



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

(11) PI 0913808-0 B1



(22) Data do Depósito: 28/09/2009

(45) Data de Concessão: 05/05/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO MODIFICADA POR IMPACTO COMPREENDENDO INTERPOLÍMEROS DE ETILENO/A-OLEFINA

(51) Int.Cl.: C08L 23/00; C08F 297/08; C08F 2/36.

(30) Prioridade Unionista: 03/10/2008 US 61/102,635.

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

(72) Inventor(es): KIM WALTON; THERESA HERMEL-DA VIDOCK; HENRY HECK; PHILLIP HUSTAD; MARK BERARD.

(86) Pedido PCT: PCT US2009058539 de 28/09/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/039628 de 08/04/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 01/04/2011

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO MODIFICADA POR IMPACTO COMPREENDENDO INTERPOLÍMEROS DE ETILENO/alfa-OLEFINA As concretizações da invenção provêm uma composição modificada por impacto compreendendo interpolímeros de etileno/alfa-olefina. Os interpolímeros de etileno/alfa-olefina são caracterizados por um índice médio de blocos, ABI, maior que zero e até 1,0 e uma distribuição de peso molecular, Mw/Mn, maior que 1,3. Além disso, ou alternativamente, o interpolímero em bloco de etileno/alfa-olefina é caracterizado por ter pelo menos uma fração obtida através de Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura ("TREF"), onde a fração possui um índice de blocos maior que 0,3 e até 1,0 e o interpolímero de etileno/alfa-olefina possui uma distribuição de peso molecular, Mw/Mn, maior que 1,4.

"COMPOSIÇÃO MODIFICADA POR IMPACTO COMPREENDENDO
INTERPOLÍMEROS DE ETILENO/ α -OLEFINA"

Campo da invenção

[001] A presente invenção refere-se à modificação melhorada do impacto de polímeros termoplásticos e de misturas poliméricas dos mesmos.

Histórico da invenção

[002] Muitos polímeros e materiais diferentes vem sendo adicionados a composições poliméricas na tentativa de melhorar a resistência ao impacto das composições ou de manter a resistência ao impacto, enquanto se melhora outras propriedades. Por exemplo, a patente americana No. 5.118.753 (Hikasa et al.), aqui incorporada por referência, descreve composições elastoméricas termoplásticas que, segundo se supõe, têm baixa dureza e excelente flexibilidade, bem como propriedades mecânicas consistindo essencialmente de uma borracha de copolímero olefínico estendida com óleo e um plástico olefínico. O plástico olefínico é polipropileno ou um copolímero de polipropileno e uma alfa-olefina com 2 ou mais átomos de carbono. O Modern Plastics Encyclopedia/89, edição de meados de outubro de 1988, volume 65, número 11, páginas 110-117, cuja descrição foi aqui incorporada por referência, também discute o uso de vários elastômeros termoplásticos (TPEs) úteis para modificação de impacto. Estes incluem: TPEs de ligas elastoméricas, TPEs de engenharia, TPEs olefínicas (também conhecidas como olefinas termoplásticas ou TPOs), TPEs de poliuretano e TPEs estirênicos.

[003] As olefinas termoplásticas (TPOs) são frequentemente produzidas a partir de misturas de um material

elastomérico, tais como borracha de etileno/propileno (EPM) ou termopolímero de monômero de etileno/propileno dieno. Outros materiais ou componentes podem ser adicionados na formulação, dependendo da aplicação, inclusive óleos, cargas, e agentes de reticulação. TPOs são frequentemente caracterizados por um balanço de rigidez (módulo) e impacto a baixa temperatura, boa resistência química e amplas faixas de temperatura de uso. Devido a características como essas, as TPOs são usadas em muitas aplicações, inclusive painel automotivo e operações de fios e cabos, embalagens rígidas, artigos moldados, painéis de instrumentos e similares.

[004] A Union Carbide Chemicals e a Plastics Inc. anunciaram em 1990 o desenvolvimento de uma nova classe de poliolefinas, com boa relação custo-benefício, sob a marca Flexomer-™ Polyolefins que poderia substituir as borrachas de EPM e EPDM de alto custo. Supõe-se que essas novas poliolefinas preencheram a lacuna entre borrachas e polietileno, com módulos entre as duas faixas. O módulo da borracha e da formulação não é, porém, o único critério para avaliar uma formulação de TPO. O desempenho de impacto à baixa temperatura, frequentemente medido através de Impacto Gardner a -30°C, é às vezes também importante para o desempenho de uma composição de TPO. De acordo com os dados contidos na Figura 4 do documento "Flexomer™ Polyolefins: A Bridge Between Polyethylene and Rubbers" de M.R.Rifi, H.K.Ficker e M.A.Corwin, uma quantidade maior de poliolefina Flexomer™ precisa ser adicionada à formulação de TPO para se atingir os mesmos níveis de desempenho de Impacto Gardner à baixa temperatura encontrados na borracha de EPM padrão, o que anula em parte os benefícios da substituição por EPM/EPDM

de custo mais baixo. Por exemplo, utilizando-se os dados da Figura 4 do documento de Rifi et al., cerca de 20% (em peso) de EPM em polipropileno dá um Impacto Gardner de cerca de 22J a -30 graus Celsius, embora a mesma quantidade de poliolefina FlexomerTM dê um Impacto Gardner a -30°C de cerca de 13 J.

[005] Num documento apresentado em 24 de setembro de 1991 e na Conferência de Poliolefinas (Specialty Polyolefins Conference) (SPO'91) (págs. 43-55) em Houston, Texas, Michael P. Jeffries (gerente empresarial de polímeros ExactTM Exxpol da Exxon Chemical Company) também relata que os polímeros e plastômeros ExactTM da Exxon podem ser misturados em polipropileno para modificação de impacto. A Exxon Chemical Company, na pré-impressão da VII Conferência Internacional de Poliolefinas, página 45-66, de 24 de fevereiro de 1991, também descreve que resinas com distribuição de peso molecular estreita produzidas através de sua tecnologia EXXPOLTM apresentam viscosidade de fundido mais alta e resistência de fundida mais baixa do que as resinas Ziegler convencionais com o mesmo índice de fusão. Em outra recente publicação, a Exxon Chemical Company também ensinou que os polímeros com NMWD preparados utilizando-se um catalisador de local único criam potencial para fratura de fundido ("New Specialty Linear Polymers (SLP) for Power Cables" de Monica Hendewerk e Lawrence Spenadel, apresentado no encontro IEEE em Dallas, Texas, setembro de 1991).

[006] Sabe-se que polímeros lineares com distribuição de peso molecular estreita desvantajosamente apresentam baixa sensibilidade ao cisalhamento ou baixo valor I_{10}/I_2 , o que limita a extrusabilidade de tais polímeros. Adicionalmente,

tais polímeros possuíam baixa elasticidade de fundido, causando problemas na fabricação de fundido tal como nos processos de formação de película ou processos de moldagem por sopro (ex: manter uma bolha no processo de película soprada, ou escorrimento ("sagging") no processo de moldagem por sopro, etc.). Finalmente, tais resinas também experimentaram propriedades de fratura de fundido superficial a taxas de extrusão relativamente baixas, com processamento inaceitável e causando irregularidades superficiais no produto acabado.

[007] Assim, embora o desenvolvimento de novos polímeros com módulo mais baixo tais como as poliolefinas FlexomerTM da Union Carbide ou polímeros ExactTM da Exxon, tenha ajudado o mercado de TPO, persiste a necessidade de outros polímeros mais avançados e com boa relação custo-benefício para combinação com termoplásticos (ex: poliolefinas tais como polipropileno ou HDPE) para melhorar ou manter o módulo e/ou desempenho de impacto à temperatura ambiente ou mais baixa.

[008] Copolímeros em bloco compreendem sequências ("blocos") da mesma unidade monomérica, covalentemente ligadas a sequências de tipo diferente. Os blocos podem ser conectados numa variedade de formas, tais como A-B em estruturas dibloco e A-B-A em tribloco, onde A representa um bloco e B representa um bloco diferente. Num copolímero em multibloco, A e B podem ser conectados de várias formas diferentes e repetidos de forma múltipla. Podem ainda compreender blocos adicionais de tipo diferente. Copolímeros em multibloco podem ser polímeros em multibloco lineares ou em multibloco estrela (onde todos os blocos ligam-se aos mesmo átomo ou porção química) ou polímeros em forma de pente

("comb-like"), onde os blocos B são ligados em uma das extremidades a uma cadeia principal A.

[009] Um copolímero em bloco é criado quando duas ou mais moléculas de polímero de composição química diferente são covalentemente ligadas entre si. Embora uma grande variedade de arquiteturas de copolímero em bloco sejam possíveis, vários copolímeros em bloco envolvem a ligação covalente de blocos plásticos duros, que são substancialmente cristalinos ou vítreos, a blocos elastoméricos formando os elastômeros termoplásticos. Outros copolímeros em bloco, tais como copolímeros borracha-borracha (elastômero-elastômero), vidro-vidro e vidro-bloco cristalino são também possíveis.

[010] Um método para fabricar copolímeros em bloco consiste em produzir um "polímero vivo". Ao contrário dos processos de polimerização Ziegler-Natta típicos, os processos de polimerização viva envolvem somente as etapas de iniciação e propagação, sendo essencialmente desprovidos de reações colaterais de terminação de cadeia. Isso permite a síntese de estruturas predeterminadas e bem controladas desejáveis num copolímero em bloco. Um polímero criado num sistema "vivo" pode ter distribuição estreita ou extremamente estreita de peso molecular e ser essencialmente monodisperso (ou seja, a distribuição de peso molecular é essencialmente única). Sistemas catalíticos vivos são caracterizados por uma taxa de iniciação da ordem de ou excedendo a taxa de propagação, e a ausência de reações de terminação ou de transferência. Além disso, esses sistemas catalíticos são caracterizados pela presença de um tipo único de local ativo. Para produzir um alto rendimento de copolímero em bloco num processo de polimerização, tais catalisadores devem exibir

características vivas até um grau substancial.

[011] Os copolímeros em bloco de butadieno-isopreno foram sintetizados via polimerização aniônica utilizando a técnica de adição sequencial de monômero. Na adição sequencial, uma certa quantidade de um dos monômeros é contatada com o catalisador. Após um primeiro de tal monômero ter reagido até atingir extinção substancial, formando o primeiro bloco, uma certa quantidade do segundo monômero ou espécie de monômero é introduzida e deixada reagir para formar o segundo bloco. O processo pode ser repetido utilizando-se os mesmos ou outros monômeros anionicamente polimerizáveis. Porém, etileno e outras α -olefinas, tais como propileno, buteno, 1-octeno, etc., não são diretamente polimerizáveis em bloco por técnicas aniônicas.

[012] Sempre que a cristalização ocorrer sob condições quiescentes, o que significa polímero não submetido a forças mecânicas externas ou a resfriamento atipicamente rápido, os homopolímeros fabricados com um monômero altamente cristalizável cristalizará de um fundido e formará estruturas esféricas denominadas "esferulitas". Essas esferulitas variam de tamanho, de micrômetros a milímetros de diâmetro. Uma descrição deste fenômeno pode ser encontrada em Woodward, A.E., *Atlas of Polymer Morphology*, Hanser Publishers, New York, 1988. As esferulitas são compostas por cristalitos tipo camada denominados lamelas. Descrições podem ser encontradas em Keller, A., Sawada, S. *Makromol.Chem.* 74,190(1964) e Basset, D.C. Hodge, A.M.Olley, R.H. *Proc. Roy.Soc.London*, A377, p.25, 39, 61 (1981). A estrutura esferulítica inicia-se com um núcleo de lamelas paralelas que posteriormente se ramificam e crescem para fora a partir do núcleo no sentido

radial. Cadeias poliméricas desordenadas compõem o material entre ramificações lamelares, conforme descreve Li, L., Chan, C., Yeung, K.L., Li, J., Ng, K., Lei, Y., *Macromolecules*, 34, 316 (2001).

[013] Polietileno e copolímeros alfa-olefínicos aleatórios de etileno podem ser forçados a assumir morfologias não-esferulíticas em certos casos. Uma situação ocorre quando as condições de cristalização não são quiescentes, tais como durante o processo de película soprada ou fundida. Em ambos os casos, os fundidos são submetidos a forças externas potentes e resfriamento rápido, o que geralmente produz estruturas nucleadas em série ou "encarreadas" conforme descrito por A.Keller, M.J.Machin., *J.Macromol.Sci.Phys.*, 1,41 (1967). Uma morfologia não-esferulítica será também obtida quando as moléculas tiverem uma quantidade suficiente de α -olefina ou de outro tipo de comonômero para evitar a formação de lamelas. Essa alteração no tipo do cristal ocorre pelo fato de os comonômeros serem geralmente muito volumosos para acondicionamento dentro do cristal de etileno e, portanto, uma sequência de unidades de etileno entre comonômeros não podem formar cristal com espessura maior que a extensão naquela sequência numa conformação totalmente trans ("all-trans"). Eventualmente, as lamelas precisariam se tornar tão finas que o dobramento da cadeia em estruturas lamelares já não seria favorável. Neste caso, são observados cristais micelares franjados ou empacotados conforme descrito em S.Bensason, J.Minick, A.Moet, S.Chum, A.Hiltner, E.Baer, *J.Polym. Sci.B: Polym.Phys.* 34, 1301 (1996). Estudos de frações de polietileno de baixo peso molecular fornecem um entendimento

do número de unidades etilênicas consecutivas necessárias para formar uma lamela de cadeia dobrada. Conforme descrito em L.Mandelkern, A.Prasad, R.G.Alamo, G.M.Stack, *Macromolecules*, 23, 3696 (1990) são necessários segmentos de cadeia polimérica com pelo menos 110 unidades de etileno para o dobramento de cadeia. Abaixo deste número de unidades de etileno, frações de baixo peso molecular formam cristais de cadeia estendida, ao passo que polietileno com pesos moleculares típicos forma micelas franjadas e cria uma morfologia do tipo granular.

[014] Um quarto tipo de morfologia de polímero em estado sólido foi observado em copolímeros em bloco de α -olefina preparados através de polimerização aniônica em batelada de butadieno, seguido por hidrogenação do polímero resultante. À temperatura de cristalização dos segmentos de etileno, os blocos amorfos podem ser ou vítreos ou elásticos. Estudos de cristalização dentro de uma matriz vítrea utilizaram diblocos de estireno-etileno (S-E) conforme descrito em Cohen, R.E., Cheng, P.L., Douzinas, J., Kofinas, P., Berney, C.V., *Macromolecules*, 23, 324 (1990) e diblocos de etileno-vinilciclohexano (E-VCH) conforme descrito em Loo, Y.L., Register, R.A., Ryan, A.J., Dee G.T., *Macromolecules* 34, 8968 (2001). A cristalização dentro de uma matriz elástica foi estudada utilizando-se diblocos de etileno-(3-metil-buteno), conforme descrito em Quiram, D.J., Register, R.A., Marchand, G.R., Ryan, A.J. *Macromolecules* 30, 8338 (1997) e empregando-se diblocos de etileno-(estireno-etileno-buteno) conforme descrito em Loo, Y.L., Register, R.A., Ryan, A.J. *Macromolecules* 35, 2365 (2002). Quando a matriz era vítrea ou elástica, porém com um alto grau de segregação

entre os blocos, a estrutura em estado sólido exibiu a morfologia clássica de copolímeros amorfos em bloco, tal como estireno-butadieno-estireno (SBS), nos quais os diferentes segmentos poliméricos foram restringidos em microdomínios com aproximadamente 25 nm de diâmetro. A cristalização dos segmentos de etileno nesses sistemas foi principalmente restringida nos microdomínios resultantes. Os microdomínios podem assumir a forma de esferas, cilindros, lamelas ou outras morfologias. A dimensão mais estreita de um microdomínio, tal como perpendicular ao plano da lamela, é restringida a $< 60\text{nm}$ nesses sistemas. É mais típico encontrar constrições no diâmetro das esferas e cilindros, e a espessura da lamela em $< 30\text{ nm}$. Tais materiais podem ser designados como separados em microfases. A Figura 28 mostra a espessura de domínio lamelar prevista para copolímeros em dibloco de etileno/octeno monodispersos com diferentes valores de peso molecular total e % molar de Δ octeno. A Figura mostra que, mesmo com diferenças muito grandes no teor de octeno dos blocos, os pesos moleculares superiores a 180.000 g/mol são necessários para se obter tamanhos de domínio de 50 nm. A alta viscosidade, que é inevitável com tais pesos moleculares altos complica muito a produção e o processamento desses materiais. O cálculo aplicou-se aos resultados teóricos de Matsen, M.W.; Bates, F.S. *Macromolecules* (1996) 29, 1091 a uma temperatura de 140°C , uma relação característica de 7,5 e uma densidade de fundido de $0,78\text{ g/cm}^3$. A correlação existente entre a % molar de octeno e χ foi determinada utilizando-se os resultados experimentais de Reichart, G.C. et al., *Macromolecules* (1998) 31, 7886.

[015] Copolímeros em bloco contendo blocos tanto cristalinos como amorfos podem cristalizar de fundidos desordenados, em vez de fundidos separados em fases, e produzir um arranjo regular de lamelas cristalinas, conforme descrito em Rangarajan, P., Register, R.A., Fetters, L.J. *Macromolecules*, 26, 4640 (1993). A espessura lamelar desses materiais é controlada pela composição e pelo peso molecular de ambos os blocos conforme descrito nas teorias de Dimarzio, E.A., Guttman, C.M. Hoffman, J.D. *Macromolecules*, 13, 1194 e Whitmore, M.D., Noolandi, J. *Macromolecules*, 21, 1482 (1988). Para um copolímero em bloco baseado em etileno, a espessura máxima da região cristalina dessas morfologias é igual à espessura máxima de um cristal de polietileno de alta densidade que é de cerca de 22 nm.

[016] Esses materiais baseados em polimerização aniônica em batelada podem ser adicionalmente caracterizados como tendo distribuições de peso molecular muito estreitas, tipicamente com $M_w/M_n < 1,2$ e distribuições de peso molecular correspondentemente estreitas de seus segmentos individuais. Também foram examinados somente na forma de copolímeros em dibloco e tribloco, já que estes são mais facilmente sintetizados via polimerização aniônica viva do que estruturas com números mais altos de blocos.

[017] Copolímeros em bloco de monômeros olefínicos preparados utilizando catalisadores via polimerização viva foram recentemente examinados por Domski, G.J.; Rose, J.M.; Coates, G.W.; Bolig, A.D.; Brookhart, M., em *Prog. Polym. Sci.* 32, 30-92, (2007). Alguns desses copolímeros em bloco monodispersos também mostraram a morfologia clássica de copolímeros em bloco amorfos tal como estireno-butadieno-

estireno (SBS). Vários desses copolímeros em bloco contém segmentos ou blocos cristalizáveis, e a cristalização dos segmentos nesses sistemas foi principalmente restringida aos microdomínios resultantes. Polipropileno-bloco-poli(etileno-co-propileno) sindiotático e polipropileno-bloco-poli(etileno-sindiotático), conforme descritos em Ruokolainen, J., Mezzenga, R., Frederickson, G.H., Kramer, E.J., Hustad, P.D. e Coates, G.W. em *Macromolecules*, 38(3); 851-860 (2005), formam morfologias separadas em fases com tamanhos de domínio consistentes com copolímeros em bloco monodispersos (<60 nm). De forma similar, o polietileno-bloco-poli(etileno-co-propileno)s, conforme descrito de Matsugi, T.; Matsui, S.; Kojoh, S.; Takagi, Y.; Inoue, Y.; Nakano, T.; Fujita, T.; Kashiwa, N. em *Macromolecules*, 35(13); 4880-4887 (2002) são descritos como tendo morfologias separadas em microfases. Alega-se que os polipropileno-bloco-poli(etileno-co-propileno)s atáticos com distribuições de peso molecular estreitas ($M_w/M_n = 1,07 - 1,3$) conforme descrito em Fukui Y, Murata M. *Appl. Catal. A* 237, 1-10 (2002), formam morfologias separadas em microfases quando misturados com polipropilenos isotáticos, com domínios de poli(etileno-co-propileno) amorfos entre 50-100 nm. Não foi observada separação em microfases no copolímero em bloco a granel.

[018] Os copolímeros olefínicos em dibloco e tribloco nos quais os dois tipos de bloco são amorfos também foram preparados utilizando-se técnicas de polimerização viva de olefina. Um copolímero de poli(1-hexeno)-bloco-poli(metileno-1,3-ciclopenteno)-bloco-poli(1-hexeno) em tribloco, conforme descrito por Jayaratne K.C., Keaton, R.J., Henningsen, D.A., Sita L.R. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 10490-10491 (2000) com $M_n = 30.900$

g/mol e $M_w/M_n = 1,10$ demonstrou uma morfologia separada em microfases com cilindros de poli(metileno-1,3-ciclopentano) com cerca de 8nm de largura. Poli(metileno-1,3-ciclopenteno-co-viniltetrametileno)-bloco-poli(etileno-co-norborneno) e poli(etileno-co-propileno)-bloco-poli(etileno-co-norborneno), conforme descritos por Yoon, J.; Mathers, R.T.; Coates, G.W.; Thomas, E.L. em *Macromolecules*, 39(5), 1913-1919 (2006), também mostra morfologias separadas em fases. O poli(metileno-1,3-ciclopentano-co-viniltetrametileno)-bloco-poli(etileno-co-norborneno), com $M_n = 450.000$ g/mol e $M_w/M_n = 1,41$ possui domínios alternantes de 68 e 102 nm, ao passo que o poli(etileno-co-propileno)-bloco-poli(etileno-co-norborneno) com $M_n = 576,000$ g/mol e $M_w/M_n = 1,13$ possui domínios dimensionados em 35-56 nm. Essas amostras demonstram a dificuldade em se obter tamanhos de domínio $> 60\text{nm}$, já que pesos moleculares muito grandes são necessários para se obter domínios tão grandes.

[019] A obtenção de morfologias de copolímero em bloco separadas em microfases geralmente requer interações dispersivas não favoráveis entre os segmentos dos blocos diferentes, conforme caracterizado pelo parâmetro χ de Flory-Huggins e altos pesos moleculares. Para representar o peso molecular médio de bloco como N , um dibloco típico de polidispersidade estreita contendo quantidades iguais em volume dos dois blocos requer um valor de χ vezes N maior que 5,25 para que o fundido apresente uma morfologia de microfases ordenada conforme mostrado por L.Leibler, *Macromolecules* 13, 1602 (1980). Esse valor mínimo de χN para se obter a ordem aumenta em até cerca de 6 para copolímeros em tribloco com volumes iguais dos dois tipos de bloco. À

medida que o número de blocos por molécula aumenta ainda mais, o χN requerido também aumenta e se aproxima assintoticamente de 7,55 no limite de um grande número de blocos por molécula, conforme mostra T.A. Kavassalis, M.D., Whitmore, *Macromolecules* 24, 5340 (1991). Embora tenham sido mostrados multiblocos tais como pentablocos que proporcionam uma melhora substancial nas propriedades mecânicas conforme descrito em T.J.Hermel, S.F.Hahn, J.A.Chaffin, W.W. Gerberich, F.S.Bates, *Macromolecules* 36, 2190 (2003), o peso molecular total desses multiblocos precisa ser grande para satisfazer às exigências estabelecidas para morfologias ordenadas de fundido. Já que as exigências de energia para processar um polímero aumentam nitidamente em relação ao peso molecular, as oportunidades comerciais de tais multiblocos podem ser limitadas.

[020] Porém, estudos teóricos de S.W.Sides, G.H.Frederickson, *J.Chem.Phys.* 121, 4974 (2004) e D.M.Cook, A.Shi, *Macromolecules* 39, 6661 (2006) demonstraram que o χN mínimo para morfologias ordenadas diminui à medida que a polidispersidade de um ou dos dois tipos de bloco aumenta. Quando os dois tipos de bloco tiverem uma distribuição mais provável de extensão, ou seja, quando a relação de média de peso para peso molecular médio numérico de bloco for de 2, o valor mínimo de χN , onde N é a extensão média numérica de bloco, para se atingir uma morfologia ordenada será 2 para volumes iguais dos dois tipos de bloco, conforme demonstrado por I.I.Potemkin, S.V.Panyukov, *Phys. Rev. E.* 57, 6902 (1998) para multiblocos no limite média-campo. Esse valor mais baixo em χN converte-se numa redução substancial no peso molecular total para um multibloco ordenado de fundido, com uma queda,

portanto, nos custos de processamento.

[021] Outra prognóstico de interesse preparado por Potemkin, Panyukov e também por Matsen, M.W., Phys.Rev. Lett. 99, 148304 (2007) é que cada transição de morfologia, inclusive a transição de desordem para ordem, não ocorre abruptamente como em copolímeros em bloco monodispersos. Em vez disso, existem regiões de fases coexistentes ao longo de cada contorno. Ao longo dos contornos ordem-ordem, a composição global de uma molécula pode determinar a forma como ocorre a partição entre fases. Por exemplo, diblocos polidispersos ao longo do contorno entre fases cilíndricas e lamelares podem ter lamelas na forma de diblocos mais simétricos ao passo que os assimétricos tendem a formar cilindros. Nas imediações do contorno ordem-desordem, moléculas com blocos mais longos podem formar uma morfologia ordenada, ao passo que aquelas com blocos menores permanecerão desordenadas. Em alguns casos, essas moléculas desordenadas podem formar uma microfase distinta. Alternativamente, a localização dessas moléculas pode ser direcionada para o centro dos domínios ordenados de forma similar ao intumescimento do domínio de ocorre quando um homopolímero é misturado com um copolímero em bloco (Matsen, M.W., Macromolecules 28, 5765 (1995)).

[022] Além de permitir a separação em microfases com valores mais baixos de χN , também existe a hipótese de a polidispersidade de extensão de bloco exercer um efeito pronunciado sobre o espaçamento do domínio das estruturas ordenadas. O tamanho dos microdomínios em copolímeros em bloco monodispersos é basicamente uma função do peso molecular médio de um bloco, N , sendo tipicamente da ordem de

~20-50 nm. Porém, foi previsto que a polidispersidade leva a espaçamentos maiores de domínio se comparada com copolímeros em bloco monodispersos equivalentes (Cooke, D.M.; Shi, A.C. *Macromolecules*, 39, 6661-6671 (2006); Matsen, M.W., *Eur. Phys. J. E.*, 21, 199-207 (2006). Os efeitos da polidispersidade sobre o comportamento de fase também foi demonstrado experimentalmente. Matsushita e colaboradores atingiram polidispersidade misturando uma série de poliestireno-*b*-poli(2-vinilpiridina)s monodispersas (Noro, A.; D.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Macromolecules*, 38, 4371-4376 (2005)). Register e colaboradores descobriram morfologias ordenadas numa série de poliestireno-*b*-poli(ácido acrílico)s sintetizados utilizando uma técnica de polimerização controlada via radical livre (Bendejacq, D.; Ponsinet, V.; Joanicot, M.; Loo, Y.L.; Register, R.A. *Macromolecules*, 35, 6645-6649 (2002)). Mais recentemente, Lynd e Hillmyer (Lynd, N.A.; Hillmyer, M.A. *Macromolecules*, 38, 8803-8810 (2005) avaliaram uma série de poli(etileno-*alt*-propileno)s monodispersos cuja cadeia era estendida com um bloco de poli(DL-lactídeo) utilizando técnicas sintéticas que introduziam polidispersidade no bloco de poli(DL-lactídeo). Em todos esses exemplos a polidispersidade levou a um aumento nos espaçamentos de domínio, sugerindo que os blocos mais longos exercem um papel maior na determinação do tamanho do domínio. Em alguns casos, a polidispersidade também provocou mudanças no tipo de morfologia ordenada. A gama de técnicas para síntese de copolímeros em bloco polidispersos é extremamente limitada, sendo especialmente difícil introduzir polidispersidade em blocos múltiplos e ao mesmo tempo manter uma alta fração de copolímero em bloco.

[023] A tendência de extensões de bloco mais longas terem um papel maior na determinação de tamanho de domínio, combinada com a capacidade de intumescimento de domínios, cria um potencial para tamanhos de domínio muito maiores do que os observados em copolímeros em bloco monodispersos típicos. A capacidade de essas moléculas serem ordenadas e outras desordenadas contribui para a formação de domínio intumescidos. A morfologia desses sistemas pode ser denominada separação em mesofases dirigida para copolímero em bloco.

[024] Seria útil prover um copolímero olefínico em bloco com uma distribuição de peso molecular total e distribuição de peso molecular de segmento tais que M_w/M_n seja $> 1,4$, ou seja, separados em mesofases. Seria também útil prover um material que fosse um copolímero em multibloco com uma distribuição no número de blocos.

[025] Além disso, existe uma necessidade ainda não atendida de copolímeros em bloco separados em mesofases baseados em etileno e α -olefinas. Também persiste a necessidade de copolímeros em bloco com baixos pesos moleculares ($M_w < 250.000$ g/mol) que formem domínios maiores que aqueles de copolímeros em bloco monodispersos do estado da técnica, a saber, maiores que 60nm na menor dimensão. Outra necessidade seria um método para a fabricação de tais copolímeros em bloco.

Sumário da invenção

[026] A invenção provê uma composição que compreende:

(A) uma composição polimérica termoplástica, e

(B) uma quantidade modificadora de impacto de um interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina, em que tal

interpolímero compreende blocos duros e blocos moles e que é definido por uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , na faixa de cerca de 1,4 a cerca de 2,8 e:

(a) possui pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, em que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

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

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

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

$$\text{J/g,}$$

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

onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C ; ou

(c) é definido por uma recuperação elástica, Re , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -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/ α -olefina for substancialmente livre de uma fase reticulada:

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

(d) possui uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração possui um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento maior do

que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui 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 daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou

(e) possui um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$ e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a relação de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de cerca de 1:1 a cerca de 9:1; ou

(f) é definido por um índice médio de blocos maior que zero e de cerca de até 1,0 e sendo que o interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina é separado em mesofases.

[027] Além disso, a invenção provê uma composição que compreende um copolímero em bloco de etileno/ α -olefina, sendo que o copolímero é definido por um peso molecular médio maior que 40.000 g/mol, uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , na faixa de cerca de 1,4 a cerca de 2,8, e uma diferença em moles por cento de teor de α -olefina entre o bloco mole e o bloco duro maior que cerca de 20 moles por cento; e um ou mais copolímeros olefínicos.

[028] A invenção também provê um artigo fabricado com as composições acima descritas.

