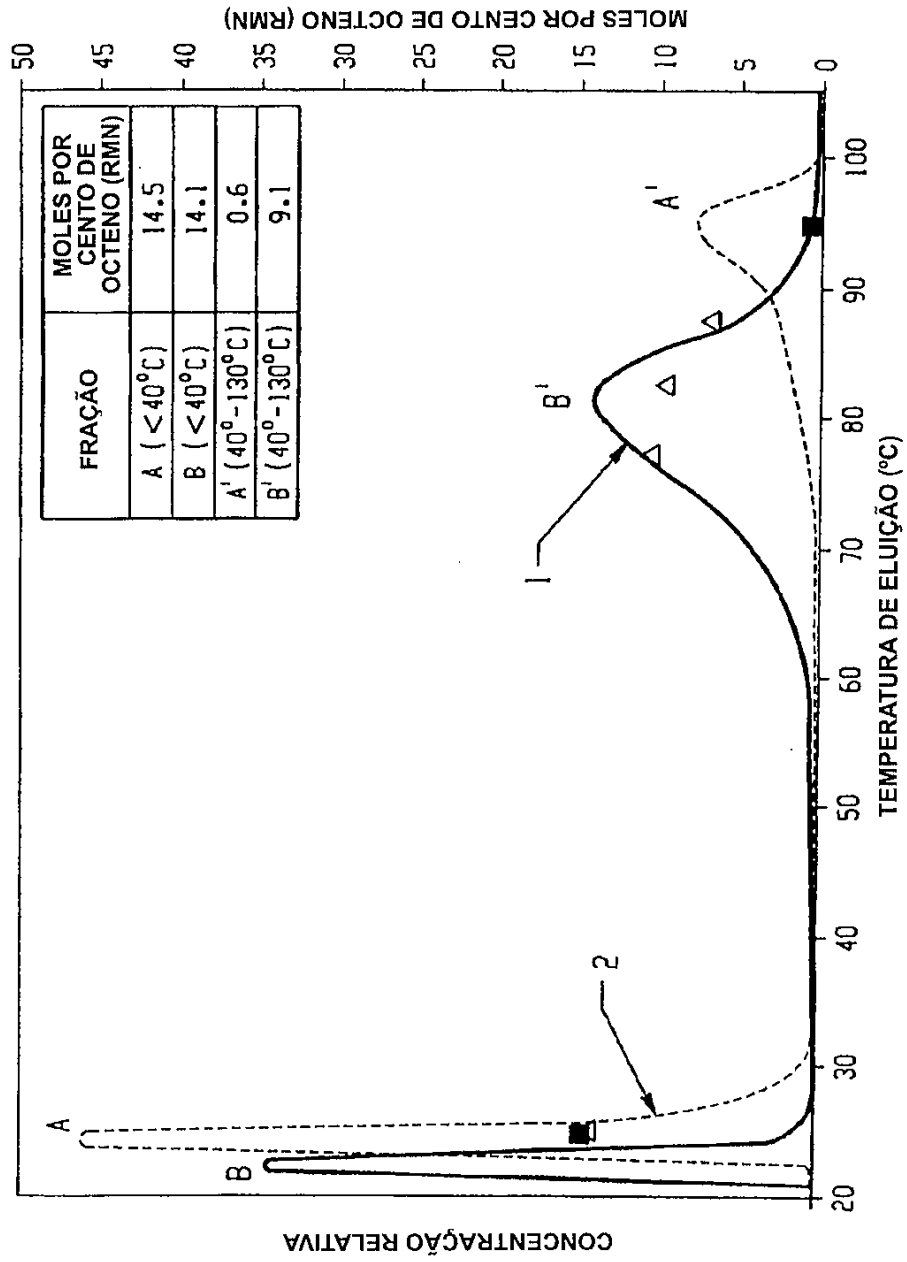
3/7



4/7



5/7