Breve descrição dos desenhos

[029] A Figura 1 mostra uma relação de ponto de fusão/densidade para copolímeros olefínicos em bloco separados em mesofases (representados por losangos) em comparação com copolímeros aleatórios tradicionais (representados por quadrados);

[030] A Figura 2 mostra gráficos de DSC-CRYSTAF delta como função de Entalpia de Fusão DSC para diversos polímeros. Os losangos representam copolímeros de etileno/octeno aleatórios e os círculos representam os Exemplos de polímero de 29-40;

[031] A Figura 3 mostra o efeito de densidade sobre a recuperação elástica para películas não orientadas feitas de copolímeros olefínicos em bloco (representados pelos quadrados e círculos) e copolímeros tradicionais (representados pelos triângulos que são os diversos polímeros Dow AFFINITY®) (The Dow Chemical Company). Os quadrados representam copolímeros de etileno/buteno da invenção, e os círculos representam os copolímeros de etileno/octeno da invenção;

[032] A Figura 4 é um gráfico de teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionado por Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura ("TREF") versus temperatura de eluição TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (representado pelos círculos) e polímeros comparativos E e F (representados pelos símbolos "X"). Os losangos representam os copolímeros de etileno/octeno aleatórios tradicionais;

[033] A Figura 5 é um gráfico do teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionado por TREF versus temperatura de eluição ATREF da fração para o polímero do Exemplo 5 para o Comparativo F*. Os quadrados representam o Exemplo de Polímero F*; e os triângulos representam o Exemplo de Polímero 5. É também mostrada a distribuição de temperatura ATREF para o Exemplo 5 (curva 1) e comparativo F* (curva 2);

[034] A Figura 6 é um gráfico do logaritmo de módulo de armazenamento como função de temperatura para copolímero de etileno/1-octeno comparativo (curva 2) e copolímero de propileno/etileno (curva 3) e para dois copolímeros em bloco de etileno/1-octeno preparados com diferentes quantidades de agente de translação de cadeia (curvas 1);

[035] A Figura 7 mostra um gráfico de fração molar logarítmica natural de etileno para copolímeros de etileno/ α -olefina aleatórios como função do inverso de temperatura de pico de fusão DSC ou temperatura de pico ATREF. Os quadrados preenchidos representam pontos de dados obtidos de copolímeros de etileno/ α -olefina aleatórios homogeneamente ramificados em ATREF; e os quadrados vazios representam pontos de dados obtidos de copolímeros de etileno/ α -olefina aleatórios homogeneamente ramificados em DSC. "P" é a fração molar de etileno; "T" é a temperatura em Kelvin;

[036] A Figura 8 é um gráfico construído com base na equação de Flory para copolímeros de etileno/ α -olefina aleatórios para ilustrar a definição de "índice de blocos". "A" representa o copolímero aleatório perfeito e total; "B" representa um "segmento duro" puro; e "C" representa o copolímero em bloco perfeito e total tendo o mesmo teor de comonômero de "A". A, B, e C definem uma área triangular na qual a maioria das frações TREF se enquadram;

[037] A Figura 9 é um gráfico do índice de blocos calculado para cada fração TREF para quatro polímeros. Os losangos representam o Polímero F* com um índice médio de blocos de 0; os triângulos representam o Polímero 5 com um índice médio de blocos de 0,53; e os quadrados representam o Polímero 8 com um índice médio de blocos de 0,59; e o "X"

representa o Polímero 20 com um índice médio de blocos de 0,20;

[038] A Figura 10 é um gráfico do índice de blocos calculado para cada fração TREF para dois copolímeros em bloco; as barras preenchidas representam o Polímero 18B; e as barras não preenchidas representam o Polímero 5;

[039] A Figura 11 é um gráfico o índice médio de blocos calculado para nove polímero diferentes como uma função de concentração de dietil zinco durante a polimerização, em termos de " $[Zn/C_2H_4]*1000$." "x" representa um copolímero em bloco de etileno/propileno (Polímero 23); os dois triângulos representam dois copolímeros de etileno/buteno (Polímero 21 e Polímero 22); e os quadrados representam copolímeros de etileno/octeno preparados com níveis diferentes de dietil zinco (inclusive um preparado sem dietil zinco);

[040] A Figura 12 é um gráfico da raiz quadrada do segundo momento do índice de blocos médio ponderal como função de $[Zn/C_2H_4]*1000$;

[041] A Figura 13 é uma representação de um perfil DSC normal para um copolímero olefínico em bloco;

[042] A Figura 14 é um perfil DSC ponderado obtido convertendo-se a Figura 13;

[043] A Figura 15 é um espectro ^{13}C NMR do Polímero 19^a;

[044] A Figura 16 é uma imagem AFM do Ex.32 ampliada ~30000X;

[045] A Figura 17 é uma imagem AFM do Ex. 33 ampliada ~3000X;

[046] A Figura 18 é uma imagem AFM ampliada ~3.000X do Ex.34;

[047] A Figura 19 mostra uma imagem TEM ampliada ~30.000X

do Ex. 34;

[048] A Figura 20 é uma imagem AFM de um copolímero estirênico em bloco (SBC, 28% peso estireno, 83 moles por cento de "butano" no Bloco-B, $M_n = 64.000$ g/mol) ampliada 30.000X;

[049] A Figura 21 é um gráfico de dureza Shore A x Densidade para os Exemplos 26, 27, 30 e 31;

[050] A Figura 22 é um gráfico de Módulo versus Densidade para os Exemplos 26, 27, 30 e 31;

[051] A Figura 23 é um gráfico de Deformação Permanente à Compressão a 70°C versus Shore A para os Exemplos 26, 27, 30 e 31;

[052] A Figura 24 é um gráfico de módulo de armazenamento logarítmico como função de temperatura para os Exemplos 27 e 31;

[053] A Figura 25 é um gráfico de $\tan \delta$ como função de temperatura para os Exemplos 26 e 30;

[054] A Figura 26 é um gráfico de $\tan \delta$ como função de temperatura para os Exemplos 27 e 31;

[055] A Figura 27 é um gráfico de Deformação Permanente à Compressão a 70°C versus Shore A para Misturas 1, 2, 3, e 4. As misturas 1 e 2 compreendem 35% OBC, 50% óleo e 15% hPP e as misturas 3 e 4 compreendem 28% OBC, 60% óleo e 12% hPP;

[056] A Figura 28 é um gráfico da espessura prevista de cada domínio para um copolímero em dibloco de etileno/octeno monodisperso preparado com 50% de cada tipo de bloco com diferentes valores de peso molecular da cadeia principal, medido através de GPC convencional, e diferentes níveis de moles por cento de Δ octeno;

[057] A Figura 29 mostra espectros de refletância para os

Exemplos 35-38 e um copolímero aleatório comparativo AFFINITY®1280G da The Dow Chemical Company. O copolímero aleatório mostra pouca refletância (<10%) da luz na faixa explorada, ao passo que os exemplos da invenção mostram maior refletância nessa faixa;

[058] A Figura 30 mostra espectros de refletância para os Exemplos 29, 30, 32 e 33 e o AFFINITY® 1280G comparativo da The Dow Chemical Company. O copolímero aleatório mostra pouca refletância (<10%) da luz na faixa explorada, ao passo que os exemplos inventivos mostram maior refletância nessa faixa;

[059] A Figura 31 mostra espectros de refletância para os Exemplos 34, 39 e 40 e o AFFINITY® 1280G comparativo da The Dow Chemical Company. O copolímero aleatório mostra pouca refletância (<10%) da luz na faixa explorada, ao passo que os exemplos inventivos mostram maior refletância nessa faixa;

[060] A Figura 32 mostra espectros de refletância para os Exemplos 26 e 26. Esses exemplos mostram pouca refletância (<12%) da luz na faixa explorada;

[061] A Figura 33 é um gráfico de I_{10}/I_2 como função da diferença no teor de octeno (mol %) dos segmentos duros e moles, designados como Δ octeno;

[062] A Figura 34 mostra um gráfico de Calor de Fusão vs. Temperatura de Eluição ATREF para frações de copolímeros de etileno-octeno aleatórios e para frações do Exemplo 34 da invenção;

[063] A Figura 35 mostra um gráfico de Temp. DSC vs. moles por cento de octeno para frações ATREF de copolímeros de etileno-octeno aleatórios e para frações do Exemplo 34 da invenção; e

[064] A Figura 36 compara a morfologia da formulação 15

da invenção com a formulação comparativa CF9.

Descrição das concretizações da invenção

Definições Gerais

[065] "Polímero" significa um composto polimérico preparado polimerizando-se monômeros, sejam de tipo igual ou diferente. O termo genérico "polímero" abrange os termos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero", bem como "interpolímero".

[066] "Interpolímero" significa um polímero preparado através da polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (que é geralmente empregado para referir-se a um polímero preparado a partir de dois monômeros diferentes), bem como o termo "terpolímero" (que é geralmente empregado para referir-se a um polímero preparado a partir de três tipos diferentes de monômeros). Também abrange polímeros preparados através da polimerização de quatro ou mais tipos de monômeros.

[067] O termo "interpolímero de etileno/ α -olefina" geralmente refere-se a polímeros compreendendo etileno e uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Preferivelmente, etileno compreende a maior parte da fração molar do polímero total, ou seja, o etileno compreende pelo menos cerca de 50 moles por cento do polímero total. Mais preferivelmente, etileno compreende pelo menos cerca de 60 moles por cento, pelo menos cerca de 70 moles por cento, ou pelo menos cerca de 80 moles por cento, com o restante substancial do polímero total compreendendo pelo menos um outro comonômero que é preferivelmente uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a

composição preferida compreende um teor de etileno superior a cerca de 75 moles por cento do polímero total e um teor de octeno de cerca de 5 a cerca de 25, preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 20 moles por cento do polímero total e mais preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 20 moles por cento do polímero total. Para muitos copolímeros de etileno/buteno, a composição preferida compreende um teor de etileno maior que cerca de 60 moles por cento do polímero total e um teor de buteno de cerca de 10 a cerca de 40, preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 35 moles por cento do polímero total, e mais preferivelmente de cerca de 25 a cerca de 30 moles por cento do polímero total. Para muitos copolímeros de etileno/propileno, a composição preferida compreende um teor de etileno maior que cerca de 40 moles por cento do polímero total e um teor de propileno de cerca de 15 a cerca de 60, preferivelmente de cerca de 25 a cerca de 50 moles por cento do polímero total, e mais preferivelmente de cerca de 35 a cerca de 45 moles por cento do polímero total. Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina não incluem aqueles produzidos com baixos rendimentos ou com uma quantidade mínima ou como sub-produto de um processo químico. Embora os interpolímeros de etileno/ α -olefina possam ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de etileno/ α -olefina produzidos dessa forma são substancialmente puros e freqüentemente compreendem um componente importante do produto de reação de um processo de polimerização.

[068] O termo "cristalino", quando empregado, refere-se a um polímero ou a um segmento que possui uma transição de primeira ordem ou ponto de fusão cristalina (T_m) conforme determinado por calorimetria diferencial exploratória (DSC)

ou técnica equivalente. O termo pode ser usado reciprocamente com o termo "semicristalino". Os cristais podem apresentar-se como pilhas de cristais lamelares intimamente agrupados, lamelas formando os braços de esferulitas, ou como cristais micelares lamelares ou frangeados isolados. O termo "amorfo" refere-se a um polímero sem ponto de fusão cristalina, conforme determinado por calorimetria diferencial exploratória (DSC) ou técnica equivalente.

[069] O termo "copolímero em multibloco" ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero compreendendo duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintos (também designados "blocos") preferivelmente unidos de forma linear, ou seja, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas extremidade-a-extremidade com respeito à funcionalidade etilênica polimerizada, em vez de na forma pendente ou enxertada. Numa concretização preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero neles incorporado, na densidade, na quantidade de cristalinidade, no tamanho do cristalito atribuível a um polímero de tal composição, no tipo ou grau de taticidade (isotática ou sindiotática), regio-regularidade ou regio-irregularidade, na quantidade de ramificação, incluindo a ramificação de cadeia longa ou hiper-ramificação, na homogeneidade ou em qualquer outra propriedade física ou química. Os copolímeros em multibloco são caracterizados por distribuições típicas tanto do índice de polidispersidade (PDI ou M_w/M_n), distribuição de extensão de bloco, como da distribuição de número de blocos devido ao processo típico de fabricação dos copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos num processo contínuo, os polímeros desejavelmente possuem PDI de cerca de 1,4 a cerca

de 3,5, preferivelmente de cerca de 1,4 a cerca de 3,5, mais preferivelmente de cerca de 1,5 a 2,5 e o mais preferivelmente de cerca de 1,6 a cerca de 2,5 ou de cerca de 1,6 a cerca de 2,1. Quando produzidos num processo de batelada ou semibatelada, os polímeros possuem PDI de cerca de 1,4 a cerca de 2,9, preferivelmente de cerca de 1,4 a cerca de 2,9, preferivelmente de cerca de 1,4 a cerca de 2,5, mais preferivelmente de cerca de 1,4 a cerca de 2,0 e o mais preferivelmente de cerca de 1,4 a cerca de 1,8. Observa-se que "bloco(s)" e "segmento(s)" são aqui utilizados reciprocamente. Além disso, os blocos do polímero possuem um PDI na faixa de cerca de 1,4 a cerca de 2,5, preferivelmente na faixa de cerca de 1,4 a cerca de 2,3, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 1,5 a cerca de 2,3.

[070] "Quantidade modificadora de impacto de interpolímero em multibloco de etileno/ α -olefina" é uma quantidade de interpolímero em multibloco de etileno/ α -olefina adicionada a uma dada composição polimérica de forma tal que a resistência ao impacto sob entalhe Izod da composição à temperatura ambiente ou abaixo é mantido ou aumentado em comparação com dita resistência ao impacto sob impacto Izod de dita composição à mesma temperatura sem adição do interpolímero em multibloco de etileno/ α -olefina ou de forma tal que a ductilidade percentual da composição é igual ou maior que 50% a -20°C.

[071] Conforme aqui utilizado, o termo "separação em mesofases" significa um processo no qual blocos poliméricos são localmente segregados para formar domínios ordenados. A cristalização dos segmentos de etileno nesses sistemas é principalmente restringida aos mesodomínios resultantes e

tais sistemas podem ser designados como "separados em mesofases". Esses mesodomínios podem assumir a forma de esferas, cilindros, lamelas, ou outras morfologias conhecidas para copolímeros em bloco. A dimensão mais estreita de um domínio, tal como perpendicular ao plano da lamela, é geralmente maior que cerca de 40 nm nos copolímeros em bloco separados em mesofases da presente invenção.

[072] O interpolímero de etileno/ α -olefina pode ter um valor χ_N , onde N é a extensão média numérica de blocos na faixa de cerca de 2 a cerca de 20, preferivelmente na faixa de cerca de 2,5 a cerca de 15, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 3 a cerca de 10.

[073] Na descrição a seguir, todos os números descritos na presente invenção são valores aproximados, independentemente se a palavra "cerca de" ou "aproximado" for utilizada em relação aos mesmos. Eles podem variar em 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou às vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que uma faixa numérica com um limite inferior, R^L e um limite superior, R^U , for descrita, qualquer número enquadrado na faixa é especificamente descrito. Em especial, os números seguintes dentro da faixa são especificamente descritos: $R = R^L + k * (R^U - R^L)$, onde k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, ou seja, 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, conforme definida acima, é também especificamente descrita.

[074] Concretizações da invenção provêm uma nova classe

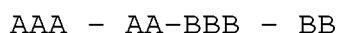
de interpolímeros em bloco de etileno/ α -olefina (adiante designado "polímero da invenção", "interpolímeros de etileno/ α -olefina" ou suas variações). Os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem etileno e um ou mais comonômeros de α -olefina copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas, sendo que os polímeros são separados em mesofases. Ou seja, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são interpolímeros em bloco, preferivelmente interpolímeros ou copolímeros em multibloco. Os termos "interpolímero" e "copolímero" são usados na presente invenção reciprocamente. Em algumas concretizações, o copolímero em 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 maior. "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente, As e Bs são ligados de forma substancialmente linear, e não numa forma ramificada ou em estrela. Segmentos "duros" referem-se a blocos de unidades polimerizadas nos quais etileno está presente numa 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 concretizações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo o etileno. Segmentos "moles", por

outro lado, referem-se 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 concretizações, o teor dos segmentos moles 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.

[075] Em algumas concretizações, os blocos A e os blocos B são aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em bloco geralmente não possuem uma estrutura como segue:



[076] Em outras concretizações, os copolímeros em bloco não possuem geralmente um terceiro tipo de bloco. Em outras concretizações ainda, cada bloco A e bloco B possui monômeros ou comonômeros aleatoriamente distribuídos dentro do bloco. Em outras palavras, nem o bloco A e nem o bloco B compreende dois ou mais segmentos (ou sub-blocos) de composição distinta, tal como um segmento terminal, que possui uma composição diferente da do restante do bloco.

[077] O índice de fusão dos interpolímeros de etileno/ α -olefina pode variar de 0,1-15 dg/min a 190°C. A densidade do compósito pode variar de 0,855g/cc a 0,890 g/cc, preferivelmente de 0,860g/cc a 0,880 g/cc, e mais preferivelmente de 0,865 g/cc a 0,875 g/cc. Em algumas concretizações, a quantidade de bloco duro varia de cerca de 10% em peso a 40% em peso, preferivelmente de cerca de 15% em

peso a 25% em peso, e mais preferivelmente de cerca de 15% em peso a 17% em peso. Em outras concretizações, a quantidade de bloco duro preferivelmente varia de cerca de 5% em peso a cerca de 15% em peso. O teor de alfa-olefina no bloco mole pode variar de cerca de 20 moles por cento, a cerca de 40 moles por cento, preferivelmente de cerca de 25 a cerca de 35 moles por cento, e em algumas concretizações, de cerca de 23% em peso a cerca de 30% em peso. 1-butenos, 1-hexenos e 1-octenos são alfa-olefinas preferidas. 1-octeno é a alfa-olefina mais preferida.

[078] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina da invenção podem ser caracterizados como separados em fases. Os tamanhos de domínio estão tipicamente na faixa de cerca de 40 nm a cerca de 300 nm, preferivelmente de cerca de 50 nm a cerca de 250 nm, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 60 nm a cerca de 200 nm, conforme medidos pela menor dimensão tal como perpendicular ao plano da lamela ou diâmetro de esferas ou cilindros. Além disso, os domínios podem ter as menores dimensões, maiores que cerca de 60 nm, maiores que cerca de 100 nm, e maiores que cerca de 150 nm. Os domínios podem ser caracterizados como cilindros, esferas, lamelas ou outras morfologias conhecidas para copolímeros em bloco. Os polímeros separados em mesofases compreendem copolímeros olefínicos em bloco, onde a quantidade de comonômero nos segmentos moles em comparação com a dos segmentos duros é tal que o copolímero em bloco sofre separação em mesofase no fundido. A quantidade necessária de comonômero pode ser medida em moles por cento e varia de acordo com cada comonômero. Pode-se efetuar um cálculo para qualquer comonômero desejado para se determinar a quantidade

necessária para se obter separação em mesofases. O nível mínimo de incompatibilidade, expresso como χN , para se obter separação em mesofases nesses copolímeros em bloco polidispersos é previsto como sendo de $\chi N=2,0$ (I.I.Potemkin. S.V.Panyukov, Phys. rev.E. 57,6902 (1998)). Por reconhecer que as flutuações geralmente empurram a transição de ordem-desordem nos copolímeros em bloco comerciais para um valor de χN ligeiramente mais alto, utilizou-se um valor de $\chi N=2,34$ como mínimo nos cálculos abaixo. Seguindo o método de D.J.Lohse, W.W.Graessley, Polymer Blends Volume 1: Formulation, ed D.R.Paul, C.B. Bucknall, 2000, pode-se converter χN no produto de χ/v e M/ρ onde v é um volume de referência, M é o peso molecular médio numérico de bloco e ρ é a densidade de fundido. A densidade de fundido é considerada como sendo de $0,78 \text{ g/cm}^3$ e um valor típico de peso molecular de bloco é de aproximadamente 25.500 g/mol baseado num dibloco com peso molecular total de 51.000 g/mol . χ/v para os casos em que o comonômero é buteno ou propileno, é determinado utilizando-se 130°C como temperatura e então realizando-se uma interpolação ou extrapolação dos dados fornecidos na Tabela 8, na referência de Lohse e Graessly. Para cada tipo de comonômero, executou-se uma regressão linear em moles por cento de comonômero. Para os casos em que octeno é o comonômero, o mesmo procedimento foi conduzido com os dados de Reichart, G.C. et al., Macromolecules (1998), 31, 7886. O peso molecular de entrelaçamento a 413K (cerca de 140°C) em kg/mol é considerado $1,1$. Utilizando-se esses parâmetros, determina-se a diferença mínima em teor de comonômero como sendo, respectivamente de $20,0$, $30,8$ ou $40,7$ moles por cento quando o comonômero for octeno, buteno ou

propileno. Quando o comonômero for 1-octeno, a diferença em moles por cento de octeno entre o segmento duro e o segmento mole, Δ octeno, será igual ou maior que cerca de 20,0 moles por cento, mais preferivelmente igual ou maior que 22 moles por cento, podendo ser igual ou maior que cerca de 23 moles por cento, igual ou maior que 24 moles por cento, igual ou maior que cerca de 25 moles por cento e igual ou maior que cerca de 26 moles por cento. Além disso, o valor de Δ octeno pode estar na faixa de cerca de 20,0 moles por cento a cerca de 60 moles por cento e mais preferivelmente na faixa de cerca de 22 moles por cento a cerca de 45 moles por cento. Quando o comonômero for 1-butenos, a diferença em moles por cento de butenos entre o segmento duro e o segmento mole, Δ butenos, será igual ou maior que cerca de 30,8 moles por cento, mais preferivelmente igual ou maior que cerca de 33,9 moles por cento, podendo ainda ser igual ou maior que 35,4 moles por cento, igual ou maior que 36,9 moles por cento, igual ou maior que cerca de 38,5 moles por cento, e igual ou maior que cerca de 40,0. Além disso, o valor de Δ butenos pode estar na faixa de cerca de 30,8 moles por cento a cerca de 80 moles por cento, preferivelmente na faixa de cerca de 33,0 moles por cento a cerca de 60 moles por cento, preferivelmente na faixa de cerca de 36 moles por cento a cerca de 50 moles por cento, e mais preferivelmente na faixa de cerca de 37 moles por cento a cerca de 40 moles por cento. Quando o comonômero for propileno, a diferença em moles por cento de propileno entre o segmento duro e o segmento mole, Δ propileno, será igual ou maior que cerca de 40,7 moles por cento, igual ou maior que cerca de 44,7 moles por cento, preferivelmente igual ou maior que cerca de 46,8 moles por

cento, mais preferivelmente igual ou maior que cerca de 48,8 moles por cento, podendo ainda ser igual ou maior que cerca de 50,9 moles por cento, e igual ou maior que 52,9 moles por cento. Além disso, o valor de Δ propileno pode estar na faixa de cerca de 40,7 moles por cento a cerca de 95 moles por cento, preferivelmente na faixa de cerca de 44,7 moles por cento a cerca de 65 moles por cento e mais preferivelmente na faixa de cerca de 48,8 moles por cento a cerca de 60 moles por cento.

[079] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina separados em mesofases podem ter características de cristais fotônicos, estruturas ópticas periódicas desenhadas para afetar o movimento dos fótons. Certas composições desses interpolímeros de etileno/ α -olefina separados em mesofases tem aparência nacarada (perolada) a olho nu. Em alguns casos, as películas dos interpolímeros de etileno/ α -olefina separados em mesofases refletem a luz através de uma banda de comprimentos de onda na faixa entre cerca de 200 nm a cerca de 1200 nm. Por exemplo, certas películas parecem azuis através da luz refletida, porém amarelas através da luz transmitida. Outras composições refletem luz na faixa ultravioleta (UV), de cerca de 200 nm a cerca de 400 nm, enquanto outras refletem luz na faixa infravermelha (IR), de cerca de 750 nm a cerca de 1000 nm.

[080] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina são caracterizados por um índice médio de blocos, 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 (embora outros incrementos de temperatura, tais como 1°C, 2°C, 10°C, também possam ser usados):

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

onde BI_i é o índice de blocos para a fração i^{th} do interpolímero de etileno/ α -olefina da invenção obtido em TREF preparatório, e w_i é a porcentagem em peso da fração i^{th} . De forma similar, a raiz quadrada do segundo momento próximo, adiante designado como índice de bloco médio ponderal do segundo momento, pode ser definida como segue.

[081] BI médio ponderal do segundo momento =

$$BI = \sqrt{\frac{\sum (w_i (BI_i - ABI)^2)}{\frac{(N-1) \sum w_i}{N}}}$$

onde N é definido como o número de frações com BI_i maior que zero. Com referência à Figura 9, para cada fração de polímero, BI é definido através de uma das duas equações seguintes (sendo que ambas dão o mesmo valor de BI):

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

onde T_x é a temperatura de eluição TREF (ou seja, TREF analítica) 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/ α -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 ATREF e a fração molar de etileno para "segmentos duros" puros (que referem-se aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação ou para polímeros onde a composição de "segmento duro" é desconhecida, os valores de T_A e P_A são ajustados àqueles

para homopolímero de polietileno de alta densidade.

[082] T_{AB} é a temperatura de eluição ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição (tendo uma fração molar de etileno de P_{AB}) e peso molecular igual ao do copolímero da invenção. T_{AB} pode ser calculado da fração molar de etileno (medida através de NMR) utilizando a seguinte equação:

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

onde α e β são duas constantes que podem ser determinadas através de calibração utilizando diversas frações de TREF preparatório bem caracterizadas de uma copolímero aleatório de composição ampla e/ou copolímeros de etileno aleatórios bem caracterizados com composição estreita. Deve-se observar que α e β podem variar de instrumento para instrumento. Além disso, pode ser necessária a criação de uma curva de calibração apropriada com a composição polimérica de interesse, utilizando faixas apropriadas de peso molecular e tipo de comonômero apropriado para as frações de TREF preparatório e/ou copolímeros aleatórios utilizados para criar a calibração. Há um leve efeito de peso molecular. Se a curva de calibração for obtida de faixas de peso molecular similares, tal efeito será essencialmente desprezível. Em algumas concretizações, conforme ilustra a Figura 8, copolímeros de etileno aleatórios e/ou frações de TREF preparatório de copolímeros aleatórios satisfazem a seguinte relação:

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

[083] A equação de calibração acima relaciona a fração molar de etileno, P , à temperatura de eluição TREF analítica, T_{ATREF} , para copolímeros aleatório de composição estreita e/ou

a frações TREF preparatório de copolímeros aleatórios de composição ampla. T_{x0} é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição (ou seja, o mesmo tipo e teor de comonômero) e o mesmo peso molecular e com uma fração molar de etileno de P_x . T_{x0} pode ser calculado a partir de $\ln P_x = \alpha/T_{x0} + \beta$ de uma fração molar medida de P_x . P_{x0} , pelo contrário, é a fração molar de etileno para um copolímero aleatório da mesma composição (ou seja, o mesmo tipo e teor de comonômero) e o mesmo peso molecular e tendo uma temperatura ATREF de T_x , que pode ser calculada a partir de $\ln P_{x0} = \alpha/T_x + \beta$ utilizando um valor medido de T_x .

[084] Outra descrição da metodologia de índice de blocos pode ser encontrada na publicação de pedido de patente americana No. 2006/0199930, publicada em 07 de setembro de 2006, aqui incorporada por referência em sua totalidade; bem como em *Macromolecules Symposia*, vol. 257, (2007), p.80-93, aqui incorporada por referência em sua totalidade.

[085] Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração TREF preparatório, o índice de bloco médio ponderal, ABI, para o polímero total pode ser calculado. Em algumas concretizações, o ABI é maior que zero, porém menor que cerca de 0,4 ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em outras concretizações, o ABI é maior que cerca de 0,4 e de cerca de até 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 1,0, 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.

[086] Outra característica do interpolímero de etileno/ α -olefina da invenção é que o interpolímero de etileno/ α -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 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 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.

[087] Além do índice médio de blocos e dos índices de bloco fracionados individuais, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são caracterizados por uma ou mais das propriedades descritas a seguir.

[088] Em um aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina utilizados em 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, onde os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

$T_m > -6553,3 + 13735(d) - 7051,7(d)^2$, e preferivelmente

$T_m \geq -6880,9 + 14422(d) - 7404,3(d)^2$, e mais preferivelmente

$$T_m \geq -7208,6 - 15109(d) - 7756,9(d)^2.$$

[089] Tal relação ponto de fusão/densidade é ilustrada na Figura 1. Ao contrário dos copolímeros aleatórios tradicionais de etileno/ α -olefinas 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 situa-se 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 125°C, quando a densidade varia de 0,855g/cc a cerca de 0,895 g/cc. Em algumas concretizações, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 110°C a cerca de 125°C, quando a densidade varia de 0,855 g/cc a cerca de 0,895 g/cc.

[090] Em outro aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem, na forma polimerizada, etileno e uma ou mais α -olefinas e são caracterizados por uma ΔT , 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") mais alto e um calor de fusão em J/g, ΔT e ΔH satisfazem as seguintes relações:

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

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

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

para ΔH até 130 J/g. Além disso, ΔT é igual a ou maior que 48°C para ΔH 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 ΔH 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 $\Delta T = -0,1299 (\Delta H) + 62,81$.

[091] Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/ α -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 daquele do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui o teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso daquele do interpolímero em bloco.

[092] Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são caracterizados por uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300 por cento de deformação, e 1 ciclo medido numa película moldada por compressão de um interpolímero de etileno/ α -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/ α -olefina for 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

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

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

[094] Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem um alongamento na ruptura de pelo menos 600 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 700 por cento, muito preferivelmente de pelo menos 800 por cento, e o mais preferivelmente de pelo menos 900 por cento a taxa de separação de tração de 11 cm/minuto.

[095] Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem (1) um relação de módulo de armazenamento, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$, de 1 a 20, preferivelmente de 1 a 10, mais preferivelmente de 1 a 5; e/ou (2) uma deformação permanente à compressão a 70°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.

[096] Em outras concretizações ainda, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem uma deformação permanente à compressão a 70°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°C dos interpolímeros é inferior a 40 por cento, inferior a 30 por cento, inferior a 20 por cento, podendo cair para cerca de 0 por cento.

[097] Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina, na forma polimerizada, pelo menos 50 moles por cento de etileno e uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 pro cento, preferivelmente inferior a 70 por cento em peso, ou inferior a 60 por cento em peso, o mais preferivelmente inferior numa faixa de 40 a 50 por cento, podendo cair para um valor próximo de zero por cento.

[098] 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 terem 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.

[099] Além disso, os interpolímeros em bloco da invenção possuem características ou propriedades adicionais. Num aspecto, os interpolímeros, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, são 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 por cento mais alto do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s) e 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 em relação à 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.

[100] O teor de comonômero pode ser medido utilizando-se qualquer técnica apropriada, com técnicas baseadas em espectroscopia por ressonância magnética nuclear ("NMR") preferidas. Além disso, para polímeros ou misturas de polímeros que possuem curvas TREF relativamente amplas, o polímero 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 com um teor de comonômero molar mais alto do que uma fração correspondente do interpolímero comparável.

[101] Em outro 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 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 de um 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 em relação ao interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável situa-se 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, para a esquerda e para a direita do pico ATREF, dividindo-se a altura de pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal até a 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/ α -olefina aleatórios, plotando-se o teor de comonômero da relação de área de NMR versus 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 da invenção pode ser determinado fazendo-se referência a essa curva de calibração utilizando sua relação de área FWHM de metila:metileno $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ do pico TREF.

[102] 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, dito interpolímero em bloco possui teor de comonômero molar mais alto do que um interpolímero correspondente comparável.

[103] Preferivelmente, para interpolímeros de etileno e 1-octeno, 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 pico de eluição da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

[104] 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 um interpolímero de etileno/1-octeno em bloco. Todas as frações de interpolímero em bloco possuem teor de 1-octeno significativamente mais alto do que

qualquer linha a temperaturas de eluição equivalentes. Esse resultado é característico do interpolímero olefínico em bloco e acredita-se que seja devido à presença de blocos diferenciados nas cadeias poliméricas, cuja natureza é tanto cristalina como amorfa.

[105] 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 incrementos de 5°C. Os dados reais para três das frações do Exemplo 5 são representados por triângulos. O habilitado na técnica pode apreciar que uma curva de calibração apropriada pode ser construída para interpolímeros com teor de comonômero diferente ajustada aos valores de temperatura TREF. Preferivelmente, tal curva de calibração é obtida utilizando interpolímeros comparativos dos mesmos monômeros, preferivelmente copolímeros aleatórios preparados utilizando metalloceno ou outra composição catalisadora homogênea. Os interpolímeros olefínicos em bloco 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.

[106] 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 daquele do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento em relação à do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso daquele do interpolímero em bloco.

[107] Preferivelmente, os interpolímeros acima são interpolímeros de etileno e de pelo menos uma α -olefina, especialmente os interpolímeros com uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,890 g/cm³, e mais especialmente para polímeros tendo mais que cerca de 1 mol por cento de comonômero, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C igual ou maior que a quantidade $(-0,1356) T + 13,89$, mais preferivelmente igual ou maior que a quantidade $(-$

$0,1356)T+14,93$, e o mais preferivelmente igual ou maior que a quantidade $(-0,2013)T+21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de pico de eluição ATREF da fração TREF em comparação, medido em °C.

[108] Em outro aspecto ainda, o polímero da invenção é um interpolímero olefínico, 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 multibloco tendo uma fração molar que elui entre 40 e 130°C, quando fracionada utilizando incrementos de TREF, sendo que toda fração com teor de comonômero de cerca de pelo menos 6 moles por cento, possui um ponto de fusão maior que cerca de 100°C. Para essas frações com teor de comonômero de cerca de 3 moles por cento a cerca de 6 moles por cento, cada fração possui um ponto de fusão DSC de cerca de 110°C ou maior. Mais preferivelmente, ditas frações poliméricas, tendo pelo menos 1 mol por cento de comonômero, possui um ponto de fusão DSC que corresponde à equação:

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

[109] Em outro aspecto ainda, o polímero da invenção é um interpolímero olefínico, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo 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 uma temperatura de eluição ATREF igual ou maior que cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida através de DSC, que corresponde à equação:

Calor de fusão (J/g) \leq (3,1718) (temperatura de eluição ATREF em Celsius) - 136,58.

[110] Os interpolímeros em bloco da invenção possuem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada utilizando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração que tenha uma temperatura de eluição ATREF entre 40°C e inferior a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

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

Medição através de Detector Infravermelho de Composição de Comonômero de Pico ATREF

[111] A composição de comonômero do pico ATREF pode ser medida utilizando-se um detector infravermelho IR4 da Polymer Char, Valencia, Espanha (<http://www.polymerchar.com/>).

[112] O "modo de composição" do detector é equipado com um sensor de medição (CH₂) e sensor de composição (CH₃) que são filtros de infravermelho de banda estreita fixa na região de 2800-3000 cm⁻¹. O sensor de medição detecta os carbonos de metileno (CH₂) no polímero (que diretamente refere-se à concentração de polímero em solução) enquanto o sensor de composição detecta os grupos metila (CH₃) do polímero. A

relação matemática do sinal composicional (CH_3) dividido pelo sinal de medição (CH_2) é sensível ao teor de comonômero do polímero medido em solução e sua resposta é calibrada com padrões de copolímero de etileno alfa-olefínicos conhecidos.

[113] O detector quando utilizado com instrumento ATREF provê tanto um resposta ao sinal de concentração (CH_2) como de sinal de composição (CH_3) do polímero eluído durante o processo ATREF. Uma calibração específica de polímero pode ser criada medindo-se a relação de área do CH_3 para CH_2 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 CH_3 e CH_2 (ou seja, a relação de área CH_3/CH_2 versus o teor de comonômero).

[114] 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 [CH_3/CH_2] do detector infravermelho ATREF, onde 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 T1 e T2, onde T1 e T2 são pontos determinados, para a esquerda e para a direita do pico ATREF, dividindo-se 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.

[115] 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.

[116] Deve-se observar que embora as frações TREF na descrição acima sejam obtidas num incremento de 5°C, outros incrementos de temperatura são possíveis. Por exemplo, uma fração TREF pode estar num incremento de 4°C, 3°C, 2°C ou 1°C.

[117] Para copolímeros de etileno e α -olefina, os polímeros da invenção 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 90 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°C, mais preferivelmente inferior a -30°C, e/ou (5) uma e apenas uma T_m .

[118] 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 $\log (G')$ seja maior ou igual a 400 kPa, preferivelmente maior ou igual a 1,0 MPa, a uma temperatura de 100°C. Além disso, os polímeros da invenção possuem um módulo de armazenamento relativamente plano como função de temperatura na faixa de 0 a 100°C (conforme ilustrado nas Figuras 6 e 24) que é característico de copolímeros em bloco, e anteriormente desconhecidos para um copolímero olefínico, especialmente um copolímero de etileno e uma ou mais α -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).

[119] Adicionalmente, os interpolímeros de etileno/ α -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/ α -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/ α -olefina é de 1g/10 minutos, 3g/10 minutos ou 5g/10 minutos. Em outras concretizações, o índice de fusão pode estar na faixa de 0,01 dg/min a 15 dg/min.

[120] 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.

[121] O teor de α -olefina nos interpolímeros de etileno/ α -olefina pode ser de cerca de 25 moles por cento a cerca de 65 moles por cento. Quando a α -olefina for octeno, ela está preferivelmente presente numa quantidade de cerca de 25 moles por cento a cerca de 40 moles por cento, mais preferivelmente numa quantidade de cerca de 28 moles por cento a 38 moles por cento. Quando a α -olefina for buteno, ela está preferivelmente presente numa quantidade de cerca de 40 moles por cento a cerca de 60 moles por cento, mais preferivelmente numa quantidade de cerca de 45 moles por cento a cerca de 55 moles por cento. Quando a α -olefina for propileno, ela está preferivelmente presente numa quantidade de cerca de 45 moles por cento a cerca de 60 moles por cento, mais preferivelmente de cerca de 47 moles por cento a cerca de 57 moles por cento.

[122] O processo para fabricar os polímeros foi descrito nos pedidos de patente e publicações a seguir descritos: 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; pedido PCT No. WO 2005/090425, publicado em 29 de setembro de 2005; publicação PCT No. WO 2005/090426,

publicada em 29 de setembro de 2005; e publicação PCT No. WO 2005/090427, publicada em 29 de setembro 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 catalisadora compreendendo:

[123] a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

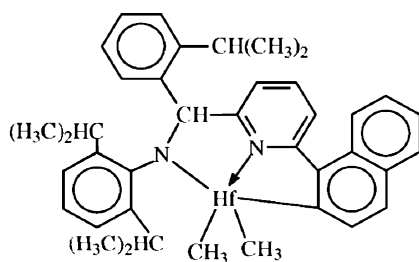
(A) um primeiro catalisador de polimerização de olefina tendo um alto índice de incorporação de comonômero,

(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.

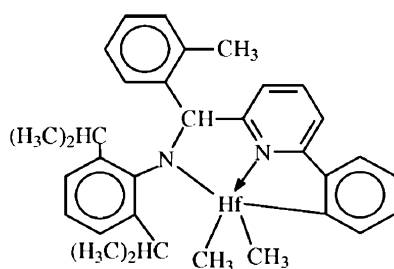
[124] Os catalisadores e agente de translado de cadeia representativos são os seguintes:

[125] Catalisador (A1) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, patentes americanas No. 6.953.764 e 6.960.635 e WO 04/24740.

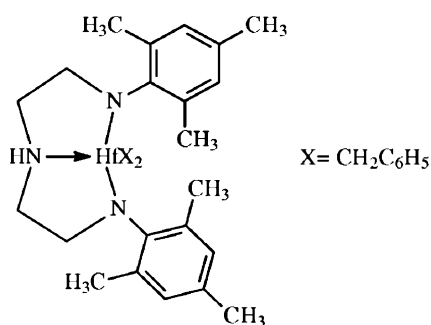


[126] Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-

metiletil) fenil) amido) (2-metilfenil) (1,2-fenileno (6-piridin-2-diil) metano)] háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, patentes americanas No. 6.953.764 e 6.960.635 e WO 04/24740.

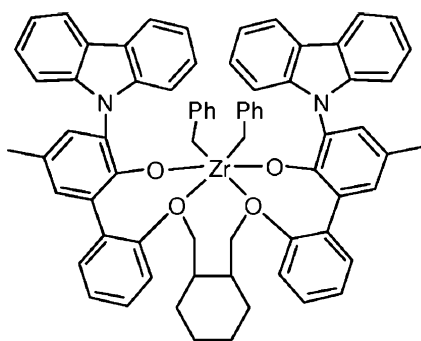


[127] Catalisador (A3) é dibenzil bis[N,N'-((2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilenodiamino]

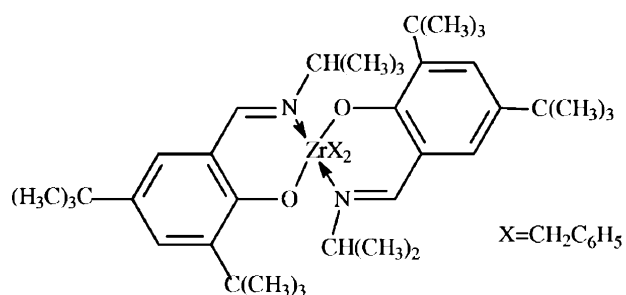


[128] háfnio.

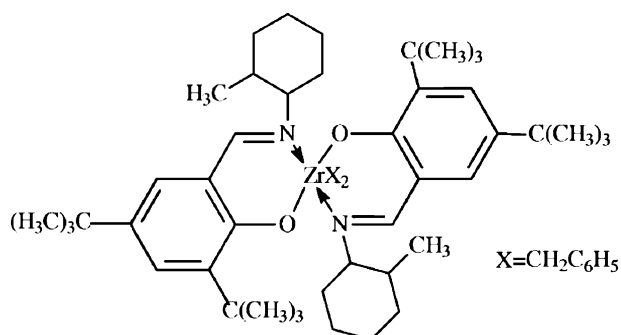
[129] Catalisador (A4) é dibenzil bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zircônio (IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos da patente americana No. 6.897.276.



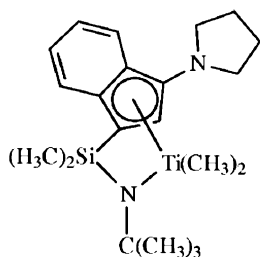
[131] Catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-*t*-butilfenileno) (1-(*N*-(1-metiletil)imino)etil) (2-oxoil)zircônio



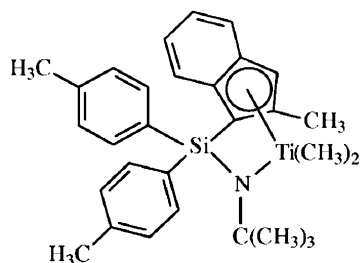
[132] Catalisador (B2) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-*t*-butilfenileno) (1-(*N*-(2-metilciclohexil)-imino)etil) (2-oxoil)zircônio



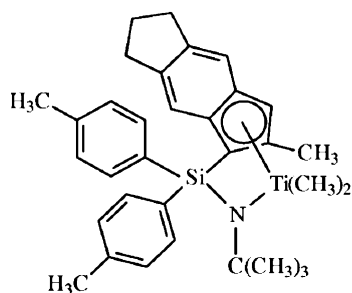
[133] Catalisador (C1) é dimetil (*t*-butilamido)dimetil(3-*N*-pirrolil-1,2,3,3a,7a, η -inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com as técnicas da patente americana 6.268.444:



[134] 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 da patente americana No. 6.825.295;

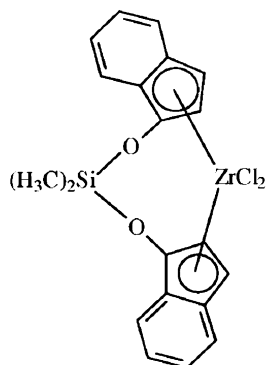


[135] Catalisador (C3) é dimetil (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a, η-s-indacen-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os



ensinamentos da patente americana No. 6.825.295:

[136] Catalisador (D1) é dicloreto de bis(dimetildisiloxano)(indeno-1-il)zircônio da Sigma-Aldrich:



Agentes de Translado

[137] Os agentes de traslado empregados incluem dietilzinco, di(i-butil)zinco, di(n-hexil)zinco, trietilalumínio, trioctilalumínio, trietilgálio, i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilalumínio di(piridino-2-metóxido), bis(n-octadecil)i-butilalumínio, bis(di(n-pentil)amida de i-butilalumínio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido de n-octilalumínio, di(etil(1-naftil)amida) de n-octilalumínio, bis(t-butildimetilsilóxido) de etilalumínio, di(bis(trimetilsilil)amida) de etilalumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilalumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de n-octilalumínio, bis(dimetil(t-butil)silóxido de n-octilalumínio, (2,6-difenilfenóxido) de etilzinco, e (t-butóxido) de etilzinco.

[138] Preferivelmente, o processo anteriormente citado assume a forma de um processo em solução contínua para formar copolímeros em bloco, especialmente copolímeros em multibloco, preferivelmente copolímeros em multibloco lineares de dois ou mais monômeros, mais especialmente etileno e uma olefina C_{3-20} ou cicloolefina, e o mais especialmente etileno e uma α -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.

[139] 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 aniônica ou catiônica viva. Em especial, se comparado com um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e teor de monômero, os interpolímeros da invenção possuem resistência térmica melhor (mais alta) quando medida através de ponto de fusão, deformação permanente à compressão mais baixa, particularmente a temperaturas elevadas, relaxação de tensão mais baixa, resistência à fluência mais alta, instalação mais rápida devido à temperatura de cristalização (solidificação) mais alta, e melhor aceitação de óleo e carga.

[140] Os interpolímeros da invenção também exibem uma relação exclusiva 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 exclusiva dos interpolímeros da invenção deva-se à distribuição excepcional do comonômero em blocos na cadeia polimérica principal. Em especial, os interpolímeros da invenção podem compreender blocos alternantes de teor de comonômero diferente (incluindo blocos de homopolímero). Os interpolímeros da invenção também podem compreender 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.

[141] 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 a outros agentes terminadores 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 poliméricos altamente cristalinos preferivelmente povoarão 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 catalítico fica novamente disponível para reiniciar a formação de polímero. O polímero formado inicialmente é, portanto, outro segmento polimérico altamente cristalino. Conseqüentemente, ambas as extremidades do copolímero em multibloco resultante são preferivelmente altamente cristalinas.

[142] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina utilizados nas concretizações da invenção são preferivelmente interpolímeros de etileno com pelo menos uma α -olefina C_3 - C_{20} . Copolímeros de etileno e uma α -olefina C_3 - C_{20} são especialmente preferidos. Os interpolímeros 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 α -olefinas C_3 - C_{20} tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e similares. 1-buteno e 1-octeno são especialmente preferidos. Outros monômeros incluem estireno, ou estirenos substituídos com halo ou alquila, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (ex: ciclopenteno, ciclohexeno, e cicloocteno).

[143] Embora os interpolímeros de etileno/ α -olefina sejam polímeros preferidos, outros polímeros de etileno/ α -olefina

podem também ser usados. Olefinas conforme utilizadas 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 compostos alifáticos e aromáticos C_3-C_{20} contendo insaturação vinílica, bem como os compostos cíclicos, tal como o ciclobuteno, ciclopenteno, dicitlopentadieno 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_{20} .

[144] 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, dicitlopentadieno, cicloocteno, dienos C_4-C_{20} , inclusive, porém não limitados a 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras α -olefinas C_4-C_{20} e similares. Em certas concretizações, a α -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 torna-se alto demais.

[145] Os processos de polimerização aqui descritos são bastante adequados para a produção de polímeros olefínicos compreendendo monômeros aromáticos de monovinilideno 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, pode-se preparar copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma alfa-olefina C_3-C_{20} , opcionalmente compreendendo um dieno C_4-C_{20} , com propriedades melhoradas.

[146] 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, dicitopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquênica, alquilideno, cicloalquênica 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 diciticlopentadieno (DCPD). Os dienos especialmente preferidos são o 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD).

[147] Uma classe de polímeros desejáveis que podem ser preparados de acordo com as concretizações da invenção são os interpolímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina C_3 - C_{20} , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno. α -olefinas preferidas para uso nesta concretização da presente invenção são designadas pela fórmula $CH_2=CHR^*$, onde R^* é um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de α -olefinas apropriadas incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente preferida é o propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente designados no estado da técnica como polímeros EP ou EPDM. Dienos adequados para uso na preparação de tais polímeros, especialmente polímeros do tipo EPDM em multibloco, incluem dienos conjugados ou não-conjugados, de cadeia linear ou ramificada, cíclicos ou policíclicos 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.

[148] Devido ao fato de os polímeros contendo dieno compreenderem segmentos ou blocos alternantes contendo maiores ou menores quantidades do dieno (inclusive nenhum) e α -olefina (inclusive nenhuma), a quantidade total de dieno e de α -olefina pode ser reduzida sem perda de propriedades de polímero posteriores. Ou seja, devido ao fato de os monômeros de dieno e de α -olefina serem preferencialmente incorporados a um único tipo de bloco de polímero em vez de uniformemente ou aleatoriamente em todo o polímero, eles são utilizados com maior eficiência 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.

[149] Os interpolímeros de etileno/ α -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 e ésteres dos mesmos. Tais grupos funcionais podem ser enxertados a um interpolímero de etileno/ α -olefina, ou podem ser copolimerizados com etileno e um comonômero adicional opcional para formar um interpolímero de etileno, o comonômero funcional e opcionalmente outro(s) comonômero(s). Meios para enxertar grupos funcionais no polietileno são descritos, por exemplo, nas patentes 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 maleico.

[150] A quantidade do grupo funcional presente no interpolímero funcional pode variar. O grupo funcional pode estar tipicamente presente num interpolímero funcionalizado do tipo copolimérico numa quantidade de cerca de pelo menos cerca de 1,0 por cento em peso, 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.

Maior Índice de Blocos

[151] Os copolímeros em bloco satisfazem a relação a seguir descrita. Vide, P.J.Flory, *Trans Faraday Soc.*, 51, 848 (1955) aqui incorporado por referência em sua totalidade.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \ln P$$

(1)

[152] Na Equação 1, a fração molar de monômeros cristalizáveis, P , está relacionada com a temperatura de fusão, T_m , do copolímero e com a temperatura de fusão do homopolímero cristalizável puro, T_m^0 . A equação é similar à relação para o logaritmo natural da fração molar de etileno, como função da recíproca da temperatura de eluição ATREF ($^{\circ}\text{K}$) conforme mostra a Figura 7 para vários copolímeros homogeneamente ramificados de etileno e olefinas.

[153] Conforme ilustra a Figura 7, a relação de fração molar de etileno para temperatura de pico de eluição ATREF e a temperatura de fusão DSC para vários copolímeros homogeneamente ramificados é análoga à equação de Flory. De forma similar, as frações de TREF preparatório de quase todos os copolímeros aleatórios e misturas de copolímeros aleatórios enquadram-se similarmente nesta linha, com exceção dos efeitos de baixo peso molecular.

[154] De acordo com Flory, se P , a fração molar de etileno, for igual à probabilidade condicional de que uma unidade de etileno precederá ou se seguirá a outra unidade de etileno, então o polímero é aleatório. Por outro lado, se a probabilidade condicional de que quaisquer duas unidades de etileno ocorram sequencialmente for maior que P , então o copolímero será um copolímero aleatório. A situação remanescente em que a probabilidade condicional é menor que P produz copolímeros alternantes.

[155] A fração molar de etileno em copolímeros aleatórios determina principalmente uma distribuição específica de segmentos de etileno, cujo comportamento de cristalização, por sua vez, é regido pela espessura do cristal em equilíbrio mínimo a uma dada temperatura. A fusão do copolímero e as temperaturas de cristalização TREF do copolímero da invenção estão relacionadas com a magnitude do desvio da relação aleatória na Figura 8, sendo tal desvio uma forma vantajosa para se quantificar quão "blocosa" é uma dada fração TREF em relação ao seu copolímero aleatório equivalente (ou fração de TREF aleatória equivalente). O termo "blocoso" refere-se ao grau em que uma fração de polímero específica compreende blocos de monômeros ou comonômeros polimerizados. Existem

dois equivalentes aleatórios, um que corresponde à temperatura constante e um que corresponde à fração molar constante de etileno. Estes formam as laterais de um triângulo à direita conforme mostrado na Figura 8, que ilustra a definição do índice de blocos.

[156] Na Figura 8, o ponto (T_x, P_x) representa uma fração de TREF preparatório, onde a temperatura de eluição ATREF, T_x e a fração molar de etileno medida através de NMR, P_x , são valores medidos. A fração molar de etileno do polímero total, P_{AB} , é também medida através de NMR. A temperatura de eluição e a fração molar do "segmento duro" (T_A, P_A) pode ser avaliada ou ainda ajustada às do homopolímero de etileno para copolímeros de etileno. O valor T_{AB} corresponde à temperatura de eluição ATREF equivalente calculada do copolímero aleatório com base no P_{AB} medido. Da temperatura de eluição ATREF medida, T_x , a fração molar de etileno aleatório correspondente, P_{x0} , pode também ser calculada. O quadrado do índice de blocos é definido como sendo a relação da área do triângulo (P_x, T_x) e do triângulo (T_A, P_{AB}) . Considerando-se que os triângulos à direita são similares, a relação de áreas é também a relação elevada ao quadrado das distâncias de (T_A, P_B) e (T_x, P_x) para a linha aleatória. Além disso, a similaridade dos triângulos à direita significa que a relação das extensões de qualquer uma das laterais correspondentes pode ser usada em lugar das áreas.

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

[157] Deve-se observar que a maior parte da distribuição perfeita de blocos corresponderia a um polímero total com uma fração de eluição única no ponto (T_A, P_{AB}) , já que tal

polímero preservaria a distribuição de segmento de etileno no "segmento duro", ainda que contendo todo o octeno disponível (presumivelmente em corridas quase idênticas às produzidas pelo catalisador de segmento mole). Na maioria dos casos, o "segmento mole" não cristalizaria no ATREF (ou TREF preparatório).

[158] Aditivos e adjuvantes podem ser incluídos em qualquer formulação compreendendo os polímeros da invenção. Aditivos apropriados incluem cargas, tais como partículas orgânicas ou inorgânicas, inclusive argilas, talco, dióxido de titânio, zeólitas, metais em pó, fibras orgânicas ou inorgânicas, inclusive fibras de carbono, fibras de nitreto de silício, fio ou malha de aço, corda de poliéster ou náilon, partículas nanodimensionadas, argilas e assim por diante; agentes promotores de pega (colantes), diluentes de óleo, inclusive óleos parafínicos ou naftelênicos; e outros polímeros sintéticos e naturais, inclusive outros polímeros de acordo com concretizações da invenção.

[159] Polímeros apropriados para mistura com os polímeros de acordo com as concretizações da invenção incluem polímeros termoplásticos e não-termoplásticos, inclusive polímeros sintéticos e naturais. Polímeros representativos para mistura incluem polipropileno (tanto o polipropileno modificador de impacto, polipropileno isotático, polipropileno atático, como os copolímeros de etileno/propileno aleatórios), vários tipos de polietileno, inclusive LDPE de alta pressão, radical livre, LLDPE Ziegler Natta, PE metalocênico, inclusive PE preparado em reator múltiplo (misturas "em reator" de PE Ziegler Natta e PE metalocênico, tais como os produtos descritos nas patentes americanas Nos. 6.545.088, 6.538.070,

6.566.446, 5.844.045, 5.869.575 e 6.448.341), etileno-acetato de vinila (EVA), copolímeros de etileno/álcool vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), copolímeros em bloco de estireno/butadieno e seus derivados hidrogenados (SBS e SEBS), homopolímero de poliisobutileno (PIB), copolímero de PIB-isopreno, EPDM e poliuretanos termoplásticos. Polímeros homogêneos tais como plastômeros e elastômeros olefínicos, copolímeros à base de etileno e propileno (por exemplo, polímeros disponíveis no mercado com a marca VERSIFYTM da The Dow Chemical Company e VISTAMAXXTM da ExxonMobil Chemical Company) podem também ser úteis como componentes em misturas compreendendo os polímeros da invenção.

[160] Usos finais adicionais incluem películas e fibras elásticas; artigos de toque macio, tais como os cabos de escovas de dentes e cabos de utensílios; gaxetas e perfis; adesivos (inclusive adesivos termofundíveis e adesivos sensíveis à pressão); calçados (inclusive solas e palmilhas), peças e perfis para a parte interna do veículo; artigos em espuma (tanto de célula aberta como de célula fechada); modificadores de impacto para outros polímeros termoplásticos tais como polietileno de alta densidade, polipropileno isotático ou outros polímeros olefínicos; tecidos revestidos; mangueiras; tubulações; guarnições ou molduras de proteção para portas e janelas; revestimentos internos de tampas; assoalhos; e modificadores de índice de viscosidade, também conhecidos como modificadores de ponto de fluidez, para lubrificantes.

[161] Em algumas concretizações, composições termoplásticas compreendendo um polímero de matriz

termoplástica, especialmente polipropileno atático, e um copolímero em multibloco elastomérico de etileno e um comonômero copolimerizável de acordo com concretizações da invenção, são singularmente capazes de formar partículas do tipo núcleo-casca tendo blocos cristalinos ou semicristalinos duros na forma de um núcleo contornado por blocos moles ou elastoméricos formando uma "casca" ao redor dos domínios ocluídos de polímero duro. Essas partículas são formadas e dispersadas dentro do polímero matriz pelas forças incorridas durante a mistura ou combinação sob fusão. Acredita-se que a morfologia altamente desejável resulte das propriedades físicas inéditas dos copolímeros em multibloco, permitindo a auto-montagem no fundido das regiões poliméricas compatíveis, tais como as regiões da matriz e elastoméricas com teor de comonômero mais alto do copolímero em multibloco, devido a forças termodinâmicas. Acredita-se que as forças de cisalhamento durante a combinação/mistura produzam regiões separadas de polímero matriz cercadas por elastômero. Quando da solidificação, essas regiões tornam-se partículas elastoméricas ocluídas encerradas na matriz polimérica.

[162] Misturas particularmente desejáveis são misturas poliolefínicas termoplásticas (TPO), misturas elastoméricas termoplásticas (TPE), vulcanizados termoplásticos (TPV) e misturas poliméricas estirênicas. Misturas de TPE e TPV podem ser preparadas combinando-se os polímeros em multibloco da invenção, incluindo seus derivados funcionalizados ou insaturados com uma borracha opcional, inclusive copolímeros em bloco convencionais, especialmente um copolímero em bloco de SBS e opcionalmente um agente de reticulação ou vulcanização. Misturas de TPO são geralmente preparadas

misturando-se os copolímeros em multibloco da invenção com uma poliolefina, e opcionalmente um agente de reticulação ou vulcanização. As misturas anteriormente citadas podem ser usadas na formação de um objeto moldado, e opcionalmente reticulando-se o artigo moldado resultante. Um procedimento similar utilizando componentes diferentes foi previamente descrito na patente americana No. 6.797.779.

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

[164] As misturas podem ser preparadas misturando-se ou amassando-se os respectivos componentes a uma temperatura em torno ou acima da temperatura de ponto de fusão de um ou dos dois componentes. Para a maioria dos copolímeros em multibloco, essa temperatura pode estar acima de 130°C, o mais geralmente acima de 145°C, e o mais preferivelmente acima de 150°C. Equipamentos típicos para misturar ou amassar polímeros que sejam capazes de atingir as temperaturas e plastificar sob fusão a mistura, podem ser empregados. Estes incluem moinhos, amassadores, extrusoras (tanto monorosca como de dupla rosca), misturadores Banbury, calandras e

similares. A sequência de mistura e método pode depender da composição final desejada. Uma combinação de misturadores de batelada Banbury e misturadores contínuos pode também ser empregada, tal como misturador Banbury seguido de um moinho misturador e de um extrusora. Tipicamente, uma composição de TPE ou de TPV terá uma carga maior de polímero reticulável (tipicamente o copolímero em bloco convencional contendo insaturação) em comparação com composições de TPO. Geralmente, para composições de TPE e de TPV, a relação de peso de copolímero em bloco convencional para copolímero em multibloco pode ser de cerca de 90:10 a 10:90, mais preferivelmente de 80:20 a 20:80 e o mais preferivelmente de 75:25 a 25:75. Para aplicações de TPO, a relação de peso de copolímero em multibloco para poliolefina pode ser de cerca de 49:51 a cerca de 5:95, mais preferivelmente de 35:65 a cerca de 10:90. Para aplicações de polímero estirênico modificado, a relação de peso de copolímero em multibloco para poliolefina pode também ser de cerca de 49:51 a cerca de 5:95, mais preferivelmente de 35:65 a cerca de 10:90. As relações podem ser alteradas mudando-se as relações de viscosidade dos vários componentes. Há uma literatura considerável ilustrando as técnicas para mudar a continuidade de fase, alterando-se as relações de viscosidade dos constituintes de uma mistura que um habilitado na técnica pode consultar, se necessário.