2501

6/7

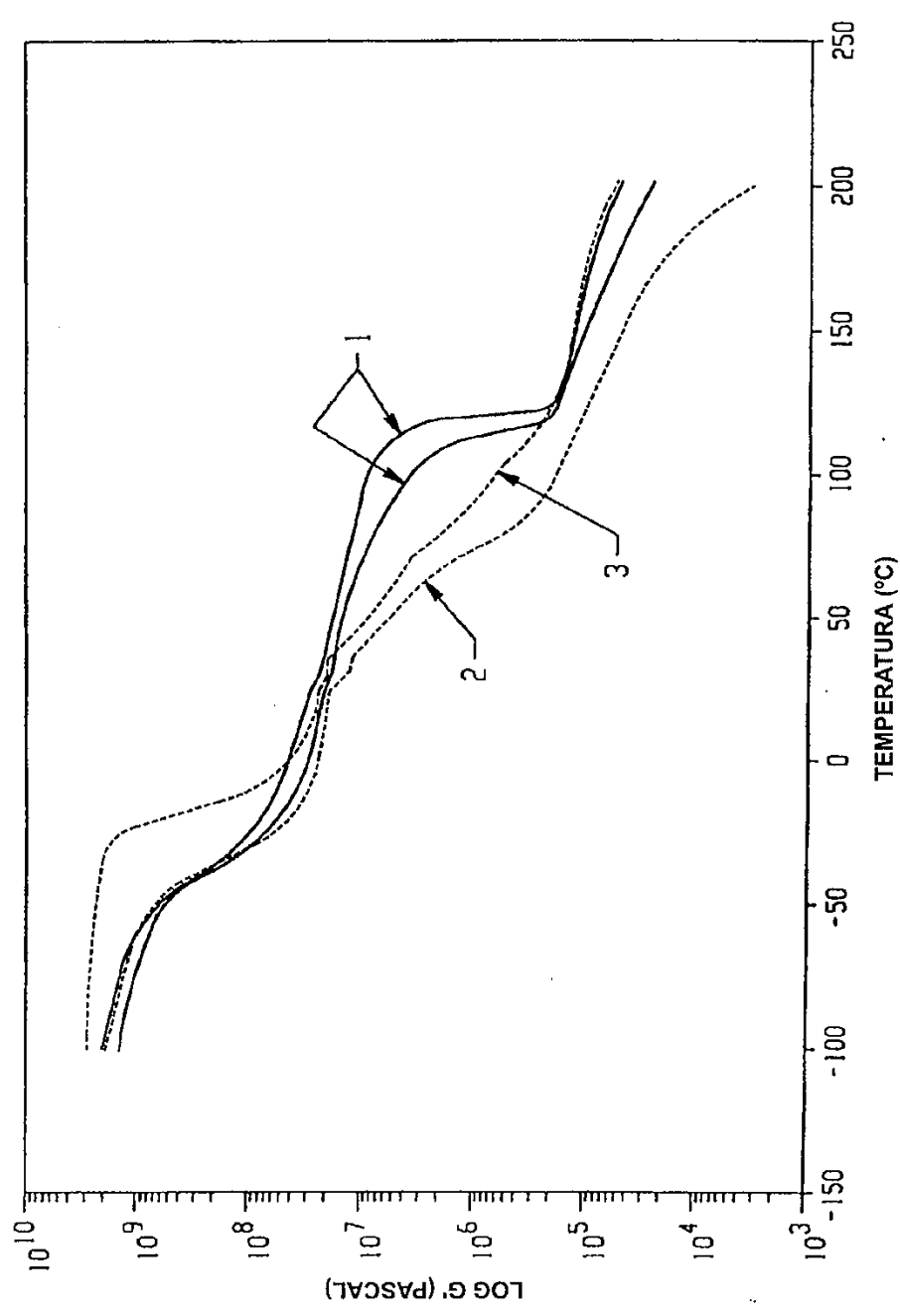


FIG.6