[165] Certas composições dos copolímeros em bloco da invenção também atual como plastificantes. Um plastificante é geralmente um composto orgânico incorporado a um polímero de alto peso molecular, tal como, por exemplo, um termoplástico, para facilitar o processamento, aumentar a trabalhabilidade,

flexibilidade e/ou distensibilidade do polímero. O polipropileno, por exemplo, é um termoplástico de engenharia geralmente rígido e até mesmo dúctil.

[166] Algumas concretizações da invenção provêm misturas miscíveis com polipropileno. Ao misturar tais plastificantes de interpolímero com polipropileno (polipropileno isotático, polipropileno sindiotático e polipropileno atático), a temperatura de transição vítrea, módulo de armazenamento e viscosidade do polipropileno misturado é reduzida. Ao reduzir a temperatura de transição, observa-se uma melhora no módulo de armazenamento e viscosidade, na trabalhabilidade, flexibilidade e distensibilidade do polipropileno. Como tal, a aplicação comercial ampliada para essas novas misturas de polipropileno em películas, fibras e produtos moldados é aparente. Além disso, a flexibilidade da criação de um produto utilizando essas novas misturas pode ser também ampliada, beneficiando-se da incorporação de comonomero e do controle de taticidade melhorados que são possíveis com metaloceno e outros catalisadores homogêneo, ambos podendo reduzir a cristalinidade do polipropileno isotático antes da mistura com o interpolímero em bloco da invenção.

[167] Esses termoplásticos plastificados podem ser usados em aplicações conhecidas para composições de polipropileno. Esses usos incluem, porém não se restringem a adesivos termofundíveis; adesivos sensíveis à pressão (como componente adesivo, especialmente quando o polipropileno tiver baixos níveis de cristalinidade, por exemplo, polipropileno amorfo); películas (sejam revestimentos por extrusão, fundidos ou soprados que exibirão características de termosselagem melhorada); folhas (tal como extrusão em folhas mono ou

multicamada, onde pelo menos uma camada é uma composição termoplástica de polipropileno plastificado da invenção); fibras sopradas de fundido ou fiadas de fundido; e, como componentes termoplásticos em misturas de olefina termoplástica termoformável ("TPO") e elastômero termoplástico ("TPE") onde o polipropileno vem tradicionalmente mostrando sua eficácia. Em vista das muitas aplicações, com propriedades melhoradas de baixa temperatura e trabalhabilidade aumentada, os termoplásticos de polipropileno plastificado oferecem uma reposição adequada em aplicações selecionadas para cloreto de polivinila plastificado (PVC).

[168] As composições de mistura podem conter óleos de processamento, plastificantes, e auxiliares de processamento. Óleos para processamento de borracha, bem como óleos de processo parafínicos, naftênicos ou aromáticos são todos apropriados para uso. Geralmente de cerca de 0 a cerca de 150 partes, mais preferivelmente de 0 a cerca de 100 partes, e o mais preferivelmente de cerca de 0 a cerca de 50 partes de óleo por 100 partes de polímero total são empregadas. Quantidades maiores de óleo podem melhorar o processamento do produto resultante às custas de algumas propriedades físicas. Auxiliares de processamento adicionais incluem ceras, sais de ácido graxo convencionais, tais como estearato de cálcio ou estearato de zinco, poli(alcoóis, inclusive glicóis, (poli)álcool éteres, incluindo glicol éteres, (poli)ésteres, inclusive (poli)glicol ésteres, e derivados de sais metálicos, especialmente metal ou zinco do grupo 1 ou 2, dos mesmos.

[169] Sabe-se que borrachas não-hidrogenadas tais como as

que compreendem formas polimerizadas de butadieno e isopreno, inclusive copolímeros em bloco (adiante designadas borrachas de dieno), possuem menor resistência à radiação UV, ozônio, e oxidação, em comparação com borrachas predominantemente ou altamente saturadas. Em aplicações tais como pneus fabricados com composições contendo concentrações mais altas de borrachas à base de dieno, é conhecida a incorporação de negro de carbono para melhorar a estabilidade da borracha, juntamente com aditivos antiozonizantes e antioxidantes. Copolímeros em multibloco, de acordo com a presente invenção, com níveis extremamente baixos de insaturação, encontram aplicação específica como camada superficial protetora (revestida, coextrudada ou laminada) ou película resistente a intempéries aderidas a artigos formados com composições poliméricas modificadas com elastômero de dieno convencionais.

[170] Para aplicações de TPO, TPV e TPE convencionais, negro de carbono é o aditivo de escolha para obter propriedades de absorção UV e estabilizantes. Exemplos representativos de negros de carbono incluem ASTM N110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, M332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 e N991. Esses negros de carbono possuem absorções de iodo variando de 9 a 145 g/kg e volumes médios de poro variando de 10 a 150 cm³ /100g. Geralmente, negros de carbono com tamanho menor de partícula são empregados à medida que permitirem as considerações de custo. Para muitas dessas aplicações, copolímeros em multibloco da presente invenção e suas misturas requerem pouco ou nenhum negro de carbono,

permitindo assim liberdade de design considerável para incluir pigmentos alternativos, ou nenhum pigmento em absoluto. Pneus multicoloridos ou pneus combinando com a cor do veículo são também uma das possibilidades.

[171] Composições, incluindo misturas termoplásticas de acordo com concretizações da invenção, podem também conter antiozonizantes ou antioxidantes conhecidos pelo habitado na técnica de química da borracha. Os antiozonizantes podem ser protetores físicos, tais como materiais cerosos que emergem à superfície e protegem a peça da ação do oxigênio ou ozônio, ou podem ser protetores químicos que reagem com oxigênio ou ozônio. Protetores químicos apropriados incluem fenóis estirenados, fenol octilado butilado, di(dimetilbenzil)fenol butilado, p-fenilenodiaminas, produtos de reação butilados de p-cresol e dicitoclopentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioéster, e suas misturas. Algumas marcas representativas de tais produtos são o antioxidante WingstayTM, o antioxidante PolystayTM, o antioxidante PolystayTM 100AZ, o antioxidante PolystayTM 200, o antioxidante WingstayTM, o antioxidante WingstayTM LHLS, o antioxidante WingstayTM K, o antioxidante WingstayTM 29, o antioxidante WingstayTM SN-1 e os antioxidantes IrganoxTM. Em algumas aplicações, os antioxidantes e antiozonizantes utilizados serão, preferivelmente, não manchantes e não migratórios.

[172] Para prover estabilidade adicional contra radiação UV, estabilizantes de luz de amina impedida (HALS) e absorventes UV podem também ser usados. Exemplos apropriados incluem TinuvinTM 123, TinuvinTM 144, TinuvinTM 622, TinuvinTM

765, TinuvinTM770, e TinuvinTM780, da Ciba Specialty Chemicals, e ChemisorbTMT944, da Cytex Plastics, Houston TX, USA. Um ácido de Lewis pode ser adicionalmente incluído com composto de HALS para se obter qualidade de superfície superior, conforme descrito na patente americana No. 6.051.681.

[173] Para algumas composições, processos de mistura adicionais podem ser empregados para pré-dispersar os antioxidantes, antiozonizantes, negro de carbono, absorventes UV, e/ou estabilizantes de luz para formar um lote padrão e, posteriormente, para formar misturas poliméricas do mesmo.

[174] Agentes reticuladores apropriados (também designados como agentes de cura ou de vulcanização) para uso na presente invenção incluem compostos à base de enxofre, peróxido ou fenólicos. Exemplos dos materiais anteriormente citados são encontrados no estado da técnica, incluindo nas patentes americanas Nos. 3.758.643; 3.806.558; 5.051.478; 4.104.210; 4.130.535; 4.202.801; 4.271.049; 4.340.684; 4.250.273; 4.927.881; 4.311.628 e 5.248.729.

[175] Quando agentes de cura à base de enxofre forem empregados, aceleradores e ativadores de cura podem também ser usados. Aceleradores são usados para controlar o tempo e/ou temperatura necessários para vulcanização dinâmica e para melhorar as propriedades do artigo reticulado resultante. Em uma concretização, é utilizado um acelerador simples ou acelerador primário. O(s) acelerador(es) primário(s) pode ser usado em quantidades totais variando de cerca de 0,5 a cerca de 4, preferivelmente de cerca de 0,8 a cerca de 1,5, com base no peso total da composição. Em outra concretização, combinações de um acelerador primário e de um

secundário podem ser usadas com o acelerador secundário utilizados em quantidades menores, tais como de cerca de 0,05 a cerca de 3 phr, para ativar e melhorar as propriedades do artigo curado. Combinações de aceleradores geralmente produzem artigos com propriedades às vezes melhores do que os produzidos com o uso de um único acelerador. Além disso, pode-se utilizar aceleradores de ação retardada, os quais não são afetados por temperaturas normais de processamento e que ainda assim produzem uma cura satisfatória a temperatura normais de vulcanização. Retardantes de vulcanização podem também ser usados. Tipos apropriados de aceleradores que podem ser usados na presente invenção são as aminas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiuramas, sulfenamidas, ditiocarbamatos e xantatos. Preferivelmente, o acelerador primário é uma sulfenamida. Se um segundo acelerador for utilizado, o acelerador secundário é preferivelmente um composto de guanidina, ditiocarbamato, ou tiurama. Certos auxiliares de processamento e ativadores de cura tais como ácido esteárico e ZnO podem também ser usados. Quando forem utilizados agentes de cura à base de peróxido, coativadores ou coagentes podem ser usados em combinação com os mesmos. Coagentes apropriados incluem triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), cianurato de triálila (TAC), isocianurato de triálila (TAIC), entre outros. O uso de reticuladores de peróxido e coagentes opcionais, utilizados para vulcanização dinâmica parcial ou completa são conhecidos no estado da técnica e descritos, por exemplo, na publicação "Peroxide Vulcanization of Elastomer", vol. 74, No. 3, julho-agosto de 2001.

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

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

[178] As composições termoplásticas de acordo com concretizações da invenção, podem também conter cargas orgânicas ou inorgânicas, ou outros aditivos tais como amido, talco, carbonato de cálcio, fibras de vidro, fibras poliméricas (inclusive náilon, rayon, algodão, poliéster e poliaramida), fibras de metal, escamas ou partículas, silicatos expansíveis em camadas, fosfatos e carbonatos, tais

como argilas, mica, sílica, alumina, aluminosilicatos ou aluminofosfatos, filamentos de carbono, fibras de carbono, nanopartículas incluindo nanotubos, wolastonita, grafite, zeólitas, e cerâmicas, tais como carбето de silício, nitreto de silício ou titânia. Agentes de acoplamento à base de silano ou outros agentes de acoplamento podem também ser empregados para se obter melhor ligação/adesão da carga.

[179] As composições termoplásticas de acordo com concretizações da invenção, incluindo as misturas anteriormente citadas, podem ser processadas através de técnicas de moldagem convencionais, tais como moldagem por injeção, moldagem por extrusão, termoformação, rotomoldagem, sobremoldagem, moldagem de inserto, moldagem a sopro, e outras técnicas. Películas, inclusive películas multicamada, podem ser produzidas através de processo em matriz plana ou de estiramento, inclusive processos de película soprada.

Composições Poliméricas que podem ser compatibilizadas

Poliolefinas

[180] As misturas poliméricas aqui descritas podem compreender pelo menos duas poliolefinas, além de pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina acima descrito. Uma poliolefina é um polímero derivado de duas ou mais olefinas (ou seja, alquenos). Uma olefina (ou seja, alqueno) é um hidrocarboneto contendo pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. A olefina pode ser um monoeno (ou seja, uma olefina tendo uma ligação dupla carbono-carbono simples), dieno (ou seja, uma olefina tendo duas ligações duplas carbono-carbono), trieno (ou seja, uma olefina tendo três ligações duplas carbono-carbono), tetraeno (ou seja, uma olefina tendo duas ligações duplas carbono-carbono) e outros polienos. A

olefina ou alqueno, tal como monoeno, dieno, trieno, tetraeno e outros polienos, podem ter 3 ou mais átomos de carbono, 4 ou mais átomos de carbono, 6 ou mais átomos de carbono, 8 ou mais átomos de carbono. Em algumas concretizações, a olefina tem de 3 a cerca de 100 átomos de carbono, de 4 a cerca de 100 átomos de carbono, de 6 a cerca de 100 átomos de carbono, de 8 a cerca de 100 átomos de carbono, de 3 a cerca de 50 átomos de carbono, de 3 a cerca de 25 átomos de carbono, de 4 a cerca de 25 átomos de carbono, de 6 a cerca de 25 átomos de carbono, de 8 a cerca de 25 átomos de carbono, ou de 3 a cerca de 10 átomos de carbono. Em algumas concretizações, a olefina é um monoeno linear ou ramificado, cíclico ou acíclico tendo de 2 a cerca de 20 átomos de carbono. Em outras concretizações, o alqueno é um dieno tal como butadieno e 1,5-hexadieno. Em outras concretizações, pelo menos um dos átomos de hidrogênio do alqueno é substituído com um alquila ou arila. Em concretizações específicas, o alqueno é etileno, propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, butadieno, 1,5-hexadieno, estireno ou uma combinação dos mesmos.

[181] A quantidade das poliolefinas na mistura polimérica pode ser de cerca de 0,5 a cerca de 99 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, ou de cerca de 50 a cerca de 90 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Em uma concretização, a quantidade de poliolefinas na mistura polimérica é de cerca de 50%, 60%,

70% ou 80% em peso total da mistura polimérica. A relação de peso das duas poliolefinas pode variar de cerca de 1:99 a cerca de 99:1, preferivelmente de cerca de 5:95 a cerca de 95:5, de cerca de 10:90 a cerca de 90:10, de cerca de 20:80 a cerca de 80:20, de cerca de 30:70 a cerca de 70:30, de cerca de 40:60 a cerca de 60:40, de cerca de 45:55 a cerca de 55:45 a cerca de 50:50. Em algumas concretizações, o interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina está presente numa quantidade na faixa de cerca de 0,5% em peso a cerca de 45% em peso, preferivelmente numa quantidade de cerca de 0,5% em peso a cerca de 10% em peso, de cerca de 5% em peso a cerca de 45% em peso ou de cerca de 0,5% em peso a cerca de 18% em peso com base no peso total do polímero.

[182] Qualquer poliolefina conhecida no estado da técnica pode ser usada no preparo da mistura polimérica aqui descrita. As poliolefinas podem ser homopolímeros olefínicos, copolímeros olefínicos, termopolímeros olefínicos, quaterpolímeros olefínicos, e similares, e suas combinações.

[183] Em algumas concretizações, uma das pelo menos duas poliolefinas é um homopolímero olefínico. O homopolímero olefínico pode ser derivado de uma olefina. Qualquer homopolímero olefínico conhecido no estado da técnica pode ser usado. Exemplos não restritivos de homopolímeros olefínicos incluem polietileno (ex: polietileno de ultra baixa densidade, de baixa densidade, linear de baixa densidade, média densidade, alta densidade e ultra-alta densidade), polipropileno, polibutileno (ex: polibutileno-1), polipenteno-1, polihexeno-1, poliocteno-1, polideceno-1, poli-3-metilbuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, poliisopreno, polibutadieno, poli-1,5-hexadieno.

[184] Em outras concretizações, o homopolímero olefínico é um polipropileno. Qualquer polipropileno conhecido no estado da técnica pode ser usado no preparo das misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos de polipropileno incluem polipropileno de baixa densidade (LDPP), polipropileno de alta densidade (HDPP), polipropileno com alta resistência de fundido (HMS-PP), polipropileno de alto impacto (HIPP), polipropileno isotático (iPP), polipropileno sindiotático (sPP), e similares, e suas combinações.

[185] A quantidade de polipropileno na mistura polimérica pode ser de cerca de 0,5 a cerca de 99% em peso, de cerca de 10 a cerca de 90% em peso, de cerca de 20 a cerca de 80% em peso, de cerca de 30 a cerca de 70% em peso, de cerca de 5 a cerca de 50% em peso, de cerca de 50 a cerca de 95% em peso, de cerca de 10 a cerca de 50% em peso, ou de cerca de 50 a cerca de 90% em peso do peso total da mistura polimérica. Em uma concretização, a quantidade do polipropileno na mistura polimérica é de cerca de 50%, 60%, 70% ou 80% em peso total da mistura polimérica.

[186] Em outras concretizações, uma das pelo menos duas poliolefinas é um copolímero olefínico. O copolímero olefínico pode ser derivado de duas olefinas diferentes. A quantidade do copolímero olefínico na mistura polimérica pode ser de cerca de 0,5 a cerca de 99% em peso, de cerca de 10 a cerca de 90% em peso, de cerca de 20 a cerca de 80% em peso, de cerca de 30 a cerca de 70%, de cerca de 5 a cerca de 50% em peso, de cerca de 50 a cerca de 95% em peso, de cerca de 10 a cerca de 50% em peso, ou de cerca de 50 a cerca de 90% em peso do peso total da mistura polimérica. Em algumas

concretizações, a quantidade do copolímero olefínico na mistura polimérica é de cerca de 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, ou 50% do peso total da mistura polimérica.

[187] Qualquer copolímero olefínico conhecido no estado da técnica pode ser usado nas misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos de copolímeros olefínicos incluem copolímeros derivados de etileno e um monoeno tendo 3 ou mais átomos de carbono. Exemplos não restritivos de monoeno tendo 3 ou mais átomos de carbono incluem propeno; butenos (ex: 1-buteno, 2-buteno e isobuteno), e butenos substituídos com alquila; pentenos (ex: 1-penteno e 2-penteno), e pentenos substituídos com alquila (ex: 4-metil-1-penteno); hexenos (ex: 1-hexeno, 2-hexeno e 3-hexeno) e hexenos substituídos com alquila; heptenos (ex: 1-hepteno, 2-hepteno e 3-hepteno), e heptenos substituídos com alquila; octenos (ex: 1-octeno, 2-octeno, 3-octeno e 4-octeno), e octenos substituídos com alquila; nonenos (ex: 1-noneno, 2-noneno, 3-noneno e 4-noneno) e nonenos substituídos com alquila; decenos (ex: 1-deceno, 2-deceno, 3-deceno, 4-deceno e 5-deceno) e decenos substituídos com alquila; dodecenos e dodecenos substituídos com alquila; e butadieno. Em algumas concretizações, o copolímero olefínico é um copolímero de etileno/alfa-olefina (EAO) ou copolímero de etileno/propileno (EPM). Em algumas concretizações, o copolímero olefínico é um copolímero de etileno/octeno.

[188] Em outras concretizações, o copolímero olefínico é derivado de olefina C₃₋₂₀ com um grupo alquila ou arila (ex: 4-metil-1-penteno e estireno) e (ii) um dieno (ex: butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno e 1,9-decadieno). Um exemplo não restritivo de tal copolímero olefínico inclui copolímero em

bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS).

[189] Em outras concretizações, uma das pelo menos duas poliolefinas é um terpolímero olefínico. O terpolímero olefínico pode ser derivado de três olefinas diferentes. A quantidade do terpolímero olefínico na mistura polimérica pode ser de cerca de 0,5 a cerca de 99% em peso, de cerca de 10 a cerca de 90% em peso, de cerca de 20 a cerca de 80% em peso, de cerca de 30 a cerca de 70% em peso, de cerca de 5 a cerca de 50% em peso, de cerca de 50 a cerca de 95% em peso, de cerca de 10 a cerca de 50% em peso, ou de cerca de 50 a cerca de 90% em peso, do peso total da mistura polimérica.

[190] Qualquer terpolímero olefínico conhecido no estado da técnica pode ser usado nas misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos de terpolímeros olefínicos incluem terpolímeros derivados de (i) etileno, (ii) um monoeno tendo 3 ou mais átomos de carbono, e (iii) um dieno. Em algumas concretizações, o terpolímero olefínico é um terpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno (EAODM) e terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM).

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

[192] Em outras concretizações, uma das pelo menos duas poliolefinas pode ser qualquer elastômero vulcanizável ou borracha derivada de pelo menos uma olefina, contanto que o elastômero vulcanizável pode ser reticulado (ou seja, vulcanizado) através de um agente reticulador. O elastômero vulcanizável e um termoplástico tal como um polipropileno

formam, juntos, um TPV após reticulação. Elastômeros vulcanizáveis, embora geralmente termoplásticos no estado não curado, são normalmente classificados como termofixos já que são submetidos a um processo irreversível de termofixação passando para um estado não processável. Preferivelmente, o elastômero vulcanizado é dispersado numa matriz do polímero termoplástico como domínios. O tamanho médio de domínio pode variar de cerca de 0,1 micron a cerca de 100 microns, de cerca de 1 micron a cerca de 50 microns; de cerca de 1 micron a cerca de 25 microns; de cerca de 1 micron a cerca de 10 microns ou de cerca de 1 micron a cerca de 5 microns.

[193] Exemplos não restritivos de elastômeros vulcanizáveis ou borrachas incluem borrachas de terpolímero de etileno/alfa-olefina superior/polieno tal como EPDM. Qualquer tal borracha de terpolímero que possa ser completamente curada (reticulada) com um agente curativo fenólico ou outro agente reticulador é satisfatória. Em algumas concretizações, as borrachas de terpolímero podem ser terpolímero borrachoso essencialmente não-cristalino de duas ou mais alfa-olefinas, preferivelmente copolimerizado com pelo menos um polieno (ou seja, um alqueno compreende duas ou mais ligações duplas carbono-carbono), geralmente um dieno não-conjugado. Borrachas de terpolímero apropriadas compreendem os produtos da polimerização de monômeros compreendendo duas olefinas tendo somente uma ligação dupla, geralmente etileno e propileno, e uma quantidade menor de dieno não-conjugado. A quantidade de dieno não-conjugado é geralmente de cerca de 2 a cerca de 10 por cento em peso da borracha. Qualquer borracha de terpolímero que tenha reatividade suficiente com curativo fenólico para cura

completa é adequada. A reatividade de borracha de terpolímero varia dependendo tanto da quantidade de insaturação como do tipo de insaturação presente no polímero. Por exemplo, borrachas de terpolímero derivadas de etilideno norborneno são mais reativas em relação a agentes curativos fenólicos do que borrachas de terpolímero derivadas de diciclopentadieno e borrachas de terpolímero derivadas de 1,4-hexadieno são menos reativas em relação a curativos fenólicos do que borrachas de terpolímero derivadas de diciclopentadieno. Porém, as diferenças na reatividade podem ser superadas polimerizando-se quantidades maiores de dieno menos ativo na molécula de borracha. Por exemplo, 2,5 por cento em peso de etilideno norborneno ou diciclopentadieno podem ser suficientes para conferir reatividade suficiente ao terpolímero para torná-lo completamente curável com curativo fenólico compreendendo ativadores de cura convencionais, ao passo que pelo menos 3,0 por cento em peso ou mais é necessário para se obter reatividade suficiente numa borracha de terpolímero derivada de 1,4-hexadieno. Tipos de borracha de terpolímero tais como borrachas de EPDM apropriados para concretizações da invenção estão disponíveis no mercado. Algumas das borrachas de EPDM são descritas no Rubber World Blue Book 1975 Edition, Materials and Compounding Ingredients for Rubber, páginas 406-410.

[194] Geralmente, um elastômero de terpolímero possui um teor de etileno de cerca de 10% a cerca de 90% em peso, um teor de alfa-olefina maior de cerca de 10% a cerca de 80% em peso, e um teor de polieno de cerca de 0,5% a cerca de 20% em peso, todos os pesos baseados no peso total do polímero. A alfa-olefina superior contém de cerca de 3 a cerca de 14

átomos de carbono. Exemplos destes são propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-octeno, 2-etil-1-hexeno, 1-dodeceno e similares. O polieno pode ser um dieno conjugado tal como isopreno, butadieno, cloropreno, e similares; um dieno não-conjugado; um trieno, ou um polieno superior. Exemplos de trienos são 1,4,9-decatrieno, 5,8-dimetil-1,4,9-decatrieno, 4,9-dimetil-1,4,9-decatrieno e similares. Os dienos não-conjugados são mais preferidos. Os dienos não-conjugados contém de 5 a cerca de 25 átomos de carbono. Exemplos são diolefinas não-conjugadas tais como 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 2,5-dimetil-1,5-hexadieno, 1,4-octadieno, e similares; dienos cíclicos tais como ciclopentadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno, dicitoclopentadieno, e similares; enos cíclicos de vinila tais como 1-vinil-1-ciclopenteno, 1-vinil-1-ciclohexeno e similares; não-dienos alquilbiciclos tais como 3-metil-biciclo(4,2,1)nona-3,7-dieno, 3-etilbiciclos não de dieno e similares; indenos tais como metil tetraidroindeno e similares; alquenil norbornenos tais como 5-etilideno-2-norborneno, 5-butilideno-2-norborneno, 2-metil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno, 5-(1,5-hexadienil)-2-norborneno, 5-(3,7-octadienil)-2-norborneno, e similares; e triciclo dienos tais como 3-metil-triciclo-(5,2,1,0²,6)-3,8-decadieno e similares.

[195] Em algumas concretizações, as borrachas de terpolímero contém de cerca de 20% a cerca de 80% em peso de etileno, de cerca de 19% a cerca de 70% em peso de uma alfa-olefina superior, e de cerca de 1% a cerca de 10% em peso de um dieno não-conjugado. As alfa-olefinas superiores mais preferidas são propileno e 1-buteno. Os polienos mais

preferidos são etilideno norborneno, 1,4-hexadieno e dicitclopentadieno.

[196] Em outras concretizações, as borrachas de terpolímero possuem um teor de etileno de cerca de 50% a cerca de 70% em peso, um teor de propileno de cerca de 20% a cerca de 49% em peso, e um teor de dieno não-conjugado de cerca de 1% a cerca de 10% em peso, todos os pesos baseados no peso total do polímero.

[197] Alguns exemplos não restritivos de borrachas de terpolímero para uso incluem NORDEL®IP 4770R, NORDEL®3722IP da DuPont Dow Elastomers, Wilmington, DE e KELTAN®5636A da DSM Elastomers Americas, Addis, LA.

[198] Elastômeros apropriados adicionais são descritos nas patentes americanas Nos. 4.130.535; 4.111.897; 4.311.628; 4.594.390; 4.645.793; 4.808.643; 4.894.408; 5.936.038, 5.985.970; e 6.277.916, todas aqui incorporadas por referência em sua totalidade.

Composições Modificadas por Impacto

[199] O interpolímero em multibloco de etileno/ α -olefina específico e a quantidade empregada como modificador de impacto variará dependendo, entre outras variáveis, do polímero a ser modificado por impacto, da aplicação, e das propriedades desejadas. Descobriu-se que se for desejável um impacto melhorado a baixa temperatura, um interpolímero em multibloco de etileno/ α -olefina preparado utilizando-se uma quantidade de agente de translado de cadeia relativamente maior poderá ser mais útil. Embora qualquer quantidade de agente de translado possa ser útil, é frequentemente preferível preparar o interpolímero utilizando de cerca de 50 a cerca de 300 ppm de agente de translado de cadeia. Sem

vincular-se a nenhuma teoria específica, acredita-se que isso muitas vezes resulta numa morfologia multi-núcleo casca vantajosa, conforme descrito, por exemplo, no pedido PCT No. PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005, que reivindica prioridade ao pedido provisório de patente americana No. 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004. Para fins da prática patentária americana o conteúdo de dito pedido provisório e PCT são aqui incorporados por referência em sua totalidade.

[200] Descobriu-se que até um certo grau, a eficiência de enrijecimento (a quantidade de melhoria esperada de uma quantidade mínima de modificador de impacto) é melhorada à medida que a densidade do interpolímero em multibloco de etileno/ α -olefina é reduzida. Por essa razão, é frequentemente desejável empregar um interpolímero com uma densidade de cerca de 0,85 a cerca de 0,89 g/cc.

[201] A quantidade de interpolímero em multibloco de etileno/ α -olefina empregada variará dependendo, entre outras variáveis, do polímero a ser modificado por impacto, da aplicação e das propriedades desejadas. Tipicamente, uma quantidade modificadora de impacto é empregada para manter ou aumentar a resistência a impacto com entalhe Izod a 20°C em cerca de pelo menos 5%, preferivelmente de cerca de pelo menos 10%, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 15% numa composição similar desprovida de interpolímero em multibloco de etileno/ α -olefina. Se for desejável propriedades de impacto a baixa temperatura, então pode-se empregar uma quantidade suficiente para manter ou aumentar a resistência ao impacto com entalhe Izod a -20°C em cerca de pelo menos 5%, preferivelmente em cerca de pelo menos 10%,

mais preferivelmente em cerca de pelo menos 15% numa composição similar desprovida de interpolímero em multibloco de etileno/ α -olefina. Essa quantidade pode ser igual ou diferente da quantidade empregada para manter ou aumentar a resistência ao impacto com entalhe Izod a 20°C.

[202] As quantidades de ingredientes empregados poderão diferir, dependendo entre outras coisas, das propriedades e da aplicação desejadas. Frequentemente, a relação de peso de copolímero em multibloco para poliolefina pode ser de cerca de 49:51 a cerca de 5:95, mais preferivelmente de 35:65 a cerca de 10:90. Preferivelmente, é desejável empregar cerca de pelo menos 1, preferivelmente cerca de pelo menos 5, mais preferivelmente cerca de pelo menos 10, ainda mais preferivelmente cerca de pelo menos 20 por cento em peso do interpolímero em multibloco de etileno/ α -olefina ou mistura como modificador de impacto. De forma similar, é desejável empregar não mais que cerca de 50, preferivelmente não mais que cerca de 35, mais preferivelmente não mais que cerca de 25 por cento em peso do interpolímero em multibloco de etileno/ α -olefina ou mistura como modificador de impacto.

[203] Quase toda composição polimérica termoplástica pode ser benéficamente modificada por impacto mediante a adição de um ou mais interpolímeros em multibloco de etileno/ α -olefina conforme acima discutidos. Tais composições poliméricas compreendem poliuretanos termoplásticos (ex: PellathaneTM ou IsoplastTM fabricados pela The Dow Chemical Company), cloretos de polivinila (PVCs), estirênicos, poliolefinas (inclusive, por exemplo, copolímeros de etileno monóxido de carbono (ECO) ou copolímeros de ECO alternantes lineares tais como os descritos na patente americana No. Série 08/009.198,

depositado em 22 de janeiro de 1993 (abandonado) em nome de John G.Hefner e Brian W.S.Kolthammer, com o título "Improved Catalysts for the Preparation of Linear Carbon Monoxide/Alpha-olefin Copolymers", cuja descrição foi aqui incorporada por referência, e polímeros de etileno/propileno monóxido de carbono (EPCO)), vários termoplásticos de engenharia (ex: policarbonato, poliéster termoplástico, poliamidas (ex: náilon), poliacetais, ou polissulfonas), e suas misturas. Geralmente, os polímeros poliolefínicos que podem ser muito frequentemente utilizados são polietileno (ex: polietileno de alta densidade, tal como o produzido através de processos de polimerização em pasta ou fase gasosa) ou polímeros à base de polipropileno ou propileno.

[204] As propriedades do polietileno de alta densidade (HDPE) útil na presente invenção variam dependendo da aplicação desejada. Tipicamente, o HDPE útil possui uma densidade maior que $0,94 \text{ g/cm}^3$. Preferivelmente, a densidade é maior que $0,95 \text{ g/cm}^3$, porém inferior a cerca de $0,97 \text{ g/cm}^3$. O HDPE pode ser produzido através de qualquer processo que inclua processos catalíticos Cr e Ziegler Natta. O peso molecular do HDPE para uso na presente invenção varia dependendo da aplicação, podendo porém ser convenientemente indicado utilizando-se uma medição de fluxo de fundido de acordo com ASTM D-1238-03 Condição 190°C/2,16 kg e Condição 190°C/5,0 kg, conhecidas como I_2 e I_5 , respectivamente. Determinações de fluxo de fundido podem também ser realizadas com pesos ainda mais altos, tal como de acordo com ASTM D-1238, Condição 190°C/10,0 kg e Condição 190°C/21,6 kg, sendo conhecidas como I_{10} e I_{21} , respectivamente. A taxa de fluxo de fundido para polímeros à base de propileno é inversamente

proporcional ao peso molecular do polímero. A taxa de fluxo de fundido (MFR) é testada de acordo com ASTM D 1238, Condição 230°C/2,16 kg (anteriormente denominação Condição L). Assim, quanto mais alto o peso molecular, mais baixa a taxa de fluxo de fundido, embora a relação não seja linear. Os limites mínimos para índice de fusão (I_2) para o HDPE útil na presente invenção varia amplamente, dependendo da aplicação, por exemplo, moldagem por sopro ou moldagem por injeção, etc., embora seja geralmente de cerca de pelo menos 0,1 grama/10 minutos (g/10 min), preferivelmente de cerca de 0,5g/10 min, especialmente de cerca de 1g/10 min até um limite de alto índice de fusão de cerca de 80g/10 min, preferivelmente até cerca de 25g/10 min, e especialmente até cerca de 20g/10 min. O peso molecular do HDPE para uso na presente invenção, especialmente para aplicações em tubulação, varia dependendo da aplicação, podendo também ser indicado utilizando-se uma medição de fluxo de fundido de acordo com ASTM D-1238, Condição 190°C/5 kg (e também conhecido como I_5). Os limites mínimos para o índice de fusão (I_5) para o HDPE útil na presente invenção é geralmente de cerca de 0,1 grama/10 minutos (g/10 min), preferivelmente de cerca de 0,2g/10 min, até um limite de alto índice de fusão de cerca de 0,6g/10 min. A distribuição de peso molecular (M_w/M_n) do HDPE selecionado pode ser estreita ou ampla, por exemplo, M_w/M_n de cerca de 2 até tão alta quanto cerca de 40.

[205] O polipropileno está geralmente na forma isotática de homopolímero de polipropileno, embora outras formas de polipropileno possam também ser usadas (ex: sindiotática ou atática). Copolímeros de polipropileno modificados por impacto (ex: aqueles nos quais se emprega uma etapa

secundária de copolimerização reagindo etileno com propileno) e copolímeros aleatórios (também modificados em reator geralmente contendo 1,5-7% etileno copolimerizado com o propileno), podem, porém, ser usados nas formulações de TPO aqui descritas. Uma discussão completa de vários polímeros de polipropileno consta da Modern Plastics Encyclopedia/89, editada em meados de outubro de 1988, volume 65, número 11, páginas 86-92, cuja descrição em sua totalidade é aqui incorporada por referência. O peso molecular e consequentemente a taxa de fluxo de fundido do polipropileno para uso na presente invenção varia dependendo da aplicação. A taxa de fluxo de fundido para o polipropileno útil na presente invenção é geralmente de cerca de 0,1grama/10 minutos (g/10 min) a cerca de 100g/10 minutos, preferivelmente de cerca de 0,5g/10 min a cerca de 80g/10 min, e especialmente de cerca de 4g/10 min a cerca de 70g/10 min. O polímero de propileno pode ser um homopolímero de polipropileno, ou pode ser um copolímero aleatório ou até mesmo um copolímero modificado por impacto (que já contenha uma fase borracha). Exemplos de tais polímeros de propileno incluem VISTAMAX (da Exxon Mobil), VERSIFY e INSPIRE (da The Dow Chemical Co).

Métodos para Preparar Composições Misturadas

[206] As composições misturadas da presente invenção são preparadas através de qualquer método conveniente, inclusive mistura a seco dos componentes individuais e posteriormente mistura sob fusão, seja diretamente na extrusora utilizada para a fabricação do artigo acabado (ex: peça automotiva), ou através de mistura sob pré-fusão numa extrusora separada (ex: misturador Banbury). Alternativamente, os ingredientes

individuais podem ser alimentados separadamente através de alimentadores gravimétricos na extrusora de mistura. Tipicamente, as misturas são preparadas misturando-se ou amassando-se os respectivos componentes a uma temperatura em torno ou acima da temperatura de ponto de fusão de um ou dos dois componentes. Para a maioria dos copolímeros em multibloco, essa temperatura pode estar acima de 130°C, o mais geralmente acima de 145°C, e o mais preferivelmente acima de 150°C. Equipamentos típicos para misturar ou amassar polímeros que sejam capazes de atingir as temperaturas e plastificar sob fusão a mistura, podem ser empregados. Estes incluem moinhos, amassadores, extrusoras (tanto monorosca como de dupla rosca), misturadores Banbury, calandras e similares. A sequência de mistura e método pode depender da composição final desejada. Uma combinação de misturadores de batelada Banbury e misturadores contínuos pode também ser empregada, tal como misturador Banbury seguido de um moinho misturador e de um extrusora.

Operações de Moldagem

[207] Existem muitos tipos de operações de moldagem que podem ser usados para formar artigos ou peças fabricados úteis a partir das formulações de TPO aqui descritas, inclusive vários processos de moldagem por injeção (ex: conforme descrito em Modern Plastics Encyclopedia/89, edição de meados de outubro de 1988, volume 65, número 11, páginas 264-268, "Introduction to Injection Molding" e nas páginas 270-271, "Injection Molding Thermoplastics", cujas descrições são aqui incorporadas por referência) bem como processos de moldagem por sopro (ex: conforme descrito em Modern Plastics Encyclopedia/89, edição de meados de outubro de 1988, volume

65, número 1'1, págs. 217-218, "Extrusion-Blow Molding", cuja descrição é aqui incorporada por referência) e extrusão de perfil. Alguns dos artigos fabricados incluem tanques de combustível, mobiliário para área externa, tubos, aplicações em receptáculos automotivos, pára-choques automotivos, painéis, cobertas de roda e grades, bem como outros artigos domésticos e de cuidados pessoais, inclusive, por exemplo, recipientes para freezer. Obviamente, um habilitado na técnica pode também combinar polímeros para vantajosamente utilizar índice de refração para melhorar ou manter a transparência de artigos de uso final, tais como recipientes para freezer.

Aditivos

[208] Aditivos, tais como antioxidantes (ex: fenólicos impedidos (ex: IrganoxTM 1010), fosfitos (ex:IrgafosTM168)), aditivos de adesão (ex: PIB), aditivos antibloqueio, pigmentos, cargas (ex: talco, terra diatomácea, nanocargas, argila, partículas metálicas, fibras ou partículas de vidro, negro de carbono, outras fibras de reforço, etc.), e similares, podem também ser incluídos nas formulações de TPO, contanto que não interfiram com as propriedades melhoradas da formulação descobertas pelo depositantes.

Resistência ao Impacto Melhorada

[209] As composições da presente invenção possuem resistência ao impacto melhorada. A resistência ao impacto pode ser medida utilizando-se, por exemplo, teste de impacto com entalhe Izod. Impacto com Entalhe Izod é um ensaio simples que mede a resistência de materiais ao impacto utilizando um pêndulo oscilante. O impacto Izod é definido como a energia cinética necessária para iniciar uma fratura e

prosseguir fraturando até que o corpo de prova se quebre. Os corpos de prova Izod são entalhados para impedir a deformação dos mesmos mediante impacto. O ensaio é conduzido de acordo com ASTM D56. Tipicamente, as composições da presente invenção mantêm ou aumentam a resistência ao impacto Izod a 20°C em cerca de pelo menos 5%, preferivelmente em cerca de pelo menos 10%, mais preferivelmente em cerca de pelo menos 15% numa composição similar desprovida de interpolímero em multibloco de etileno/ α -olefina. Além disso, composições da presente invenção com frequência mantêm ou aumentam a resistência ao impacto Izod a -20°C em cerca de pelo menos 5%, preferivelmente em cerca de pelo menos 10%, mais preferivelmente em cerca de pelo menos 15% numa composição similar desprovida de interpolímero em multibloco de etileno/ α -olefina. Essas composições modificados por impacto novas também apresentam temperatura de transição dúctil-frágil melhorada, ou seja, a transição de falha dúctil para frágil ocorre a temperaturas mais baixas, tipicamente a cerca de pelo menos 5°C, preferivelmente 10°C, e mais preferivelmente pelo menos 15°C menor que o polímero modificado por impacto, e mais baixa que uma composição modificada por impacto utilizando um copolímero aleatório de etileno/alfa-olefina (com aproximadamente a mesma densidade e índice de fusão do multibloco) como modificador de impacto.

EXEMPLOS

[210] Os exemplos a seguir são providos com a finalidade de ilustrar a síntese dos polímeros da invenção. Certas comparações são feitas com alguns polímeros existentes. Os exemplos são apresentados para exemplificar concretizações da invenção, não pretendendo, porém, restringir a invenção às

concretizações específicas estabelecidas. Salvo indicação em contrário, todas as partes e porcentagens são em peso. Todos os valores numéricos são aproximados. Quando forem citadas faixas numéricas, deve-se considerar que as concretizações que não se enquadrem nas faixas estabelecidas, podem ainda assim enquadrar-se no escopo da invenção. Detalhes específicos descritos em cada exemplo não devem ser interpretados como características necessárias da invenção.

Métodos de Teste

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

Método GPG para as Amostras 1-4 e A-C

[212] 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 a 1mg/ml utilizando o robô automatizado para manuseio de líquido e a agulha aquecida ajustada em 160°C.

[213] 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 (μm) Mista B 300mm x 7,5 mm dispostas em série e aquecidas a 160°C. Um detector

Polymer Labs ELS 1000 é utilizado com o Evaporador ajustado a 250°C, o Nebulizador ajustado em 165°C e a taxa de fluxo de nitrogênio ajustada em 1,8 SLM a uma pressão de 60-80 psi (400-600 kPa)N₂. As amostras de polímero são aquecidas a 160°C e cada amostra injetada num laço de 250 µl utilizando o robô de manueio de líquido e uma agulha aquecida. São utilizadas análises seriais das amostras de polímero utilizando dois laços comutados e injeções sobrepostas. Os dados de amostra são coletados e analisados utilizando-se Software Symyx Epoch™. Os picos são manualmente integrados e as informações sobre peso molecular reportadas sem correção contra uma curva de calibração padrão de poliestireno.

Método CRYSTAF Padrão

[214] 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 assim que o polímero cristaliza e enquanto a temperatura é reduzida. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

[215] A temperatura de pico CRYSTAF e a área são identificadas 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)

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

[217] O pico de fusão DSC é medido como o máximo em taxa de fluxo de aquecimento (W/g) com respeito à linha de referência linear traçada entre -30°C e o final da fusão. O calor de fusão é medido como a área sob a curva de fusão

entre -30°C e o final da fusão utilizando uma linha de referência linear.

[218] A calibração do DSC é conduzida conforme a seguir descrito. Primeiramente, uma linha de referência é obtida operando-se um DSC a partir de -90°C sem amostra no recipiente DSC de alumínio. Então, 7 miligramas de uma amostra de índio fresca é analisada aquecendo-se a amostra a 180°C , resfriando-se a amostra a 140°C a uma taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e mantendo-se então a amostra isotermicamente a 140°C por 1 minuto, aquecendo-se então a amostra de 140°C para 180°C a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O calor de fusão e o início da fusão da amostra de índio são determinados e verificados para se situarem na faixa de $0,5^{\circ}\text{C}$ de $156,6^{\circ}\text{C}$ para o início da fusão e na faixa de $0,5\text{J/g}$ de $28,71\text{J/g}$ para o calor de fusão. Água deionizada é então analisada resfriando-se uma gotícula de amostra fresca no recipiente DSC de 25°C para -30°C a uma taxa de resfriamento de 10°C por minuto. A amostra é mantida isotermicamente a -30°C por 2 minutos e aquecida a 30°C a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. O início da fusão é determinado e verificado para situar-se na faixa de $0,5^{\circ}\text{C}$ de 0°C .

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

[219] 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°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 grama de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). As amostras são preparadas agitando-se levemente durante 2 horas a 160°C. O volume de injeção utilizado é de 100 microlitros e a taxa de escoamento é de 1,0 ml/minuto.

[220] 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 dez separações entre os pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados a 0,025 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 e 0,05 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 do componente com 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)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431 (M_{\text{poliestireno}})$.

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

Deformação Permanente à Compressão

[222] 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

[223] As amostras para medição de densidade são preparadas de acordo com ASTM D 1928. As medições são efetuadas no prazo de uma hora da prensagem da amostra utilizando o Método B ASTM D792.

Módulo de Flexão/Secante/de Armazenamento

[224] 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

[225] 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.

[226] A transparência é medida utilizando-se um BYK

Gardner Haze-gard conforme especificado em ASTM D 1746.

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

[228] A opacidade interna é medida utilizando-se 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 Rasgamento

[229] O comportamento tensão-deformação em tensão uniaxial é medido utilizando-se amostras microtracionadas segundo ASTM D 1708. As amostras são estiradas com um Instron a 500% min⁻¹ a 21°C. A resistência à tração e alongamento na ruptura são reportados de uma média de 5 amostras.

[230]

[231] A histerese a 100% e 300% é determinada a partir de carga cíclica a 100% e 300% de deformação utilizando amostras microtracionadas ASTM D 1708 com um instrumento InstronTM. A amostra é carregada e descarregada a 267 min⁻¹ durante 3 ciclos a 21°C. Os experimentos cíclicos a 300% e 80°C são conduzidos utilizando-se uma câmara ambiental. No ensaio a 80°C, a amostra é deixada equilibrar durante 45 minutos à temperatura de teste antes do ensaio. No experimento cíclico com 300% de deformação e a 21°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:

$$\% \text{ de recuperação} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

onde ε_f é a deformação considerada para a carga cíclica e ε_s é a deformação na qual a carga retorna à linha de referência durante o primeiro ciclo de descarga.

[232] O relaxamento de tensão é medido a uma deformação de 50 por cento e 37°C durante 12 horas utilizando um instrumento INSTRON™ equipado com uma câmara ambiental. A geometria de calibração foi de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Após equilibrar a 37°C durante 45 minutos na câmara ambiental, a amostra foi estirada até 50% de deformação a 333% min⁻¹. A tensão foi registrada como função de tempo durante 12 horas. O relaxamento de tensão percentual após 12 horas foi calculado utilizando-se a fórmula:

$$\% \text{ Relaxação de Tensão} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

[233] onde L_0 é a carga a uma deformação de 50% na hora 0 e L_{12} é a carga a uma deformação de 50% após 12 horas.

[234] 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⁻¹ a 21°C até que se quebre. A energia de rasgamento 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

[235] A Análise Termomecânica (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 ao 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 a 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 na amostra.

DMA

[236] 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 em água na prensa a 90°C/min. O teste é conduzido utilizando-se um reômetro de tensão controlada (TA Instruments) equipado com fixadores em cantiléver duplo para teste de torsão.

[237] Uma placa de 1,5mm é prensada e cortada numa barra de dimensões 32x12mm. A amostra é fixada em ambas as extremidades entre fixadores separados em 10mm (separação por garra ΔL) 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.

[238] 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 por

garra ΔL 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 os fixadores atinge 65 mm.

Resistência a Blocagem de Pelota

[239] A resistência a blocagem de pelotas pode ser medida conforme a seguir descrito: pelotas (150g) são carregadas num cilindro oco com 2" (5cm) de diâmetro composto por duas partes mantidas unidas por uma braçadeira de mangueira. Uma carga de 2,75 lbs (1,25 kg) é aplicada às pelotas no cilindro a 45°C por 3 dias. Após 3 dias, as pelotas se consolidam livremente formando uma rolha cilíndrica. A rolha é removida da forma e a força de blocagem de pelota medida carregando-se o cilindro de pelotas bloqueadas em compressão utilizando um instrumento Instron™ para medir a força de compressão necessária para quebrar o cilindro e formar pelotas.

Índice de Fusão

[240] 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

[241] A análise de Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura Analítica (ATREF) é conduzida de acordo com o método descrito em USP 4.798.081 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}C NMR

[242] As amostras são preparadas adicionando-se aproximadamente 3g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano- 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 ECLIPSETM 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity PLUSTM 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância ^{13}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, 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-se 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 (também conhecido como TREF preparatório)

[243] 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 é imersa numa camisa de óleo termicamente controlada, ajustada inicialmente em 160°C. A coluna é primeiramente resfriada balisticamente a 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 para 0,167°C por minuto.

[244] Porções de eluente de aproximadamente 2000 ml da coluna de TREF preparatório são coletadas num coletor de fração aquecido de 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, filtradas e enxaguadas (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.

Informações adicionais sobre esse método são citadas em Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D.C.; Peat, I.R.; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*, J.Polym.Sci., 20, 441-455 (1982).

Resistência de Fundido

[245] A Resistência de Fundido (MS) é medida utilizando-se um reômetro capilar adaptado 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 estirada uniaxialmente para um conjunto de "nips" de aceleração localizados 100mm abaixo da matriz com uma aceleração de 2,4mm/seg². 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 estiramento, a força de tração antes do início da ressonância de estiramento foi considerada como resistência de fundido. A resistência de fundido é registrada em centiNewtons ("cN").

Impacto por queda de dardo instrumentado (IDI)

[246] O Ensaio por queda de dardo instrumentado (IDI) a -20°C e -30°C foi determinado de acordo com ASTM D3763 e medido em polegada-libras.

Preparação de Corpos de Prova para o Ensaio por Queda de Dardo Instrumentado

[247] Os elastômeros são misturados em formulações de TPO rígida. Uma extrusora de dupla rosca co-rotativa com um

design de rosca para TPO/Talco é utilizada para combinar os materiais. A extrusora de dupla rosca é operada a 500 rpm e a alimentação total de polímero é de 50 libras por hora. O polipropileno e outros componentes de mistura são alimentados à extrusora utilizando-se alimentadores gravimétricos individuais (perda em peso). O talco é alimentado com um alimentador gravimétrico para uma extrusora com braço lateral de extrusão que o introduz na terceira zona do barril da extrusora. A seção do barril onde a extrusora com braço lateral de extrusão encontra a extrusora principal de dupla rosca é equipada com uma saída de talco para permitir que grandes quantidades de ar ambiente transportadas para dentro da extrusora de dupla rosca sejam descarregadas para fora da extrusora. A rosca para TPO/talco é projetada para aceitar grandes volumes de talco e então amassar, misturar e comprimir o composto fundido. Um pouco antes da saída da extrusora, o volume contido na extrusora de dupla rosca é deixado aumentar para permitir desvolatilização a vácuo do polímero. O vácuo é ajustado em 20 polegadas de Hg (cerca de 677 mbar). As amostras de teste são moldadas por injeção utilizando-se um moldador por injeção Toyo e ferramentas de inserto universais que permitem a utilização de insertos diferentes para o preparo de hastes de tração na configuração de "osso de cachorro" ou discos para o ensaio de impacto por queda de dardo instrumentado com 4" de diâmetro (cerca de 10 cm) e 0,125" (cerca de .32 cm) de espessura. Para os corpos de do ensaio de impacto por queda de dardo instrumentado, a taxa de injeção utilizada é de 28 centímetros cúbicos por segundo. A temperatura de fusão é controlada a 400°F (cerca de 200°C) e a temperatura de ferramenta a 100°F (cerca de

37°C). Todas as amostras são condicionadas em laboratório à temperatura ambiente por pelo menos sete dias antes do teste. Dez corpos de prova são testados por formulação.

Catalisadores

[248] O termo "da noite para o dia", se utilizado, refere-se a um tempo de aproximadamente 16-18 horas, o termo "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de 20-25°C e o termo "alcanos mistos" refere-se a uma mistura comercialmente obtida de hidrocarbonetos alifáticos C₆₋₉ 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/identificação 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.

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

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

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

[251] 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).

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

[252] Uma solução de (1-metiletil) (2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605mg, 2,2 mmol) em 5 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (500 mg, 1,1 mmol) em 50 ml de tolueno. A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 30 minutos. O solvente é removido sob pressão reduzida para dar o produto desejado na forma de um sólido marrom-avermelhado.

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

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

[254] 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 a -25°C durante 12 horas. O precipitado sólido amarelo resultante é coletado por filtração e lavado com metanol frio (2 x 15 ml) e então secado sob pressão reduzida. O rendimento é de 11,17 g de um sólido amarelo. $^1\text{HNMR}$ é compatível com o produto desejado como uma mistura de isômeros.

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

[255] Uma solução de (1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63g, 23,2 mmol) em 200 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (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.

[256] Cocatalisador 1. Uma mistura de sais de tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquil C₁₄₋₁₈)amônio (adiante designado borato de armênio), preparada através de reação de uma trialquilamina de cadeia longa (ARMEENTMM2HT, da Akzo Nobel, Inc.), HCl e Li[B(C₆F₅)₄], substancialmente conforme descrito em USP 5.919.9883, Ex. 2.

[257] Cocatalisador 2 - Sal de bis(tris(pentafluorofenil)-alumano)-2-undecilimidazolida de C₁₄₋₁₈ alquildimetilamônio misto, preparado de acordo com USP 6.395.671, Ex. 16.

[258] 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), etilalumínio bis(t-butildimetilsilóxido) (SA14), etilalumínio di(bis(trimetilsilil)amida) (SA15), etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA16), n-octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azaciclohetanoamida) (SA17), n-octilalumínio bis(dimetil(t-butil)silóxido) (SA18), (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

[259] 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 copolimerizações 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 equipadas com um tubo de vidro pré-pesado. O volume de trabalho em cada célula do reator é de 6000 µl. Cada célula tem pressão e temperatura controladas 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 pré-misturados 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 centrifugação/secagem a vácuo e secados durante 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e a diferença entre esse peso e o peso vazio dá o rendimento líquido do polímero. Os resultados estão contidos na Tabela 1. Na Tabela 1 e em outra parte do pedido, os compostos comparativos são indicados com um asterisco (*).

[260] Os Exemplos 1-4 demonstram a síntese de copolímeros 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 de acordo com concretizações da invenção são distinguíveis com base na ramificação ou densidade.

Tabela 1

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

¹ teor de cadeia C₆ ou superior por 1000 carbonos

² distribuição de peso molecular bimodal

[261] Pode-se observar que os polímeros produzidos de acordo com concretizações da 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.

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

[263] 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.

[264] 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.

[265] 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.

[266] 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.

[267] A curva DSC para o Comparativo A mostra um ponto de fusão de 90,0°C (T_m) 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. Esses dois valores são consistentes com uma resina de baixa densidade. A diferença entre DSC T_m e TCrystaf é de 41,8°C.

[268] A curva DSC para o Comparativo B mostra um ponto de fusão de 129,8°C (T_m) 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_m e TCrystaf é de 47,4°C.

[269] A curva DSC para o Comparativo C mostra um ponto de fusão de 125,3°C (T_m) 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_m e TCrystaf é de 43,5°C.

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

[271] As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificados (ISOPARTM E 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 do ingresso ao reator. A corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componente catalítico são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa, 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 desvolatilização. O produto polimérico é recuperado através de extrusão utilizando-se uma extrusora desvolatilizante 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 Copolímeros em Bloco de Etileno/ α -olefina

Ex.	C ₈ H ₁₆ kg/hr	Solv. kg/h	H ₂ Sccm ¹	T °C	Cat Al ² ppm	Fluxo catAl kg/h	Cat B2 ³ ppm	Fluxo B2 kg/h	Conc. DEZ %	Fluxo DEZ kg/h	Conc. cocat ppm	Fluxo Cocat kg/h	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	Taxa de polímero ⁵ kg/hr	Conv % ⁶	Sólidos %	Efic. ⁷
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	—	—	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	—	—	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	—	—	"	0.11	—	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	—	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	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

¹ padrão cm³/min² Dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α -naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil)metano)]háfnio³ Dibenzil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butyl)fenil)imino)zircônio⁴ razão molar no reator⁵ taxa de produção de polímero⁶ conversão percentual de etileno no reator

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

Tabela 3 Propriedades de Copolímeros em Bloco de Etileno/ α -olefina

Ex.	Densidade (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Calor de fusão (J/g)	T _m - (°C)	T _c (°C)	T _{crystaf} (°C)	T _m - T _{crystaf} (°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

Teste de Propriedade Física

[272] As amostras de polímero são avaliadas quanto a propriedades físicas tais como propriedades de resistência a alta temperatura, conforme comprovado pelo teste de temperatura TMA, resistência à blocagem de pelota, recuperação a alta temperatura, deformação permanente à compressão a alta temperatura e relação de módulo de armazenamento, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$. Diversos polímeros disponíveis no comércio são incluídos nos testes: Comparativo G* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY®, da The Dow Chemical Company), Comparativo H* é um copolímero de etileno/1-octeno elastomérico, substancialmente linear (AFFINITY® EG8100, da The Dow Chemical Company), Comparativo I é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY® PL1840, da The Dow Chemical Company), Comparativo J é um copolímero em tribloco de estireno/butadieno/estireno hidrogenado (KRATON™ G1652, da KRATON Polymers), 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.	Penetração TMA-1mm (°C)	Resistência à blocagem de pelota lb/pé ² (kPa)	G' (25 °C) / G' (100 °C)	Recuperação 300% deformação (80 °C) (percentual)	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

[273] Na Tabela 4, o 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 até mesmo 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 Comparativo J (um SEBS comercial) possui uma boa temperatura TMA de 1mm de cerca de 107°C, mas uma deformação permanente à compressão muito precária (alta temperatura 70°C) 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.

[274] 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 (Comparativo F) possui uma relação de módulo de armazenamento de 9 e um copolímero de etileno/octeno aleatório (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.

[275] Os dados na Tabela 4 também mostram que os polímeros da invenção possuem resistência à blocagem de pelota melhorada. Em especial, o Exemplo 5 apresenta uma resistência à blocagem de pelota de 0 MPa, significando que é de livre escoamento sob as condições testadas, em comparação com os Comparativos F e G que mostram considerável blocagem. A resistência à blocagem é importante já que o embarque a granel de polímeros com altas resistências de blocagem pode resultar em aglomeração ou aderência do produto quando do armazenamento ou embarque, resultando em propriedades precárias de manuseio.

[276] 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 Comparativos F, G, H e J possuem uma deformação permanente à compressão a 70°C de 100 por cento (valor máximo possível, não indicando 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 à Temperatura Ambiente

Ex.	Módulo de flexão	Módulo de tração	Resist. à tração	Alongamento na ruptura ¹	Resist. à tração	Alongamento na ruptura	Abrasão: perda de volume	Resist. à ruptura com entalhe por tração	Recuperação 100% Deformação 21°C	Recuperação 300% deformação 21°C	Tensão retrativa a 150% deformação	Deformação permanente à compressão 21°C	Relaxação tensão a 50% de-
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

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

[277] 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 uma perda de volume inferior a cerca de 90 mm³, preferivelmente inferior a cerca de 80 mm³, e especialmente inferior a cerca de 50 mm³. Nesse teste, números mais altos indicam perda de volume maior e conseqüentemente, menor resistência à abrasão.

[278] A resistência ao rasgamento, medida pela resistência à 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 ao rasgamento não superiores a 750 mJ.

[279] A Tabela 5 também mostra que os polímeros de acordo com concretizações 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 seriam úteis em 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.

[280] A Tabela 5 também mostra que a relaxação de tensão (a 50% de deformação) é também melhorada (menor) nos polímeros da invenção, se comparados, por exemplo, ao Comparativo G. Menor relaxação de tensão significa que o polímero retém melhor sua força em aplicações tais como fraldas e outras peças de vestuário, quando se deseja retenção de propriedades elásticas por longos períodos de tempo a temperaturas corporais.

Teste Óptico

Tabela 6 - Opacidade, Transparência e Brilho do 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

[281] Os valores de opacidade, transparência e brilho reportados 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 do agente de translação de cadeia empregado na polimerização. Além disso, o tamanho do cristalito pode também ser controlado através de vários métodos de processamento e condições de resfriamento, bem como através da manipulação do nível de teor de comonomero e segmento duro.

Extrações de Copolímeros em Multibloco

[282] São conduzidos estudos de extração dos polímeros dos Exemplos 5, 7 e Comparativo E. Nos experimentos, a amostra de polímero é pesada em dedal de extração de frita de vidro e adaptada num 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 restante no extrator é devolvido para o frasco. O éter contido 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 já 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.