260

7/7

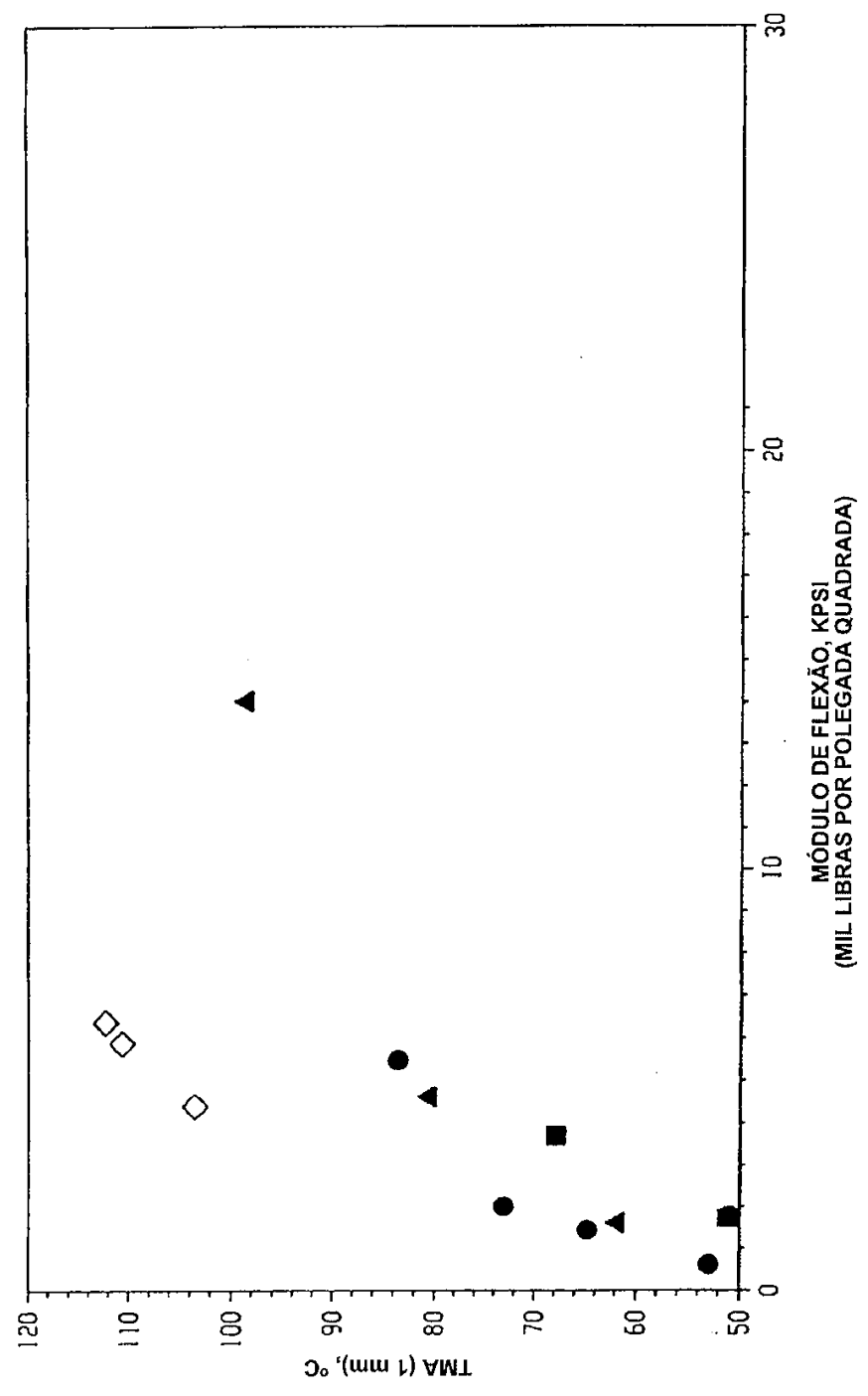


FIG.7