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

[284] 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 ₈ Mol por cento ¹	Solúvel em hexano (g)	Solúvel em hexano (percentual)	C ₈ mol por cento ¹	Resíduo C ₈ mol por cento ¹
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

¹ Determinado por ¹³C NMR

[285] Exemplos Adicionais 19 A-J de Polímero, Polimerização em Solução Contínua, Catalisador Al/B2+DEZ

Exemplos 19A-I

[286] As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator bem misturado computadorizado. O solvente de alcanos mistos purificado (ISOPARTME da ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrogênio(se utilizado) são combinados e alimentados para um reator de 27 galões. As alimentações ao reator são medidas por controladores de massa-fluxo. A temperatura da corrente de alimentação é controlada mediante uso de um trocador de calor refrigerado com glicol antes de ingresso no reator. As soluções de componente catalítico são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa. O reator é operado cheio de líquido a uma pressão de aproximadamente 550 psig. Ao egressarem do reator, água e aditivo são injetados na solução de polímero. A água hidrolisa os catalisadores, e completa as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida em preparação para uma desvolatização em dois estágios. O solvente e os monômeros não reagidos são removidos durante o processo de desvolatização. O fundido de polímero é bombeado para uma matriz para corte de pelota submerso.

[287] Os Polímeros dos Exemplos 20-23 foram preparados por meio de procedimentos similares descritos acima. Os detalhes e resultados do processo estão contidos nas Tabelas 8A-C. As propriedades de polímero selecionadas são providas nas Tabelas 9A-B. A Tabela 9C mostra os índices de bloco para vários polímeros medidos e calculados de acordo com a metodologia descrita acima. Para os cálculos aqui conduzidos,

T_A é 372°K , P_A é 1.

Tabela 8A - Condições de Polimerização para os Polímeros 19A-J.

Ex.	C2H4 lb/h	C8H16 lb/h	Solv. lb/h	H2 sccm ¹	T OC	Conc. cat A12 ppm	Fluxo Cat A1 lb/h	Conc. cat B23 ppm	Fluxo cat B2 lb/h	Conc.DEZ % peso	Fluxo DEZ lb/h	Conc. cocat1 ppm	Fluxo cocat1 lb/h	Conc Cocat 2 ppm	Fluxo Cocat2 lb/h	[Zn] ⁴ em polímero 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	326.75	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	323.59	53	120	600	0.44	200	0.74	3.0	1.72	4500	0.70	525	165	600

¹ padrão cm³/min² Dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil)metano)]háfnio³ Dimetil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zircônio⁴ ppm no produto final calculado por balanço de massa

TABELA 8B -Condições Adicionais de Polimerização para os Polímeros 19A-J

Ex.	Taxa Polímero ⁵ lb/hr	Conv ⁶ % peso	% em peso polímero	[C ₂ H ₄]/[Zn] ⁷	[Zn]/[C ₂ H ₄] *1000 ⁸	Efic. ⁹
19A	83.94	88.0	17.28	775	1.29	297
19B	80.72	88.1	17.2	2222	0.45	295
19C	84.13	88.9	17,16	775	1.29	293
19D	82.56	88.1	17.07	395	2,53	280
19E	84.11	88.4	17.43	513	1.95	288
19F	85.31	87.5	17,09	725	1.38	319
19G	83.72	87.5	17,34	1000	1.0	333
19H	83.21	88.0	17,46	752	1.33	312
19I	86.63	88.0	17.6	317	3.15	275

⁵taxa de produção de polímero

⁶% peso etileno conversão no reator

⁷razão molar no reator; $Zn/C_2 \cdot 1000 = (\text{fluxo alim. Zn} \cdot \text{conc. Zn} / 1000000 / \text{Mw de Zn}) (\text{fluxo alim. total etileno} \cdot (\text{taxa frac. conversão etileno}) / \text{Mw de etileno}) \cdot 1000$.

Observar que "Zn" em " $Zn/C_2 \cdot 1000$ " refere-se à quant.de zinco em dietil zinco ("DEZ") utilizado no processo polimerização e "C2" refere-se à quant.de etileno utilizado no processo de polimerização.

⁸razão molar no reator

⁹Eficiência, lb polímero/lb M onde lb M = lb Hf + lb Z

TABELA 8C -Condições de Polimerização para os Polímeros 20-23

	Tipo Co.*	Co.*	Solv.	H ₂	T	Cat Al ₂	Fluxo Cat Al	Cat B ₂	Fluxo Cat B ₂	Conc. DEZ	Fluxo DEZ	Conc. Cocat	Fluxo Cocat	[C ₂ H ₄]/ [Zn] ⁴	[Zn]/ [C ₂ H ₄]* 1000 ⁵	Taxa Polí- mero ⁶	Conv ⁷	Sólidos	
Ex.		kg/h	kg/h	sccm ¹	°C	ppm	kg/h	ppm	Kg/h	ppmZn	kg/h	ppm	kg/h			kg/h	%	%	Efic. ⁸
20	octeno	1.6	11.4	104.8	119	71.7	0.059	46.4	0.055	1688	0.018	1743	0.118	9166	0.11	1.6	90	11.4	239
21	buteno	"	10.5	9.9	120	94.2	0.065	10.5	0.100	9222	0.068	1168	0.057	442	2.26	1.7	90.5	12.2	235
22	buteno	"	10.5	37.5	"	"	0.064	U	0.088	"	0.018	"	0.054	1851	0.54	1.6	90	11.9	228
23	Propi- leno	1.4	9.8	4.9	"	53.1	0.024	58.1	0.098	3030	0.151	429.4	0.139	1030	0.97	1.1	82.5	9.4	184

"Co" significa "comonômero"

Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

1.padrão cm³/min

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

3.Dibenzil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butyl)fenil)imino) zircônio

4. razão molar no reator; $Zn/C_2 \cdot 1000 = (\text{fluxo alim. Zn} \cdot \text{conc. Zn} / 1000000 / \text{Mw de Zn}) (\text{fluxo alim. total etileno} \cdot (\text{taxa frac. conversão etileno}) / \text{Mw de etileno}) \cdot 1000$.

Observar que "Zn" em "Zn/C₂*1000" refere-se à quant.de zinco em dietil zinco ("DEZ") utilizado no processo polimerização e "C₂" refere-se à quant.de etileno utilizado no processo de polimerização.

5.razão molar no reator

6. taxa de produção de polímero

7. conversão perc.etileno no reator

8.Eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr

Tabela 9A- Propriedades Físicas de Polímero

No. Ex.	Densidade (g/cc)	I ₂	I ₁₀	I _{10/I₂}	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Calor de fusão (J/g)	Tm- (oC)	Tc (oC)	TCRYSTAF (oC)	Tm- TCRYSTAF (oC)	Área de pico CRYSTAF (% em peso)
19A	0,8781	0,9	6,4	6,9	123700	61000	2,0	56	119	97	46	73	40
19B	0,8749	0,9	7,3	7,8	133000	44300	3,0	52	122	100	30	92	76
19C	0,8753	5,6	38,5	6,9	81700	37300	2,2	46	122	100	30	92	8
19D	0,8770	4,7	31,5	6,7	80700	39700	2,0	52	119	97	48	72	5
19E	0,8750	4,9	33,5	6,8	81800	41700	2,0	49	121	97	36	84	12
19F	0,8652	1,1	7,5	6,8	124900	60700	2,1	27	119	88	30	89	89
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	-	-	-
19I	0,8774	11,2	75,2	6,7	66400	33700	2,0	49	119	99	40	79	13

Tabela 9B - Propriedades Físicas de Polímero de Películas Moldadas por Compressão

Exemplo	Densidade (g/cm3)	Índice de fusão (g/10 min)	Deform. permanente após 100% deformação (%)	Deform. permanente após 300% deformação (%)	Deform. permanente após 500% deformação (%)	Recupe- ração após 100% (%)	Recupe- ração após 300% (%)	Recupe- ração após 500% (%)
19A	0,878	0,9	15	63	131	85	79	74
19B	0,877	0,88	14	49	97	86	84	81
19F	0,865	1	-	-	70	-	87	86
19G	0,865	0,9	-	-	66	-	-	87
19H	0,865	0,92	-	39	-	-	87	-

Tabela 9C - Índice de Bloco para Polímeros Seleccionados

Exem- plo	Como- número	Densi- dade (g/cc)	I2 g/10min.	Zn/C2H4 *1000	Índice médio de bloco ("BI")	
					Peso Médio BI	Segundo momento em relação ao BI médio ponderal
F*	Octeno	0.8895	0.9	0	0	0
L*	Octeno	0.905	0.8	-	0	0.01
M*	Octeno	0.902	1.0	-	0	0
20	Octeno	0.8841	1.0	0.11	0.2	0.45
8	Octeno	0.8828	0.9	0.56	0,59	0.32
19A	Octeno	0.8781	0.9	1.3	0,62	0.17
5	Octeno	0.8786	1.5	2.4	0,53	0.136
19B	Octeno	0.8749	0.9	0.45	0,54	0.35
191	Octeno	0.8774	11.2	3.15	0,59	0.22
21	Buteno	0.8795	0.9	1.89	0,65	0.22
22	Buteno	0.8802	1.1	1.71	0,66	0.33
23	Propileno	0.883	1.2	0.97	0,61	0.24

1. L* é um polietileno de ultra-baixa densidade preparado com catálise Ziegler-Natta e disponibilizado pela The Dow Chemical Company sob a marca ATTANE™ 4203.

[288] 2). M* é um copolímero de polietileno preparado através de catálise de geometria constrita (ou seja, catalisador de local único) e comercializado pela The Dow Chemical Company sob a marca AFFINITY®PL1880G.

[289] Conforme mostra a Tabela 9C, todos os polímeros da invenção possuem um índice de blocos médio ponderal maior que zero, ao passo que os copolímeros aleatórios (Polímeros F*, L* e M*) possuem todos um índice de bloco igual a zero.

[290] A Figura 9 mostra a distribuição do índice de blocos para o Polímero F*, Polímero 20, Polímero 8 e Polímero 5, como função da temperatura ATREF. Para o Polímero F*, o índice de blocos para toda a fração ATREF é zero ou substancialmente zero (ou seja, $\leq 0,01$). O Polímero 20 foi

preparado com um nível relativamente baixo do agente de translado, dietil zinco ("DEZ"). Embora o índice de blocos médio ponderal para o polímero total seja de cerca de 0,2, o polímero inclui quatro frações com um índice de blocos de cerca de 0,7 a cerca de 0,9. Para os Polímeros 5 e 8, seus índices de bloco médios ponderais não são drasticamente diferentes (0,52 vs. 0,59), considerando que o nível de DEZ tem uma diferença de aproximadamente quatro vezes. Além disso, a maior parte das frações possuem um índice de blocos de cerca de 0,6 ou maior. Resultados similares são observados entre o Polímero 5 e o Polímero 19B, ilustrado na Figura 10. Porém, existem algumas diferenças notáveis no índice de blocos para as frações que eluem de cerca de 70°C a cerca de 90°C. O Polímero 19B foi preparado com um nível mais alto (cerca de 4 vezes maior) de DEZ do que de Polímero 5. Porém, o Polímero 5 possui mais frações com índices de bloco mais altos. Isso parece sugerir que poderia haver um nível ótimo de DEZ para o preparo de frações com índices de bloco mais altos (ou seja, maiores que cerca de 0,6).

[291] O efeito da concentração de DEZ sobre o índice médio de blocos para alguns polímeros da Tabela 9C é ilustrado na Figura 11. Os gráficos parecem sugerir que o índice médio de blocos aumenta com o aumento de DEZ inicialmente. Quando $\text{Zn/C}_2\text{H}_4 \times 1000$ exceder cerca de 0,5, o índice médio de blocos parece se estabilizar e até mesmo cair, caso uma quantidade demasiada de DEZ for utilizada.

[292] A Figura 12 é um gráfico da raiz quadrada do segundo momento do índice de blocos médio ponderal como função de $[\text{Zn/C}_2\text{H}_4] \times 1000$. Parece diminuir à medida que aumenta o nível de DEZ. Isso poderia indicar que a

distribuição de índices de bloco das frações estão se tornando mais estreitas (ou seja, mais homogêneas).

Dados de TREF e NMR

[293] As Tabelas 10-14 relacionam os dados de TREF, DSC, IR e NMR para os Polímeros 5, 8, 14 e 19 e vários polímeros comparativos.

Tabela 10 - Frações de TREF de LLDPE Ziegler-Natta

Ex.L- Ex. Ziegler-Natta (AttaneTM4203, 0,90g/cm³, 0,8I₂)

Temperatura fracionamento	ATREF T (°C)	% molar Octeno (NMR)	Tm (°C)	Fusão DeltaH(J/g)
35-40	49	8.0	82	84
40-45	56.5	7.0	86	97
45-50	57.5	6.6	89	101
50-55	61	6.0	92	96
55-60	63.5	5.4	95	99
60-65	67.5	4.9	98	104
65-70	72	4.3	101	112
70-75	75.5	3.7	104	112
75-80	79	3.1	107	122
80-85	83.5	2.5	112	131
85-90	90	1.7	116	154
90-95	95.5	1.1	123	160
95-100	100	0.5	128	185
100-105	101	0.2	130	195

Tabela 11 - Frações de TREF de Copolímero Aleatório

Ex. M* - Exemplo de Copolímero Aleatório (AFFINITY®PL 1880, 0,90g/cm³, 0,8I₂)

Temperatura fracionamento	ATREF T (°C)	% molar octeno(NMR)	Tm (°C)	Fusão DeltaH(J/g)
35-40	51.5	NM	83	102
40-45	56	7.3	87	96
45-50	61.5	6.5	90	101
50-55	63.5	5.7	93	100
55-60	66.5	5.3	95	104
60-65	69.5	4.9	97	105
65-70	72	4.4	99	111
70-75	74	4.2	101	111
75-80	76.5	3.8	106	112

Tabela 12 - Frações de TREF do Exemplo 5 da Invenção

Exemplo 5 da Invenção

Temperatura fracionamento	ATREF T (°C)	% molar Octeno (NMR)	Tm (°C)	Fusão DeltaH (J/g)
60-65	70.5	12.6	106	45
65-70	73	12.2	108	48
70-75	77	11.7	111	51
75-80	81	10.5	113	57
80-85	84	9.8	115	68
85-90	88.5	7.0	119	83
90-95	92	5.2	123	110

Tabela 13 - Frações de TREF do Exemplo 8 da Invenção

Exemplo 8 da Invenção

Temperatura fracionamento	ATREF T (°C)	% molar octeno (NMR)	Tm (°C)	Fusão DeltaH (J/g)
50-55	20	16.5	98	28
55-60	57.5	16.2	104	29
60-65	61.5	16.5	106	28
65-70	65.5	16.2	109	29
70-75	70.5	15.7	112	31
75-80	73	15.5	114	32
80-85	81.5	11.6	117	37
85-90	89.5	10.7	120	58
90-95	96	4.6	126	125
95-100	96.5	1.5	129	180

Tabela 14 - Composição de Comonômero de pico ATREF para copolímeros aleatórios e Exemplos

5, 8, 14, 19

Exemplo	Densidade (g/cc)	I ₂	% mol Octeno (NMR)	T _{ATREF} (°C)	% mol Octeno pico TREF (Infraverm.)	Área FWHM CH ₂ infraverm.	Área FWHM CH ₃ infraverm.	Relação Área FWHM CH ₂ /CH ₃ infraverm.
N*	0.96	1.0	0	102	0.0	37.5	28.2	0.753
O*	0.9371	2.0	0.69	95	1.2	29.0	22.2	0.765
M*	0.9112	1.0	3.88	79	4.0	77.5	61.0	0.786
P*	0.9026	1.1	5.57	70	5.1	74.3	59.0	0.794
Q*	0.8872	0.9	9.06	57	9.2	30.9	25.5	0.824
Ex. 5	0.8786	1.5	NA	82	11.4	77.5	61.0	0.841
Ex. 8	0.8828	0.9	NA	90	12.2	34.0	28.8	0.846
Ex. 14	0.9116	2.6	NA	92	6.5	23.4	18.8	0.805
Ex. 19	0.9344	3.4	NA	97	2.8	25.3	19.7	0.777

Calibração de detector infravermelho: moles por cento de octeno = 133,38 (área FWHM CH₃/CH₂) - 100,8

N* é um homopolímero de etileno.

O* é um copolímero de etileno/octeno da The Dow Chemical Company sob a marca AFFINITY®HF1030.

P* é um copolímero de etileno/octeno da The Dow Chemical Company sob a marca AFFINITY*PL1880.

Q* é um copolímero de etileno/octeno da The Dow Chemical Company sob a marca AFFINITY®VP8770.

Cálculo do Índice de Blocos

[294] Com referência às Figuras 7-8, o cálculo dos índices de bloco é exemplificado para o Polímero 5. Nos cálculos, é usada a seguinte equação de calibração:

$$\ln P = 237,8341/T_{ATREF} + 0,6390$$

onde P é a fração molar de etileno, e T_{ATREF} é a temperatura de eluição ATREF. Além disso, são utilizados os seguintes parâmetros:

Parâmetro	Valor	Explicação
T_A	372,15	Temperatura de eluição TREF analítico (oK) de segmento duro
P_A	1.000	Fração molar de etileno de segmento duro
P_{AB}	0,892	Fração molar de etileno de polímero total
T_{AB}	315,722	Temperatura de eluição TREF analítico calculada (oK) de polímero total de teor de etileno do polímero total

[295] A Tabela 15 fornece detalhes dos cálculos para o Polímero 5. O índice de blocos médio ponderal, ABI, para o Polímero 5, é 0,531, e a raiz quadrada da soma dos desvios quadrados ponderais em relação à média ponderal é de 0,136. A soma parcial dos pesos com fração BI maior que zero (vide nota 2 abaixo) é de 0,835.

Medição da Porcentagem em Peso de Segmentos Duros e Moles

[296] Conforme discutido acima, os interpolímeros em bloco compreendem segmentos duros e segmentos moles. Os segmentos moles podem estar presentes num interpolímero em bloco de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco, preferivelmente de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 15 por cento em peso a cerca de 85 por cento em peso, de cerca de 20 por cento em

peso a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 25 por cento em peso a cerca de 75 por cento em peso, de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 35 por cento em peso a cerca de 65 por cento em peso, de cerca de 40 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso ou de cerca de 45 por cento em peso a cerca de 55 por cento em peso. Os segmentos duros, pelo contrário, podem estar presentes numa faixa similar, conforme acima citado. A porcentagem em peso de segmento mole (e assim a porcentagem em peso de segmento duro) pode ser medida através de DSC ou NMR.

Tabela 15 - Cálculos do Índice Fracionário de Blocos (BI)

Fração No.	Peso recuperado (g)	Temp. eluição no ATREF (oK)	Fração molar etileno (NMR)	Fração peso recuperado	Temp. ATREF aleatória equivalente de Fração peso etileno por NMR (oK)	Fração molar aleatória equivalente etileno de temp. ATREF	Índice fracionário blocos baseado em Loge de fórmula de fração molar	Índice fracionário blocos baseado em Log de fórmula fração molar	Fração ponderada índices bloco	Desvios quadrados ponderais em relação à média ponderal (nota 2)
Nome variável série		Tx	Px	Wi	TX0	P X0	Bli	Bli	wi* Bli	wi* (Bli-ABI)
1	3.0402	(Nota 1)	0.859	0.165	(Nota 1)	(Nota 1)	0	0	0	(Nota 1)
2	1.9435	340	0.873	0.106	307	0.941	0.659	0.659	0.070	0,0017
3	07455	343,5	0.883	0.041	312	0.948	0.622	0.622	0,025	0,0003
4	1.0018	346	0.882	0.054	311	0.953	0.676	0.676	0,037	0,0011
5	2.3641	350	0.896	0.128	318	0.960	0.607	0.607	0,078	0,0007
6	4.1382	354	0.895	0.225	317	0.968	0.684	0.684	0,154	0,0052
7	3.5981	357	0.902	0.195	320	0.973	0.665	0.665	0,130	0,0035
8	1.2280	361.5	0.930	0.067	334	0.981	0.470	0.470	0,031	0,0003
9	0.3639	365	0.948	0.020	343	0.987	0.357	0.357	0,007	0,0006
									ABI	
	18,233	Peso total		1.000	Verificação normalização		Somos ponderais		0,531	0,0135

Nota 1 - A fração #1 não cristaliza em ATREF analítico e lhe é atribuído $BI_1 = 0$

Nota 2 - Os desvios quadrados ponderais da média ponderada utilizam somente $BI_i > 0$.

Fração em Peso de Segmento Duro Medida através de DSC

[297] Para um polímero em bloco tendo segmentos duros e segmentos moles, a densidade do polímero em bloco total, ρ_{total} satisfaz a seguinte relação:

$$\frac{1}{\rho_{total}} = \frac{X_{duro}}{\rho_{duro}} + \frac{X_{mole}}{\rho_{mole}}$$

onde ρ_{duro} e ρ_{mole} são a densidade teórica dos segmentos duros e dos segmentos moles, respectivamente, X_{duro} e X_{mole} são a fração em peso dos segmentos duros e dos segmentos moles, respectivamente, e totalizam um. Supondo que ρ_{duro} é igual à densidade de homopolímero de etileno, ou seja, 0,96 g/cc e invertendo-se a equação acima, obtém-se a seguinte equação para a fração em peso de segmentos duros:

$$X_h = \frac{\frac{1}{\rho_{total}} - \frac{1}{\rho_{mole}}}{-\frac{1}{\rho_{total}} - \frac{1}{0,96 \text{ g/cc}}}$$

[298] Na equação acima, ρ_{total} pode ser medido do polímero em bloco. Portanto, se ρ_{mole} for conhecido, a fração em peso de segmento duro pode ser consequentemente calculada. Geralmente, a densidade do segmento mole possui uma relação linear com a temperatura de fusão de segmento mole, que pode ser medida através de DSC numa certa faixa:

$$\rho_{mole} = A \cdot T_m + B$$

onde A e B são constantes, e T_m é a temperatura de fusão de segmento mole em graus Celsius. A e B podem ser determinados realizando DSC em vários copolímero com uma densidade conhecida para se obter uma curva de calibração. É preferível criar uma curva de calibração de segmento mole que abranja a faixa de composição (tanto o tipo como o teor de comonômero) presente no copolímero em bloco. Em algumas concretizações, a

curva de calibração satisfaz a seguinte relação:

$$\rho_{\text{mole}} = 0,00049 \cdot T_m + 0,84990$$

[299] A equação acima pode, portanto, ser usada para o cálculo da densidade de segmento mole se a T_m em graus Celsius for conhecida.

[300] Para alguns copolímeros em bloco, existe um pico identificável em DSC que está associado com a fusão dos segmentos moles. Neste caso, é relativamente fácil determinar T_m para os segmentos moles. Uma vez determinada a T_m em graus Celsius de DSC, a densidade do segmento mole pode ser calculada e, assim, a fração em peso de segmento duro.

[301] Para outros copolímeros em bloco, o pico associado com a fusão dos segmentos moles é um ressaltado (ou saliência) sobre a linha de referência ou é às vezes invisível conforme ilustra a Figura 13. Essa dificuldade pode ser superada convertendo-se o perfil DSC normal num perfil DSC ponderal conforme mostra a Figura 14. O método a seguir é utilizado para converter um perfil DSC normal num perfil DSC ponderal.

[302] Em DSC, o fluxo térmico depende da quantidade do material fundindo a uma certa temperatura bem como da capacidade térmica específica dependente de temperatura. A dependência de temperatura da capacidade térmica específica no regime de fusão de polietileno linear de baixa densidade leva a um aumento no calor de fusão com teor decrescente de comonômero. Ou seja, os valores de calor de fusão tornam-se progressivamente mais baixos à medida que a cristalinidade é reduzida com o aumento do teor de comonômero. Vide Wild, L.Chang, S.; Shankernarayanan, MJ. Improved Methods for Compositional Analysis of Polyolefins by DSWC. Polym. Prep.1990; 31:270-1, aqui incorporado por referência em sua

totalidade.

[303] Para um dado ponto na curva DSC (definida por seu fluxo térmico em watts por grama e temperatura em graus Celsius), considerando-se a relação do calor de fusão esperada para um copolímero linear para o calor de fusão dependente de temperatura ($\Delta H(T)$), a curva DSC pode ser convertida numa curva de distribuição dependente de peso.

[304] A curva de calor de fusão dependente de temperatura pode ser calculada a partir da soma do fluxo térmico integrado entre dois pontos de dados consecutivos e então representada na sua totalidade pela curva de entalpia cumulativa.

[305] A relação esperada entre o calor de fusão para copolímeros lineares de etileno/octeno a uma dada temperatura é mostrada pelo calor de fusão versus curva de temperatura de fusão. Ao utilizar copolímeros aleatórios de etileno/octeno, pode-se obter a seguinte relação:

$$\text{Entalpia de fusão (J/g)} = 0,0072 \cdot T_m^2 (^{\circ}\text{C}) + 0,3138 \cdot T_m (^{\circ}\text{C}) + 8,9767$$

[306] Para cada ponto de dados integrado, a uma dada temperatura, considerando-se um relação da entalpia da curva de entalpia cumulativa para o calor de fusão esperado para copolímeros lineares naquela temperatura, pode-se atribuir pesos fracionários para cada ponto da curva DSC.

[307] Deve-se observar que, no método acima, a DSC ponderada é calculada na faixa de 0°C até o final da fusão. O método é aplicável a copolímeros de etileno/octeno, podendo, porém, ser adaptado a outros polímeros.

[308] As porcentagens em peso dos segmentos duros e dos segmentos moles foram calculadas e listadas na Tabela 16,

aplicando-se a metodologia acima para vários polímeros. Deve-se observar que às vezes é desejável atribuir 0,94 g/cc à densidade teórica de segmento duro, em vez de utilizar a densidade para homopolietileno, devido ao fato de que os segmentos duros podem incluir uma pequena quantidade de comonômeros.

Tabela 16 - Porcentagem em peso calculada de Segmentos Duros e Moles para Vários Polímeros

Ex.de Polímero No.	Densidade global	Segmento mole Tm (°C) DSC ponderal	Densidade Calculada Segmento mole	Segmento duro Calculado % em peso	Segmento mole calculado % em peso
F*	0,8895	20.3	0.860	32%	68%
5	0,8786	13.8	0.857	23%	77%
6	0,8785	13.5	0.857	23%	77%
7	0,8825	16.5	0.858	26%	74%
8	0,8828	17.3	0.858	26%	74%
9	0,8836	17.0	0.858	27%	73%
10	0.878	15.0	0.857	22%	78%
11	0.882	16.5	0.858	25%	75%
12	0.870	19.5	0.859	12%	88%
13	0.872	23.0	0.861	12%	88%
14	0.912	21.8	0.861	54%	46%
15	0,8719	0.5	0.850	22%	78%
16	0,8758	0.3	0.850	26%	74%
18	0,9192	—	—	—	—
19	0,9344	38.0	0.869	74%	26%
17	0,8757	2.8	0.851	25%	75%
19A	0,8777	11.5	0.856	23%	77%
19B	0,8772	14.3	0.857	22%	78%

Porcentagem em Peso de Segmento Duro Medida através de NMR

[309] A espectroscopia de ^{13}C NMR é uma das várias técnicas conhecidas no estado da técnica para medir a incorporação de comonômero num polímero. Um exemplo desta técnica é descrita para a determinação de teor de comonômero para copolímeros de etileno/ α -olefina em Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry

and Physics, C29 (2&3), 201-317 (1989)), aqui incorporada por referência em sua totalidade. O procedimento básico para determinar o teor de comonômero de um interpolímero de etileno/ α -olefina envolve obter um espectro de ^{13}C NMR sob condições em que a intensidade dos picos correspondentes aos carbonos diferentes numa amostra é diretamente proporcional ao número total de núcleos contribuintes na amostra. Métodos para garantir essa proporcionalidade são conhecidos no estado da técnica e envolvem permitir tempo suficiente para relaxação após um pulso, o uso de técnicas de desacoplamento descontínuo, agentes de relaxação e similares. A intensidade relativa de um pico ou grupo de picos é obtida na prática a partir de sua integral gerada por computador. Após obter o espectro e integrar os picos, esses picos associados com o comonômeros são atribuídos. Essa atribuição pode ser realizada por referência a espectros ou literatura conhecida, ou através de síntese e análise de compostos modelo, ou pelo uso de comonômeros marcados isotopicamente. A porcentagem molar de comonômero pode ser determinada pela relação das integrais correspondentes ao número de moles de comonômero para as integrais correspondentes ao número de moles de todos os monômeros no interpolímero, conforme descrito na referência de Randall anteriormente mencionada.

[310] Uma vez que o segmento duro geralmente tem menos que cerca de 2,0% em peso de comonômero, sua principal contribuição para o espectro é somente para a integral em cerca de 30 ppm. A contribuição do segmento duro para picos fora da faixa de 30ppm é supostamente desprezível no início da análise. Assim, para o ponto de partida, as integrais dos picos fora da faixa de 30ppm procedem supostamente do

segmento mole somente. Essas integrais são ajustadas a um modelo estatístico de primeira ordem para copolímeros utilizando uma minimização de quadrados mínimos lineares, o que gera parâmetros de ajuste (ou seja, probabilidade de inserção de octeno após octeno, P_{oo} , e probabilidade de inserção de octeno após etileno, P_{eo}) que são empregados no cálculo da contribuição de segmento mole para o pico de 30ppm. A diferença entre a integral de pico de 30ppm total medida e a contribuição da integral de segmento mole calculada para o pico de 30ppm é a contribuição do segmento duro. O espectro experimental foi, portanto, simplificado em duas listas de integrais descrevendo o segmento duro e o segmento mole, respectivamente. O cálculo da porcentagem em peso do segmento duro é direto e executado através da relação da soma de integrais para o espectro de segmento duro para a soma de integrais para o espectro total.

[311] Da lista de integral simplificada de segmento mole, a composição de comonomero pode ser calculada de acordo com o método de Randall, por exemplo. Da composição de comonomero do espectro total e da composição de comonomero do segmento mole, pode-se utilizar balanço de massa para calcular a composição de comonomero do segmento duro. Da composição de comonomero do segmento duro, utiliza-se estatística de Bernoullian no cálculo da contribuição do segmento duro para as integrais de picos fora da faixa de 30 ppm. Geralmente, o teor de octeno é tão pequeno, tipicamente entre cerca de 0 a cerca de 1 mol por cento, no segmento duro que a estatística de Bernoullian é uma aproximação válida e robusta. Essas contribuições são então subtraídas das integrais experimentais dos picos fora da faixa de 30 ppm. As integrais

de picos fora da faixa resultantes são então ajustadas a um modelo estatístico Markovian de primeira ordem para copolímeros, conforme descrito no parágrafo acima. O processo iterativo é conduzido da seguinte forma: ajustar picos totais fora da faixa de 30ppm e então calcular a contribuição do segmento duro para pico de 30 ppm; calcular então a cisão de segmento mole/duro e então a contribuição de segmento duro para picos fora da faixa de 30 ppm; e então corrigir a contribuição de segmento duro para os picos fora da faixa de 30 ppm e ajustar os picos resultantes fora da faixa de 30 ppm. O processo é repetido até que os valores para a divisão de segmento mole/duro possam convergir para uma função de erro mínimo. São apresentadas as composições finais de comonômero para cada segmento.

[312] A validação da medição é realizada através da análise de várias misturas poliméricas *in situ*. Pela concepção da polimerização e concentrações de catalisador, a cisão esperada é comparada aos valores de cisão NMR medidos. A concentração de catalisador mole/duro é determinada em 74%/26%. O valor medido da cisão de segmento mole/duro é de 78%/22%. A Tabela 17 mostra as atribuições de desvio químico para polímeros de etileno octeno.

Tabela 17 - Atribuições de Desvio Químico para Copolímeros de etileno/octeno

41-40.6 ppm	OOOE/E000 $\alpha\alpha$ CH ₂
40.5-40.0 ppm	EOOE $\alpha\alpha$ CH ₂
38.9-37.9 ppm	EOE CH
36.2-35.7 ppm	OOE centro CH
35.6-34.7 ppm	OEO $\alpha\gamma$, 000 centro 6B, OOE $\alpha\delta$ +, OOE centro 6B CH ₂
34.7-34.1 ppm	EOE $\alpha\delta$ + , EOE 6B CH ₂
33.9 - 33.5 ppm	000 centro CH
32.5-32.1 ppm	3B CH ₂
31.5-30.8 ppm	OEEO $\gamma\gamma$ CH ₂
30.8 - 30.3 ppm	OE $\gamma\delta$ + CH ₂
30.3 - 29.0 ppm	4B, EEE $\delta+\delta$ + CH ₂
28.0-26.5 ppm	OE $\beta\delta$ + 5B
25.1 -23.9 ppm	OEO $\beta\beta$
23.0-22.6 ppm	2B
14.5-14.0 ppm	1B

[313] São utilizados os seguintes procedimentos experimentais. Uma amostra é preparada adicionando-se 0,25g num tubo NMR de 10mm com 2,5 ml de solvente concentrado. O solvente concentrado é preparado dissolvendo-se 1g de 1,4-diclorobenzeno perdeuterado em 30 ml de orto-diclorobenzeno com 0,025M acetilacetato de cromo (agente de relaxação). O espaço de topo do tubo é purgado de oxigênio por deslocamento com nitrogênio puro. O tubo de ensaio é então aquecido num bloco de aquecimento ajustado em 150°C. O tubo de ensaio é repetidamente turbilhonado e aquecido até que a solução escoe consistentemente do topo da coluna de solução para o fundo. O tubo de ensaio é então deixado no bloco de aquecimento por pelo menos 24 horas para atingir homogeneidade ótima de amostra.

[314] Os dados de ^{13}C NMR são coletados utilizando-se um sistema Unity 400 MHz da Varian Inova com temperatura de

sonda ajustado em 125°C. O centro da largura de banda de excitação é ajustado em 32,5 ppm com largura de espectro ajustada em 250 ppm. Os parâmetros de aquisição são otimizados para quantificação incluindo pulso a 90°, desacoplamento ^1H descontínuo inverso, tempo de aquisição de 1,3 segundo, tempo de retardo de 6 segundos, e 8192 varreduras para cálculo da média de dados. O campo magnético é cuidadosamente ajustado ("shimmed") para gerar um formato de linha menor que 1 Hz na largura máxima da metade do máximo para os picos de solvente antes da aquisição de dados. O arquivos de dados brutos é processado utilizando-se software de processamento NUTS (da Acorn NMR, Inc. em Livermore, CA), sendo gerada uma lista de integrais.

[315] O Polímero da invenção 10A é analisado para a cisão de segmento mole/duro e para a composição de comonômero mole/duro. Consta a seguir uma lista de integrais para esse polímero. O espectro de NMR para o Polímero 19A é mostrado na Figura 15.

Limite Integral	Valor integral
41,0-40,6ppm	1.067
40,5-40,0ppm	6,247
38,9-37,9ppm	82,343
36,2-35,7ppm	14.775
35,6-34,7ppm	65.563
34,7-34,1ppm	215.518
33,9-33,5ppm	0,807
32,5-32,1ppm	99.612
31,5-30,8ppm	14.691
30,8-30,3ppm	115.246
30,3-29,0ppm	1177.893
28,0-26,5ppm	258.294
25,1-23,9ppm	19.707
23,0-22,6ppm	100
14,5-14,0ppm	99.895

[316] Utilizando o método triádico de Randall, a

porcentagem em peso total de octeno nessa amostra é determinada em 34,6%. Utilizando todas as integrais acima com exceção da integral de 30,3-29,0 ppm para ajustar-se a um modelo estatístico de Markovian de primeira ordem, os valores para P_{oo} e P_{eo} são determinados em 0,08389 e 0,2051, respectivamente. Utilizando esses dois parâmetros, a contribuição calculada da integral do segmento duro para o pico de 30 ppm é de 602,586. A subtração de 602,586 da integral total observada para o pico de 30 ppm, 1177,893, gera a contribuição do segmento duro para o pico de 30 ppm de 576,307. Utilizando 576,307 como integral para o segmento duro, a porcentagem em peso de segmento duro é determinada em 26%. Portanto, a porcentagem em peso de segmento duro é de $100 - 26 = 74\%$. Utilizando os valores acima para P_{oo} e P_{eo} , a porcentagem em peso de octeno do segmento duro é determinada em 47%. Utilizando a porcentagem em peso de octeno total e a porcentagem em peso de octeno do segmento mole, bem como a porcentagem em peso do segmento mole, a porcentagem em peso de octeno no segmento duro é calculada em 2% em peso negativa. Esse valor está contido no erro de medição. Assim, não há necessidade de iteração para justificar a contribuição do segmento duro para picos fora da faixa de 30 ppm. A Tabela 18 resume os resultados de cálculo para os Polímeros 19A, B, F e G.

Tabela 18 - Dados sobre os Segmentos Duros e Moles para Polímeros 19A,B, F E G

Exemplo	% peso segmento mole	% peso segmento duro	% octeno em segmento mole
19A	74	26	47
19B	74	26	48
19F	86	14	49
19G	84	16	49

Exemplos Adicionais Conjunto 1

[317] Os Exemplos 24-28 foram preparados de forma similar à dos Exemplos 5-19. A Tabela 19 mostra as condições de polimerização para esses exemplos e a Tabela 20 mostra as propriedades físicas para esses polímeros.

Tabela 19 - Condições de Polimerização para os Exemplos 24-28

Ex.	C ₈ H ₁₆ kg/h	Solv. kg/h	H ₂ sccm	T °C	Cat Al ₂ ppm	Fluxo Cat Al kg/hr	Cat B ₂ ³ ppm	Fluxo B ₂ kg/hr	Conc. DEZ ppm	Fluxo DEZ kg/hr	Conc. Concat. ppm	Fluxo Cocat kg/hr	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	Taxa Polí- mero ⁵ kg/h	Conv % ⁶	Sólidos %	Efic. ⁷
24	15,82	150,2	150	120	600	0,089	200	0,271	30000	0,335	4500	0,235	769	38,8	87,5	17,1	319
25	35,82	362,0	263	"	568	0,586	100	0,377	50000	0,259	5500	0,582	1377	92,7	88,1	17,7	117
26	47,7	414,4	195	"	"	0,864	"	1,111	"	0,370	"	0,968	1047	106	87,8	17,8	104
27	38,36	357,7	323	"	"	0,636	u	0,682	15000	0,891	"	0,886	1282	93	89,3	17,8	112
28	14,52	146,52	101	"	600	0,113	200	0,191	30000	0,318	4500	0,295	775	38,0	88,0	17,3	297

1 padrão cm³/min

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

3 Dibenzil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butyl)fenil)imino) zircônio

4 razão molar no reator

5 taxa de produção de polímero

6 conversão percentual de etileno no reator

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

Tabela 20 - Propriedades de Polímero para os Exemplos 24-28

No. Ex.	Densi- dade (g/cc)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Calor de fusão (J/g)	T _m - (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	Área de pico CRYSTAF (% em peso)
24	0,865	1,1	7,5	6,8	124900	60700	2,1	27	119	88	30	89	90
25	0,875	0,5	3,7	7,3	146900	66600	2,2	51	120	101	52	68	39
26	0,866	1,0	7,3	7,3	134900	63300	2,1	22	119	98	36	83	6
27	0,877	0,5	3,9	7,2	144500	69400	2,1	48	120	99	49	71	72
28	0,878	0,9	6,4	6,9	123700	61000	2,0	56	119	97	51	67	31

[318] A Tabela 20 mostra as propriedades de polímero para os Exemplos 24-28, enquanto a Tabela 21 mostra os níveis de comonômero nos polímeros, conforme medidos através de ^{13}C NMR. O Exemplo 24 tem uma diferença no teor de octeno nos segmentos duro e mole, ou Δ octeno, de 16,7 moles por cento. Os Exemplos 25 e 26 possuem Δ octeno = 17,5 moles por cento, o Exemplo 27 possui Δ octeno = 18,2 moles por cento e o Exemplo 28 possui Δ octeno = 16,2 moles por cento. Todas essas amostras possuem valores $I_{10}/I_2 < 7,3$. A relação entre I_{10}/I_2 e Δ octeno é mostrada graficamente na Figura 33.

Exemplo	Octeno Total (mol %)	Segmento Mole de Octeno (mol %)	Segmento Duro de Octeno (mol %)	Δ Octeno
24	15.2	17.1	0.4	16.7
25	12.3	18.0	0.5	17.5
26	15.7	18.4	0.5	17.5
27	12.83	19.1	0.9	18.2
28	11.9	16.6	0.4	16.2

Tabela 21 - Teor de Comonômero

[319] Exemplos Adicionais Conjunto 2 - Polímeros separados em Mesofases

[320] Os Exemplos 29-40 foram preparados de forma similar à dos Exemplos 5-19. A Tabela 22 mostra as condições de polimerização para esses exemplos e a Tabela 23 mostra as propriedades físicas desses polímeros. Alguns desses polímeros exibem um tom azulado através da luz refletida e amarelo quando visualizados através de luz transmitida.

Tabela 22 - Condições de Polimerização para os Exemplos 29-40

Ex.	C ₈ H ₁₆ kg/h	Solv. Kg/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Cat Al ² ppm	Fluxo Cat Al kg/h	Cat A2 ³ ppm	Fluxo A2 kg/h	Conc. DEZ (ppm Zn)	Fluxo DEZ kg/h	Conc. Cocat ppm	Fluxo Cocat kg/h	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	Taxa Polímero ⁵ kg/h	Conv % ⁶	Solidos %	Efic. ⁷
29	5.21	95.3	3	120	93.2	0,111	15.9	0.119	2690	0.086	952	0.111	2113	1.6	79.6	9.6	128
30	5.24	9.89	0	"	"	0,144	"	0.152	"	0.145	"	0.150	1147	1,9	84.4	11.3	120
31	5.19	9.53	0	"	56.20	0,193	"	0.126	"	0.122	525.5	0.213	1725	1,6	79.9	9.9	127
32	5.19	9.52	8	"	93.20	0,092	"	0.097	"	0.060	951.5	0.093	2976	1,6	80.1	9.8	156
33	5.21	9.89	5	"	"	0,128	"	0.135	"	0.112	"	0.126	1385	2,0	85.3	11.7	139
34	4.62	9.89	3	"	92.90	0,183	"	0.338	"	0.101	"	0.214	1382	1,5	86.3	9.3	68
35	34.55	341.5	161	"	568	0,441	100	0.682	50000	0.518	5500	0.314	693	92	88.9	17.6	131
36	33.55	340.3	290	"	"	0,359	"	0.759	"	0.186	"	0.505	1518	92	89.3	17.4	148
37	37.55	313.8	136	"	"	0,318	"	0.814	"	0.314	"	0.482	943	89	88.0	16.8	148
38	56.1	541.6	370	"	"	0.508	"	0.590	"	0.377	5535	0.572	973	111.0	86.1	18.1	320
39	5.21	9.52	0	"	56.2	0,196	15.9	0.094	2690	0.126	526	0.203	1706	1,6	80.2	9.9	131
40	4.76	9.89	0	"	92,9	0,181	"	0.332	"	0.147	952	0.214	1042	1,6	85.6	9.7	74

1 padrão cm³/min

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

3 Dibenzil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butyl)fenil)imino) zircônio

4 razão molar no reator

5 taxa de produção de polímero

6 conversão percentual de etileno no reator

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

Tabela 23 - Propriedades de Polímero para os Exemplos 29-40

Ex.	Densidade (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₂ /I ₁₀	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Calor de Fusão (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	Área de Pico CRYSTAF (por cento)
29	0.876	0.5	4.9	9.7	151500	70300	2,2	47	117	100	72	45	52
30	0.867	1.0	9.9	9,9	152000	56940	2,7	31	114	92	44	71	24
31	0.874	0.5	4.8	9,0	151200	68500	2,2	43	117	97	62	55	26
32	0.875	0.5	5.4	10.2	157400	69600	2,3	44	118	101	73	44	18
33	0.866	1.1	11.7	10.5	157900	61640	2.6	26	115	93	44	71	7
34	0.894	0.5	4.4	8,8	136000	66300	2,1	86	118	104	72	46	86
35	0,889	1,1	7,8	6,9	11000	57800	1,9	70	120	102	61	59	53
36	0,888	0,9	6,7	7,7	126900	55100	2,3	69	122	104	75	47	44
37	0,884	0,9	7,3	7,9	130700	58200	2,2	62	119	102	74	45	41
38	0,872	1,0	8,9	8,5	144000	72200	2,0	36	118	96	73	46	10
39	0,871	0,7	6,0	9,1	154800	72800	2,1	47	116	97	59	57	37
40	0,888	0,6	4,9	8,4	131000	63800	2,1	75	117	101	69	48	86

Tabela 24 - Teor de Comonômero para os Exemplos 29-40

Exemplo	Octeno Total (mol %)	Octeno em Segmento Mole (mol %)	Octeno em Segmento Duro (mol %)	Δ Octene
29	15.1	26	1,4	24,6
30	21.3	29.7	1,7	28,0
31	16.6	26.5	1,3	25,2
32	16.3	26.6	1,4	25,2
33	21.5	29.3	1.6	27.7
34	11.3	27.5	1.4	26.1
35	10.8	20.9	0,7	20,2
36	11.0	22.4	0,9	21,5
37	12.8	25.8	1.1	24.7
38	18.0	26.0	1,2	24,8
39	17.2	26.1	1,4	24,7
40	11.6	29.2	1,6	27,6

[321] Uma característica adicional do interpolímero em bloco da invenção é que ele exibiu uma característica de redução incomum na força de cisalhamento no fundido. Num dado índice de fusão (I_2), algumas concretizações dos interpolímeros em bloco da invenção com materiais de alto teor de α -olefina possuem pesos moleculares e valores I_{10}/I_2 mais altos do que interpolímeros em bloco com teor de α -olefina mais baixo. Os Exemplos 24-28 possuem Δ octeno < 18,5 moles por cento e $I_{10}/I_2 < 7,3$. Conforme observado na Tabela 24, todos os Exemplos 29-40 possuem Δ octeno > 18,5 moles por cento. O Exemplo 35 possui Δ octeno = 20,2 e $I_{10}/I_2 = 6,9$, porém o restante dos exemplos (Exemplos 29-34, 36-40) possuem $I_{10}/I_2 \geq 7,7$. Esse I_{10}/I_2 mais alto pode ser usado para diferenciar esses exemplos dos exemplos contendo Δ octeno < 18,5 moles por cento. As diferenças em I_{10}/I_2 e Δ octeno para as amostras são mostradas graficamente na Figura 33. Valores de I_{10}/I_2 mais altos indicam que o polímero sob altas tensões de cisalhamento flui mais rapidamente do que um interpolímero

em bloco com baixo teor de octeno. Esse fluxo aumentado pode ser útil para o revestimento de adesivos sensíveis à pressão, que, por exemplo, requerem fluxo fácil; pode também permitir o uso de polímeros com peso molecular mais alto em formulações adesivas, podendo resultar em resistência à fluência e força de retenção melhoradas.

Estudos Microscópicos

Preparação de Amostras Moldadas Por Compressão

[322] Cerca de 40g do polímero foram moldados por compressão numa placa de 2" x 2" x 0,06" entre folhas Mylar intercaladas entre cilindros metálicos numa moldadora por compressão Carver por 3 minutos a 190°C, pressão de 2 kpsi por 3 minutos, 190°C, pressão de 20 kpsi por 3 minutos, e então resfriamento a 15°C, 20 kpsi por 3 minutos.

Preparação dos Exemplos 32-34 para Estudo AFM

[323] Os Exemplos 32-34 foram estudados utilizando Microscopia de Força Atômica (AFM) em modo de contato. As amostras moldadas por compressão foram primeiramente polidas utilizando-se um ultramicrotomo (Reichert-Jung Ultracut E) a -120°C perpendicular às placas próximas ao centro da área de núcleo. Uma seção fina foi colocada sobre uma superfície de mica para imageamento por AFM utilizando um DI NanoScope IV, MultiMode AFM operando no modo de contato com detecção de fase. A ponta foi ajustada numa voltagem de 3V e a relação de contato foi de 0,76 - 0,83. As pontas do Nanosensor foram usadas com os seguintes parâmetros de ponta: L = 235µm, relação de ponta = 5-10nm, constante de mola = 37-55, F₀ = 159-164 kHz.

[324] As Figuras 16-18 mostram imagens dos Exemplos 32-34 coletadas via AFM com 3,000 X de aumento. Essas imagens

mostram a morfologia mesofásica similar à morfologia SBC, com exceção da faixa de tamanho dos domínios observados; os domínios são muito maiores do que aqueles de um copolímero em bloco monodisperso com peso molecular similar. Exemplo de um polímero SBC (28% estireno, 83 moles por cento de "buteno" no bloco-B, $M_n = 64.000$ g/mol) aumentado em aproximadamente 30.000, é mostrado na Figura 20.

Preparação do Exemplo 34 para Estudo TEM

[325] O Exemplo 34 foi estudo utilizando microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As folhas moldadas por compressão foram aparadas de forma tal que as seções pudessem ser coletadas entre a pele e o núcleo. As folhas aparadas foram criopolidas antes da coloração, removendo-se as seções dos blocos a -60°C para evitar manchas das fases elastoméricas. Os blocos criopolidos foram coloridos com a fase vapor de uma solução aquosa de tetraóxido de rutênio a 2% por 3 horas à temperatura ambiente. A solução corante foi preparada pesando-se 0,2 g de cloreto de rutênio (III) hidrato ($\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$) num frasco de vidro com ponta roscada e adicionando-se 10 ml de hipoclorito de sódio aquoso a 5,25% no recipiente. As amostras foram colocadas no recipiente de vidro utilizando uma lâmina de vidro provida com fita dos dois lados. A lâmina foi colocada no frasco para suspender os blocos em cerca de 1" acima da solução corante. As seções de aproximadamente 100 nanômetros de espessura foram coletadas à temperatura ambiente utilizando uma faca de diamante sobre um micrótomo EM UC6 Leica e colocadas sobre grelhas TEM virgens malha 400 para observação.

[326] As imagens foram coletadas num JEOL JEM-1230 operado a uma tensão de aceleração de 100 kV e coletadas por

câmaras digitais Gatan-791 e 794. As imagens foram pós-processadas utilizando Adobe Photoshop 7.0. A Figura 19 mostra uma micrografia TEM do Exemplo 34 aumentado em aproximadamente 30.000 X.

Preparação dos Exemplos 29, 30, 32 e 33-40 para Estudo de Espectroscopia de Refletância

[327] Os espectros de refletância dos Exemplos 29, 30, 32 e 33-40 foram coletados com uma esfera de integração LabsphereTM (modelo 60MM RSA ASSY). Padrões de refletância difusa SpectralonTM foram primeiramente montados nas duas amostras e portas de referência da esfera de integração, e a correção de linha de referência realizada para a faixa espectral de 200-1200 nm. A largura da fenda e a resolução espectral foram de 2nm e o espectro adquirido com 1mm/ponto. O padrão SpectralonTM foi então removido da porta da amostra e a amostra de película montada na porta da amostra num ângulo de incidência de 90 graus em relação ao feixe de luz da amostra. Nenhum material de reforço foi utilizado e a própria película forneceu o único meio de refletância de luz.

[328] As Figuras 29, 30 e 31 mostram os espectros de refletância de películas moldadas por compressão dos Exemplos 35 a 38, Exemplos 29, 30, 32 e 33 e Exemplos 34, 39 e 40, respectivamente. Uma película moldada por compressão de AFFINITY®PL 1280G (da The Dow Chemical Company)) é também provida em cada Figura, para fins de comparação. Ao contrário dos espectros de refletância da película de material AFFINITY®, que exibem pouco ou nenhum reflexo na faixa medida de comprimentos de onda, cada uma das películas do Exemplo exibiram um pico de refletância entre 12 e 45% de reflectividade. A Figura 32 mostra os espectros de

refletância para os Exemplos 25 e 26, que não são separados em mesofases e que exibem picos de refletância menores que cerca de 12%.

Propriedades Físicas dos Exemplos 26, 27 e 30-32

[329] Os dados apresentados na Tabela 25 demonstram que na mesma densidade, os materiais separados em mesofases apresentam Shore A mais baixo e 100% módulo secante do que as amostras com valores mais baixos de Δ octeno. Esses mesmos dados são apresentados graficamente na Figura 21 que mostra Shore A vs. densidade para os Exemplos 26, 27, 30 e 31 e Figura 22 que mostra 100% Módulo vs. densidade para esses mesmos Exemplos. Isso mostra que os materiais à base de copolímero em bloco de etileno/ α -olefina podem ser preparados com um módulo ou Shore A mais baixos numa dada densidade. Quando comparado com o mesmo Shore A (Ex. 26 e Ex. 31), o material separado em mesofases apresenta uma deformação permanente à compressão ASTM a 70°C significativamente mais baixa se comparada com o material não separado em mesofases (35% versus 64%). A Figura 23 mostra deformação permanente à compressão a 70°C vs. Shore A para esses Exemplos bem como para os Exs. 27 e 30. Os exemplos separados em mesofases mostram deformação permanente à compressão comparável como os materiais não separados em mesofases, aproximadamente na mesma densidade quando estirados a 300% de deformação/esforço.

Tabela 25

Exem- plo	Densi- dade (g/cm ³)	Dureza Shore A (0.5 sc)	Módulo secante 100% (MPa)	Deformação permanente à compressão (70 °C)	Deformação permanente à compressão (%)
26	0.866	61	1.5	64	36
27	0.877	75	2.4	39	44
30	0.867	46	0.8	46	41
31	0.874	61	1.5	35	43

[330] As respostas de relaxação mecânica dinâmica como função de temperatura são apresentadas como curvas Tan δ nas Figuras 25 e 26 para os Exemplos 26 e 30 e Exemplos 27 e 31, respectivamente. A transição vítrea, T_g , da curva Tan δ e intensidade do pico constam da Tabela 26. A uma densidade similar, os materiais separados em mesofases exibem Tgs aproximadamente 7°C menores que materiais não separados em mesofases. Uma T_g mais baixa oferece a vantagem de faixa de temperatura útil mais baixa quando utilizada como modificador de impacto.

Tabela 26

Exemplo	Densidade (g/cm ³)	T_g (°C)	Max tan δ
26	0.866	-48	0.44
27	0.877	-45	0.45
30	0.867	-55	0.86
31	0.874	-52	0.55

[331] A Figura 24 mostra que os materiais separados em mesofases exibem um módulo de armazenamento similarmente constante conforme exibidos pelos materiais não separados em mesofases.

Misturas com Óleo e Polipropileno

[332] Formulações de mistura utilizando Ex. 29 e Ex. Comp.25 da invenção com óleo e polipropileno são listadas na Tabela 27 juntamente com os resultados de Shore A e Deformação Permanente à Compressão a 70°C. Como também se

observa no Ex. 30 e Ex. 31, o Ex. 29 da invenção apresenta Shore A mais baixo do que o material não separado em mesofases numa densidade similar. O Shore A mais baixo é também observado em misturas com o exemplo da invenção. Isso significa que pode-se obter misturas mais moles utilizando material separado em mesofases. A Figura 27 mostra deformação permanente à compressão a 70°C vs. Shore A para as Misturas 3, 4, 7 e 8. Observa-se que misturas com material separado em mesofases resultam numa Deformação Permanente à Compressão a 70°C mais baixa com Shore A similar. Em compostos formulados moles, pode-se obter materiais mais moles com deformação permanente à compressão mais baixa quando se utiliza o polímero da invenção.

Tabela 27

Exem- plo	% em peso Polí- mero Ex. 25	% peso polí- mero Ex.29	% peso óleo ¹	% peso hPP ²	Densi- dade (g/cc)	Dureza Shore A (5s)	Deformação permanente à compressão (70°C)
Ex. 25	100	0	0	0	0.875	75	45
Ex.29	0	100	0	0	0.876	61	35
Blend 1	35	0	50	15		53	64
Blend 2	28	0	60	12		31	60
Blend 3	0	35	50	15		31	54
Blend 4	0	28	60	12		19	53

¹Óleo Chevron ParaLux 6001R (Chevron USA, Inc.)

²Polipropileno H314-02Z (The Dow Chemical Company)

Índice de Blocos para o Exemplo 34

[333] O índice de blocos médio ponderal, ABI, para o Exemplo 34, é de 0,75, e a raiz quadrada da soma de desvios quadrados ponderais em relação à média ponderal é de 1,12 (Tabela 28).

Tabela 28

Exemplo da Invenção 34

Temp. de fracionamento		ATREF T (°C)	% molar Octeno (NMR)	Tm (°C)	Fusão Delta H (J/g)	Índice blocos
20	0.0387	20	25.4	115.1	5.4	0
20-60	0.0154	53.5	22.4	115.3	22.7	1.38
60-65	0.0126	63	20.8	105.2	32.4	1.39
65-70	0.0111	69.5	19.2	109.5	42.6	1.33
70-75	0.0199	75	18.3	112.3	48.5	1.33
75-80	0.0497	80.5	16.1	114.3	58.3	1.19
80-85	0.2059	87	12.4	114.7	72.4	0.93
85-90	0.4877	90	8.3	116.9	97.4	0.59
90-95	0.1585	93	4.4	120.0	127.2	0.28
			Índice de blocos médio ponderal.....			0.75
			..			1.12
			Raiz quadrada da soma de desvios médios ponderais em relação à média ponderal.....			

[334] A Figura 34 mostra graficamente que o calor de fusão (determinado por DSC) de frações ATREF do Exemplo 34 é significativamente mais baixo do que os das frações ATREF de copolímeros aleatórios de etileno octeno (ATTANE®4203, 0,90 g/cm³, 0,8 I₂ e AFFINITY® PL1880, 0,90 g/cm³, 1 I₂ - todos da The Dow Chemical Company). Especificamente, o interpolímero em bloco possui frações moleculares que eluem entre 40°C e 130°C quando fracionados utilizando incrementos de TREF, sendo que toda fração que tiver uma temperatura de eluição ATREF igual ou maior que cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) conforme medido por DSC, que corresponde à equação: Calor de fusão (J/g) ≤ (3,1718) (temperatura de eluição ATREF em Celsius) - 136,58, ao passo que toda fração que tiver uma temperatura de eluição ATREF entre 40°C e menor que cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medido por DSC, que corresponde à

equação: Calor de fusão (J/g) \leq (1,1312) (temperatura de eluição ATREF em Celsius) + 22,97.

[335] A Figura 35 mostra graficamente que os pontos de fusão de frações ATREF do Exemplo 34 são significativamente mais altos que os das frações ATREF de copolímeros aleatórios de etileno octeno (ATTANE® 4203, 0,90 g/cm³, 0,8 I₂ e AFFINITY PL1880, 0,90 g/cm³, 1 I₂- da The Dow Chemical Company) que são ajustados a uma linha representando (-5,5926 (% molar comonômero da fração ATREF) + 135,90 (linha cheia).

[336] Exemplos Adicionais Conjunto 3 - Modificação de Impacto de Polipropileno

[337] Os Exemplos 41-50 são preparados segundo um processo similar ao dos Exemplos 5-19 acima.

Tabela 29

Exemplo	Comonômero	Densidade (g/cc)	MI	Mw	Mn	Mw/Mn
41	octeno	0.867	0.3	179800	76330	2.4
42	octeno	0.863	0.4	188300	62780	3.0
43	octeno	0.867	0.4	182800	81120	2.3
44	octeno	0.860	0.3	254100	87550	2.9
45	octeno	0.863	0.3	223900	77940	2.9
46	octeno	0.862	0.2	273600	97460	2.8
47	octeno	0.858	0.3	278800	75790	3.7
48	octeno	0.864	0.3	233600	87040	2.7
49	buteno	0.865	0.8	127700	53010	2.4
50	octeno	0.863	0.5	179700	71620	2.5

Tabela 30 - Condições de Processo para os Exemplos 41-50 conduzido a uma temperatura T = 120°C¹

Ex.	Conc. C ₂ H ₄ g/L	Conc. Comon. g/L	Solv. kg/h	H ₂ Sccm ²	Cat Al ³ ppm	Fluxo Cat Al kg/h	[Al]/ ([Al]+[B2]) Relação Catalizador ⁴	Zinco em polímero ppm	[DEZ]/ [C ₂ H ₄] *1000 ⁵	Taxa Polímero ⁶ kg/hr	Tempo Residência (min)	Efic. ⁷
41	7.5	83.1	215	0	206	1.1	0.76	141	0.26	67	21.9	131
42	6.8	94.0	215	0	222	1.0	0.80	125	0.26	68	22.0	145
43	7.6	92.5	232	0	200	1.2	0.74	142	0.28	77	20.2	146
44	7.6	120	166	0	200	0.71	0.74	71	0.17	52	28.5	166
45	7.5	121	199	0	180	1.1	0.69	102	0.22	63	23.7	148
46	7.2	120	199	0	182	1.1	0.69	74	0.16	64	23.7	145
47	7.4	146	166	0	277	0.52	0.80	62	0.17	55	28.3	173
48	7.2	144	183	0	245	0.68	0.68	87	0.20	59	25.8	162
49	6.9	70.0	213	0	332	1.0	0.93	229	0.38	70	21.9	95
50 ⁸	7.2	115	256	45	169	0.74	0.88	103	0.23	65	33.9	233

1. Salvo observação, as polimerizações empregaram uma razão molar de cocatalisador para catalisador total de 1,5 equivalentes molares e uma relação de DEZ para MMAO de 100 a 6.

2. padrão cm³/min

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

4. Dibenzil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butyl)fenil)imino)zircônio

5. Razão molar no reator

6. Taxa de produção de polímero

7. Eficiência, kg polímero/g M onde g M = gHf + gZr

8. A polimerização empregou uma razão molar de cocatalisador para catalisador total de 1,2 equivalentes molares e uma relação de DEZ para MMAO de 100 a 8.

Tabela 31 - Propriedades de Polímero para os Exemplos 41-50

Ex.	T _c (°C)	T _m (°C)	T _g (°C)	Calor de fusão (°C)	Crist. %	Comonômero total Mol %	Segmento Mole, comonômero Mol%	Segmento duro, comonômero Mol%	% peso segmento mole
41	87.6	117	-66.3	29	10	18.0	22.6	1.13	84
42	82.1	116	-67.1	21	7	20.6	25.0	1.28	87
43	89.5	116	-66.9	30	10	18.7	24.2	1.23	83
44	75.5	114	-68.8	15	5	25.5	30.8	1.68	90
45	76.9	114	-68.4	23	8	22.7	29.7	1.6	85
46	75.9	114	-68.5	21	7	22.9	30.0	1.62	85
47	74.1	112	-68.8	11	4	29.8	34.9	2.0	92
48	77.0	113	-68.7	24	8	24.3	34.0	1.93	82
49	76.0	115	-67.5	13	4	25.0	35.7	2.06	85
50	90.2	119	-65.8	31	10	20.0	23.9	1.2	88

[338] As formulações de TPO e seus resultados do ensaio de impacto por queda de dardo instrumentado são mostrados na Tabela abaixo. As porcentagens em peso para os polímeros foram ajustadas de forma tal que as relações de peso de polímero permanecessem como porcentagem em peso 70/30 de polipropileno/modificador de impacto. D221 é um homopolímero de polipropileno da The Dow Chemical Company com uma MFR de 35 e uma densidade de 0,900 g/cc. Jetfill 700C é um talco norte-americano compactado de alta pureza com um tamanho médio de partícula de 1,5 micron. o Irganox B-225 é uma mistura 1/1 de um antioxidante primário fenólico e de um antioxidante secundário de fosfato.

Tabela 32 - Formulações de Elastômero/Polipropileno

Componente	F1	F2	F3	F4	CF-1	CF-2	F5	F6	F7	F8	CF-3	F-9	CF-4
D221	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
41	24												
42		24											
43			24										
44				24									
45							24						
46								24					
47									24				
48										24			
49												24	
R*					24	24					24		24
JetFil 700C	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Irganox B225	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
TOTAL	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2

*Exemplo Comparativo R é um copolímero aleatório de etileno/octeno com uma densidade de 0,863 e um índice de fusão de 0,5, comercializado como ENGAGE™ 8180 da The Dow Chemical Company.

Tabela 33 - Ensaio de Impacto por Queda de Dardo Instrumentado a -20°C e -30°C

	F1	F2	F3	F4	CF-1	CF-2	F5	F6	F7	F8	CF-3	F9	CF -4
IDI médio (pol-lbs) -20 °C	363	332	364	370	319	309	333	347	335	323	277	321	338
% Dúctil a -20 °C	80	50	80	70	20	10	80	70	70	70	0	80	10
IDI médio (pol-lbs) -30°C	332	329	387	350	297	317	334	330	340	363	273	340	261
% Dúctil a -30 °C	20	20	10	40	0	0	40	50	30	0	0	20	0
Módulo flexão, MPa	2087	2104	2094	1980	2216	2140	1913	1943	1634	1772	2099	1925	2077

[339] Adição ao Copolímero de Polipropileno modificado por Impacto

[340] O copolímero de polipropileno modificado por impacto é um polipropileno C700-35N da The Dow Chemical Company. Esse polipropileno possui uma densidade de cerca de 0,9g/cc, uma taxa de fluxo de fundido (230°C) de cerca de 35 dg/min e um módulo de flexão de cerca de 1520 MPa, medidos de acordo com ASTM D790A. O C700-35N é combinado com elastômeros, talco e antioxidante descritos anteriormente, utilizando o método de mistura descrito acima. Os ingredientes utilizados e seus níveis são mostrados na Tabela 38.

Tabela 38 - Formulações utilizando Copolímero de Polipropileno modificado por Impacto

Formulação #	F10	CF-5
Ingrediente	Partes	Partes
C700-35N	62.3	62.3
R	0	17.7
Ex. 50	17.7	0
JetFil 700C	20	20
Irganox B225	0.2	0.2

[341] Os compostos são moldados por injeção em corpos de prova sob as condições descritas anteriormente. O módulo de flexão e o ensaio de impacto por queda de dardo instrumentado são conduzidos conforme descrito anteriormente. O impacto com entalhe Izod é testado de acordo com ISO 180.

[342] Os resultados de propriedade física desses dois compostos são mostrados na Tabela 39. Conforme se pode observar, o elastômero da invenção confere ductilidade muito maior no impacto por queda de dardo instrumentado nas duas temperaturas do ensaio. Também provê energia de impacto Izod significativamente mais alta a -10°C com pouca alteração no

módulo do composto.

Tabela 39 - Resultados do Teste de Propriedade Física, Formulações F10 e CF-5

Formulação		F10	CF-5
	Unidade	Valor	Valor
Módulo flexão, médio	MPa	1730	1777
Ensaio impacto queda dardo instrumentado	Unidade	Valor	Valor
Temperatura	°C	-30	-30
% Dúctil		50	0
Energia total, média	pol/lbs	336	325
Temperatura	°C	-20	-20
% Dúctil		90	70
Energia total, média	pol/lbs	341	348
Impacto Izod, -10 °C	kJ/m2	27.3	10.8

[343] Exemplos Adicionais Conjunto 4 - OBC como componente secundário para modificação de impacto melhorada

Tabela 40 - Condições de Polimerização para Exemplos S e 51, T=120°C, Conc.DEZ (ppm Zn)= 3016

Ex.	C ₈ H ₁₆ kg/h	Solv. kg/h	H ₂ sccm ¹	Cat A ² ppm	Fluxo Cat A g/h	Cat B ³ ppm	Fluxo Cat B g/h	Fluxo DEZ g/h	Conc. cocat. ppm	Fluxo Cocat g/h	[DEZ]/ (C ₂ H ₄) *1000 ⁴	Taxa Polim. ⁵ kg/h	Conv % ⁶	Efic. ⁷
S*	10.5	20.3	5.0	129	83	16	110	79	1413	76	0.61	1.94	85	146
51	10.6	20.4	4.8	"	80	"	70	55	"	68	0.40	2.06	82	143

Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

1 padrão cm³/min

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

3 Dibenzil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino) zircônio

4 razão molar no reator

5 taxa de produção de polímero

6 conversão percentual de etileno no reator

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

Tabela 41 - Propriedades de Polímero para Exemplos Comparativos R e S e Exemplo 51

Ex.	Densi- dade (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	T _c (°C)	T _m (°C)	T _g (°C)	Calor fusão (J/g)	Zn (ppm)
R*	0.863	0.5	na	na	182500	93600	1.9	na	50.0	-55.0	39.8	0
S	0.873	1.0	10,4	10.0	126700	57130	2.2	98.8	117	-67.6	46.4	170
51	0.868	0.7	8.4	11.5	160800	62260	2.6	91.5	115	-68.2	26.8	130

*O Exemplo Comparativo R é um copolímero aleatório de etileno/octeno com uma densidade de 0,863 e um índice de fusão de 0,5, comercializado como ENGAGETM8183 da The Dow Chemical Company.

[344] Os OBSs são caracterizados por peso molecular, índice de fusão, e composição; os resultados estão resumidos na Tabela 41 e Tabela 42. O índice de fusão é medido de acordo com ASTM D1238.

[345] Os resultados da caracterização da Amostra de Polímero da Invenção e Comparativa são apresentados na Tabela 42.

Tabela 42 - Teor de comonômero para Exemplo Comparativo R e S e Exemplo 51 conforme determinado por ^{13}C NMR.

Ex.	Octeno Total (mol %)	Octeno em segmento mole (mol %)	Segmento Mole (% em peso)	Octeno em segmento duro (mol %)	HS (% em peso)	Δ Octene
R*	12.5 ¹	12.5 ¹	100	na	na	na
S	18.5	29.9	73	1.6	27	28.3
51	24.3	32.3	84	1.8	16	30.5

*Exemplo Comparativo R é um copolímero aleatório de etileno/octeno com uma densidade de 0,863 e um índice de fusão de 0,5 comercializado como ENGAGETM8180 pela The Dow Chemical Company

1.Determinado através de FT-IR.

[346] As formulações de TPO e seus resultados do ensaio de impacto por queda de dardo instrumentado são mostrados na Tabela 43. As porcentagens em peso para os polímeros são ajustadas de forma tal que as relações de volume do polímero permaneçam em 65/35 de polipropileno/modificador de impacto. O polipropileno usado foi o D221 conforme acima. O Jetfill 700C é um talco compacto de partículas finas. O Irganox B-225 é uma mistura 1/1 de um antioxidante primário fenólico e de um antioxidante secundário de fosfato.

Tabela 43 - Formulações de TPO

Formulação #	CF-6	CF-7	F11
Ingrediente	Partes	Partes	Partes
PP (D221)	56	56	56
R	24	20	20
S		4	
51			4
JetFil 700C	20	20	20
Irganox B225	0.2	0.2	0.2
Formulação #	CF-6	CF-7	F11
Ingrediente	Partes	Partes	Partes
PP (D221)	56	56	56
R	24	20	20
S		4	
51			4
JetFil 700C	20	20	20
Irganox B225	0.2	0.2	0.2

Tabela 44 - Resultados de Teste de Propriedade Física, Formulações CF-6, CF-7 e F11

Formulação		CF-6	CF-7	F11
	Unidade	Valor	Valor	Valor
Módulo flexão, média	MPa	2190	2076	2055
Ensaio impacto por queda dardo instrumentado	unidade	valor	valor	valor
Temperatura	°C	-30	-30	-30
% Dúctil		40	50	90
Energia total, média	pol/lbs	326	331	352

[347] A Formulação F11, contendo o Exemplo 51, produz altos níveis de falha por impacto dúctil a -30°C, sem sacrificar o desempenho de módulo de flexão. As Formulações Comparativas CF-6 e CF-7 não exibem desempenho de impacto totalmente dúctil a -30°C.

[348] Sem se vincular a nenhuma teoria específica, acredita-se que os resultados melhorados ao se utilizar F11 derivam da compatibilização melhorada entre o polipropileno e o componente R.

Exemplos Adicionais Conjunto 5 - Exemplos 52-56

[349] Os Exemplos 52-56 foram preparados num processo similar ao dos Exemplos 5-19 acima. As Tabelas 45 e 46 mostram as propriedades físicas desses polímeros. As propriedades foram determinadas de forma similar à dos Exemplos 41-51 acima.

Tabela 45

Ex.	Densidade (g/cc)	MI @ 190°C (g/10min)	Mw	Mn	Mw / Mn
52	0.8628	5.36	102,600	37,970	2.7
53	0.8655	0.427	179,600	69,740	2.58
54	0.8679	0.578	162,800	76,160	2.14
55	0.8683	4.46	108,800	45,610	2.39
56	0.8698	0.52	177,200	76,640	2.31

Tabela 46

Ex.	Tc °C	Tm °C	Tg °C	Calor fusão (J/g)	% peso cris- tali- zação	Mol % comonô- mero total	Mol % seg- mento mole	Mol% Seg- mento duro	% peso Seg- mento mole
52	96.02	120	-66.4	25.49	9	20.83	27.1	1.42	84
53	89.96	119	-66.7	41.64	14	20.32	27.5	1.45	82
54	92.26	116	-56.5	31.04	11	19.53	26.5	1.38	81
55	95.28	119	-66.9	35.36	12.19	20	27.7	1.46	81
56	90.82	117	-66.2	31.37	10.82	19.68	27.4	1.44	80

[350] As Formulações de TPO F12-F16 são preparadas com 20,7 partes cada dos Exemplos 52-56, respectivamente; e as formulações CF8 e CF9 são preparadas com o Comparativo R e Comparativo T, respectivamente. Cada uma é misturada com 59,3 partes de ProFax Ultra SG853 (LyondellBasell Polyolefins). Cada formulação também contém 20 partes de talco Jetfill 700C e 0,2 parte de Irganox B225. Os compostos foram formulados conforme acima descrito. Quatro corpos de prova moldados por injeção com 4" de diâmetro e 0,125" de espessura foram utilizados no ensaio de impacto por queda de dardo

instrumentado. Quatro corpos de prova foram testados por formulação a 6,7 m/seg. Os resultados do teste físico são mostrados na Tabela 47. O Comparativo T é um copolímero aleatório de etileno/octeno com uma densidade de 0,87 g/cc e um índice de fusão de 5, comercializado como ENGAGETM8200 pela The Dow Chemical Company.

Tabela 47

Formulação	CF8	CF9	F12	F13	F14	F15	F16
Mod.Chord médio	1620.0	1582.0	1544.0	1591.0	1589.0	1506.0	1653.0
MFR	17.0	27.7	30.2	18.8	18.1	29.3	19.3
Energia média pico (-20C)	242.7	251.0	255.3	248.0	257.2	259.3	261.8
Energia média pico (-30C)	261.4	234.2	255.3	240.7	268.5	248.6	258.7
Energia média pico (-20C)	366.8	385.0	326.9	342.1	326.8	321.4	328.7
Energia total pico (-30C)	334.9	329.2	309.8	338.3	349.9	325.9	365.5
% Dúctil a -20C	100%	100%	90%	90%	90%	100%	80%
% Dúctil a -30C	47%	33%	80%	73%	73%	80%	70%
Energia média ISO (32F); kJ/m2	54.9	46.6	47.9	55.5	54.0	46.5	50.8
Energia média ISO (14F); kJ/m2	47.5	35.6	39.1	42.8	44.7	37.8	40.2
Energia média ISO (-4F); kJ/m2	23.4	9.7	12.3	19.4	17.9	11.0	13.6
Energia média ISO (-22); kJ/m2	11.0	6.3	7.8	10.0	9.7	8.2	10.0

[351] A Figura 36 mostra a morfologia de F15 à esquerda em comparação com a morfologia de CF9, mostrado à direita. Conforme se pode observar, as partículas de elastômero em CF9 são mais alongadas, ao passo que aquelas de F15 são partículas mais arredondadas o que é preferido para fins de modificação de impacto.

[352] Conforme acima demonstrado, as concretizações da invenção provêm uma nova classe de interpolímeros em bloco de etileno e α -olefina. Os interpolímeros em bloco são caracterizados por um índice médio de blocos maior que zero, preferivelmente maior que 0,2. Devido às estruturas em bloco, os interpolímeros em bloco possuem uma combinação inédita de propriedades ou características não observadas em outros copolímeros de etileno/ α -olefina. Além disso, os interpolímeros em bloco compreendem várias frações com diferentes índices de bloco. A distribuição de tais índices de bloco exerce impacto sobre as propriedades físicas globais dos interpolímeros em bloco. É possível alterar a distribuição dos índices de bloco ajustando-se as condições de polimerização, proporcionando assim as habilidades para adequar os polímeros desejados. Tais interpolímeros em bloco possuem muitas aplicações de uso final. Por exemplo, os interpolímeros em bloco podem ser usados para fabricar misturas poliméricas, fibras, películas, artigos moldados, lubrificantes, óleos básicos, etc. Outras vantagens e características são evidentes para os habilitados na técnica.

[353] Embora a presente invenção tenha sido descrita em relação a um número limitado de concretizações, as características específicas de uma concretização não devem ser atribuídas a outras concretizações da invenção. Nenhuma

concretização é, isoladamente, representativa de todos os aspectos da invenção. Em algumas concretizações, as composições ou métodos podem incluir numerosos compostos ou etapas não mencionadas na presente invenção. Em outras concretizações, as composições ou métodos não incluem, nem são substancialmente livres de quaisquer compostos ou etapas não enumeradas no presente relatório. Também são previstas variações e modificações das concretizações descritas. O método de fabricação das resinas é descrito como compreendendo várias ações ou etapas. Essas ações ou etapas podem ser praticadas em qualquer sequência ou ordem, salvo se indicado de outra forma. Finalmente, qualquer número aqui descrito deve ser interpretado como aproximado, independentemente se a palavra "cerca de" ou "aproximadamente" é ou não utilizada ao se descrever o número. As reivindicações em anexo pretendem abranger todas aquelas modificações e variações incluídas no escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição modificada por impacto compreendendo interpolímeros de etileno/ α -olefina, caracterizada pelo fato de compreender:

(A) uma composição polimérica termoplástica, e

(B) uma quantidade modificadora de impacto de um interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina, em que tal interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina compreende blocos duros e blocos moles, sendo que o interpolímero é definido por uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , na faixa de 1,4 a 2,8 e tem pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, em que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

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

sendo que o interpolímero em blocos de etileno/ α -olefina é separado em mesofase, e

sendo que tem um índice de fusão de $I_{10}/I_2 > 8$.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o valor para χN para o interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina, onde N é a extensão média numérica de blocos, estar na faixa de 2 a 20.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de o valor para χN para o interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina, onde N é a extensão média numérica de blocos estar na faixa de de 2,5 a 15.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de o valor para χN para o interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina, onde N é a extensão média numérica de blocos estar na faixa de de 3 a 10.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o copolímero em bloco de etileno/ α -olefina compreender domínios que possuem a menor dimensão na faixa de 40 nm a 300 nm.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de a α -olefina do copolímero em bloco de etileno/ α -olefina ser octeno e a diferença em moles por cento de teor de α -olefina entre o bloco mole e o bloco duro ser maior que 20,0 moles por cento.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de a α -olefina do copolímero em bloco de etileno/ α -olefina ser buteno e a diferença em moles por cento de teor de α -olefina entre o bloco mole e o bloco duro ser maior que 30,8 moles por cento.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de a α -olefina do copolímero em bloco de etileno/ α -olefina ser propileno e a diferença em moles por cento de teor de α -olefina entre o bloco mole e o bloco duro ser maior que 40,7 moles por cento.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o teor de etileno do copolímero em bloco de etileno/ α -olefina ser maior que 50 moles por cento.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de os segmentos duros do copolímero em bloco de etileno/ α -olefina estarem presentes numa quantidade de 10% em peso a 40% em peso.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de os segmentos moles do copolímero em bloco de etileno/ α -olefina compreenderem menos que 90% em peso de etileno.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o copolímero em bloco exibir um espectro de reflexão que atinge um valor de pelo menos 12 por cento na região de luz infravermelha, visível ou ultravioleta.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina estar presente em uma quantidade na faixa de 5% em peso a 45% em peso com base no peso total da composição.

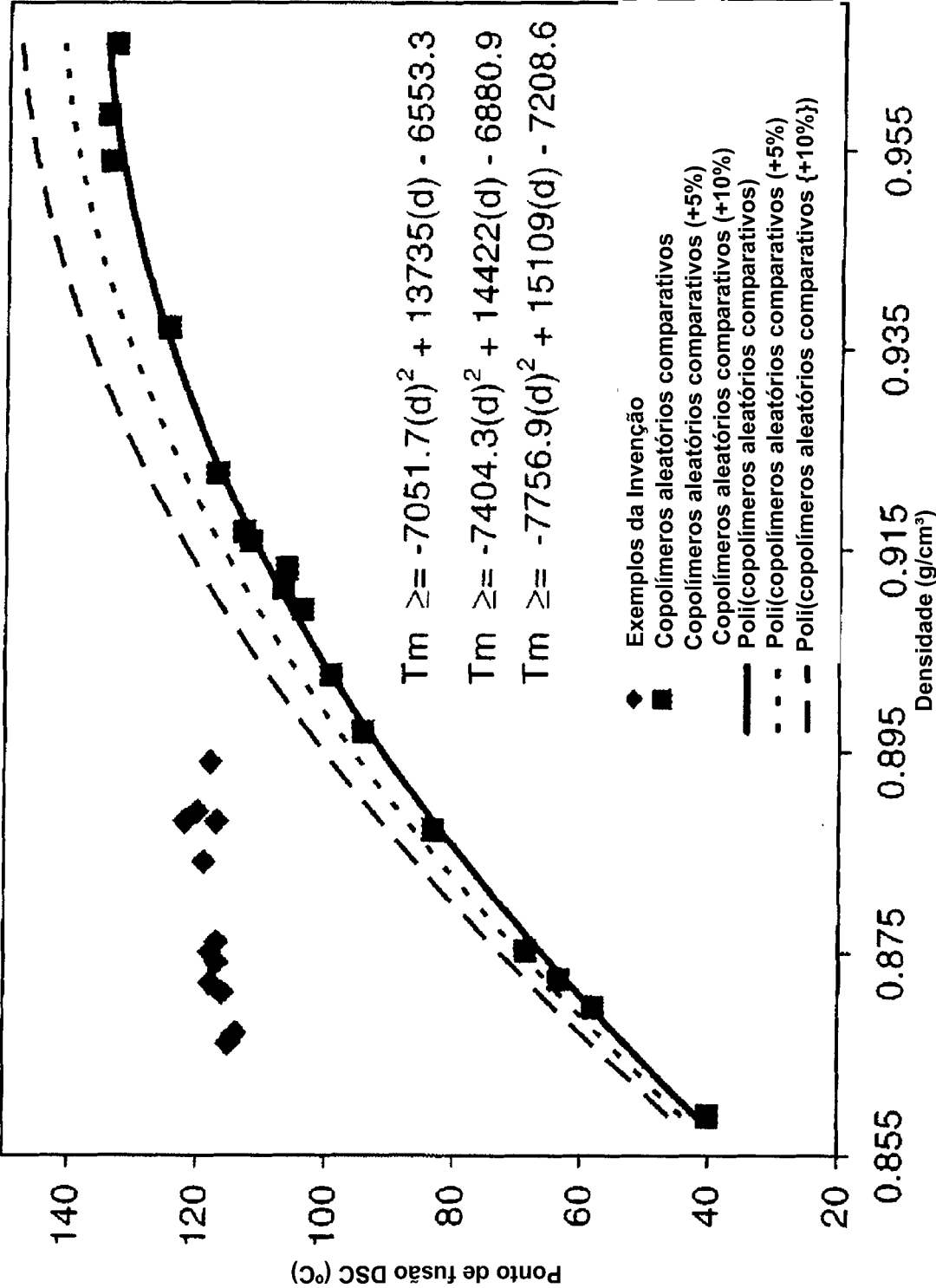


FIG.1

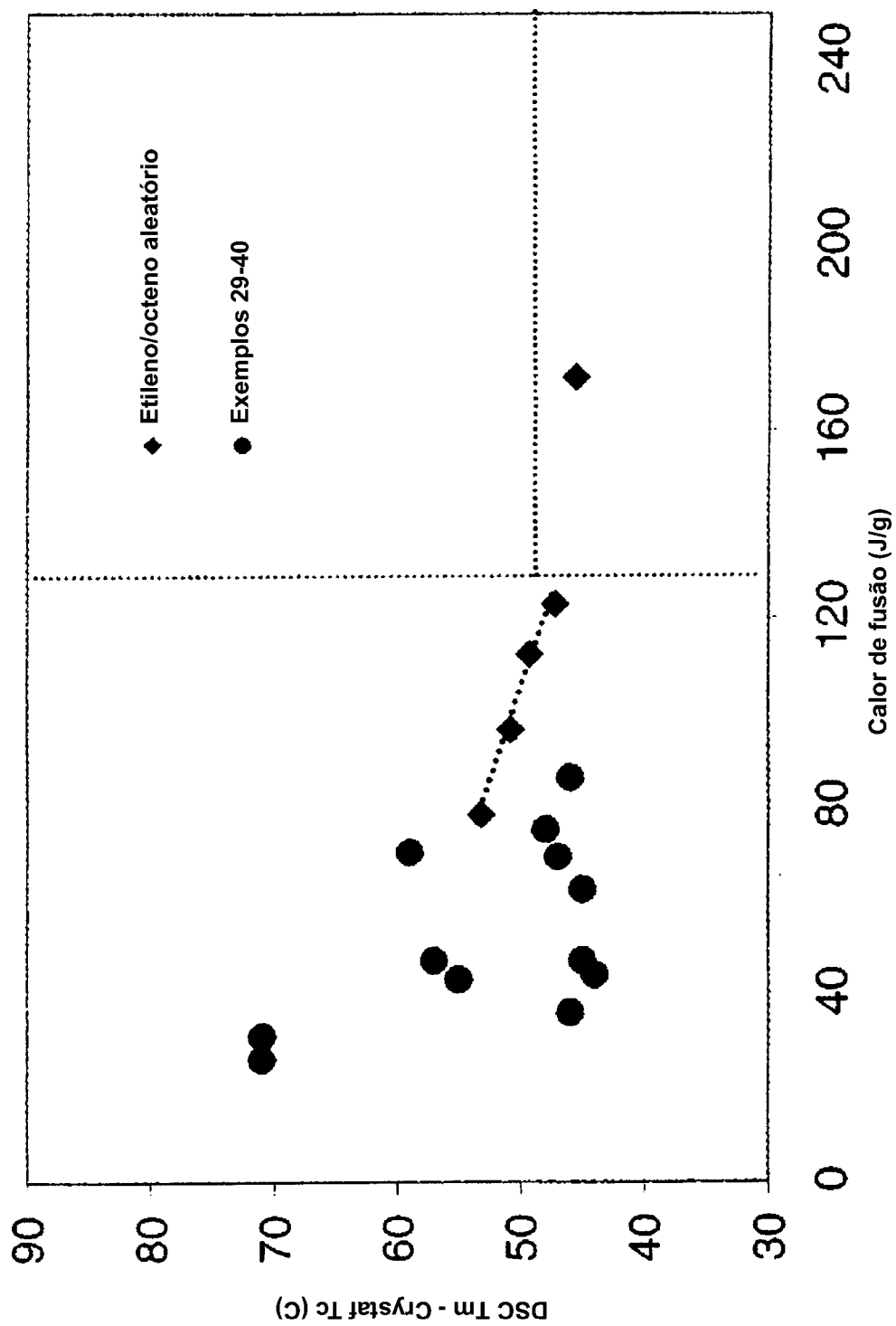


FIG.2

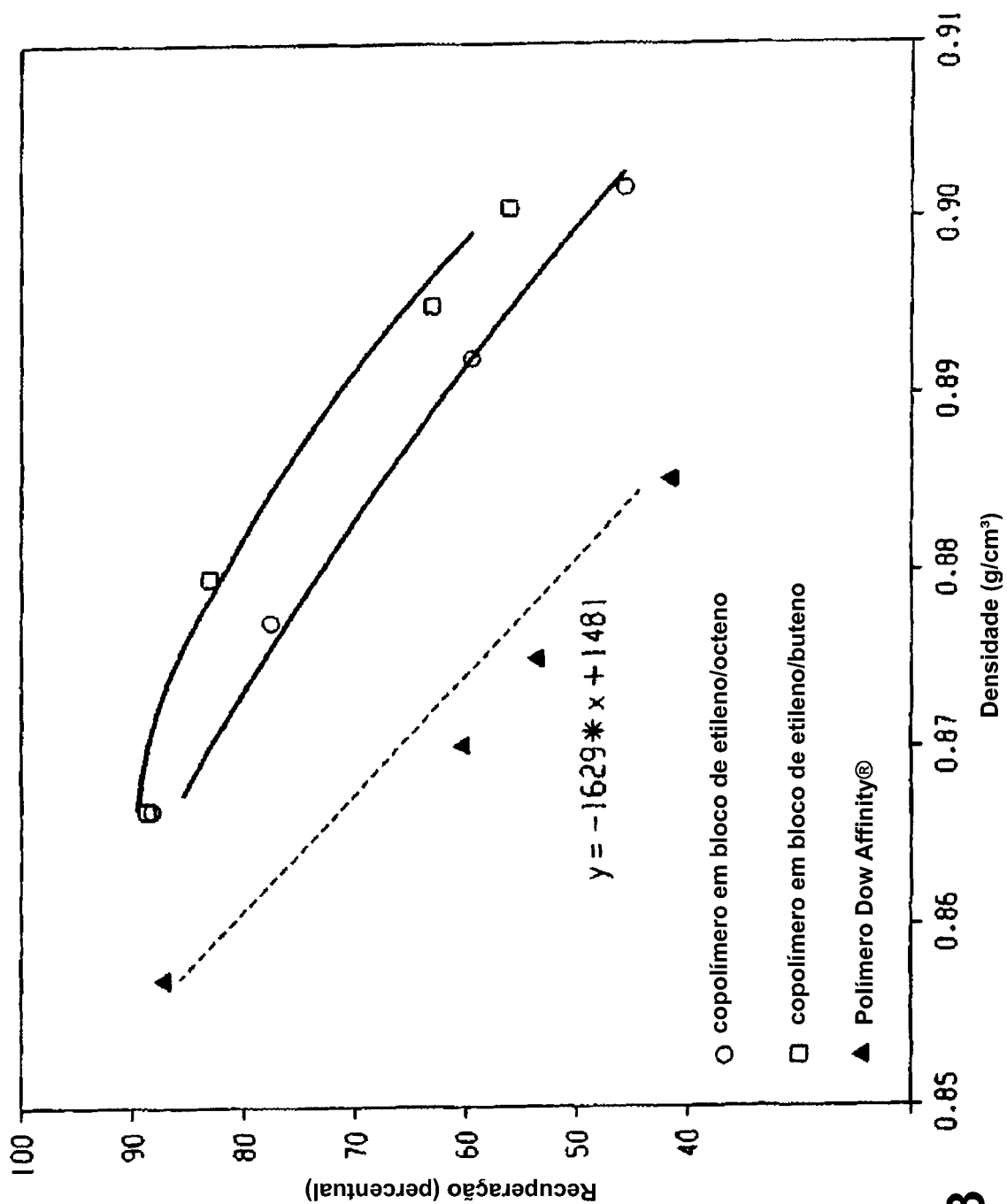


FIG.3

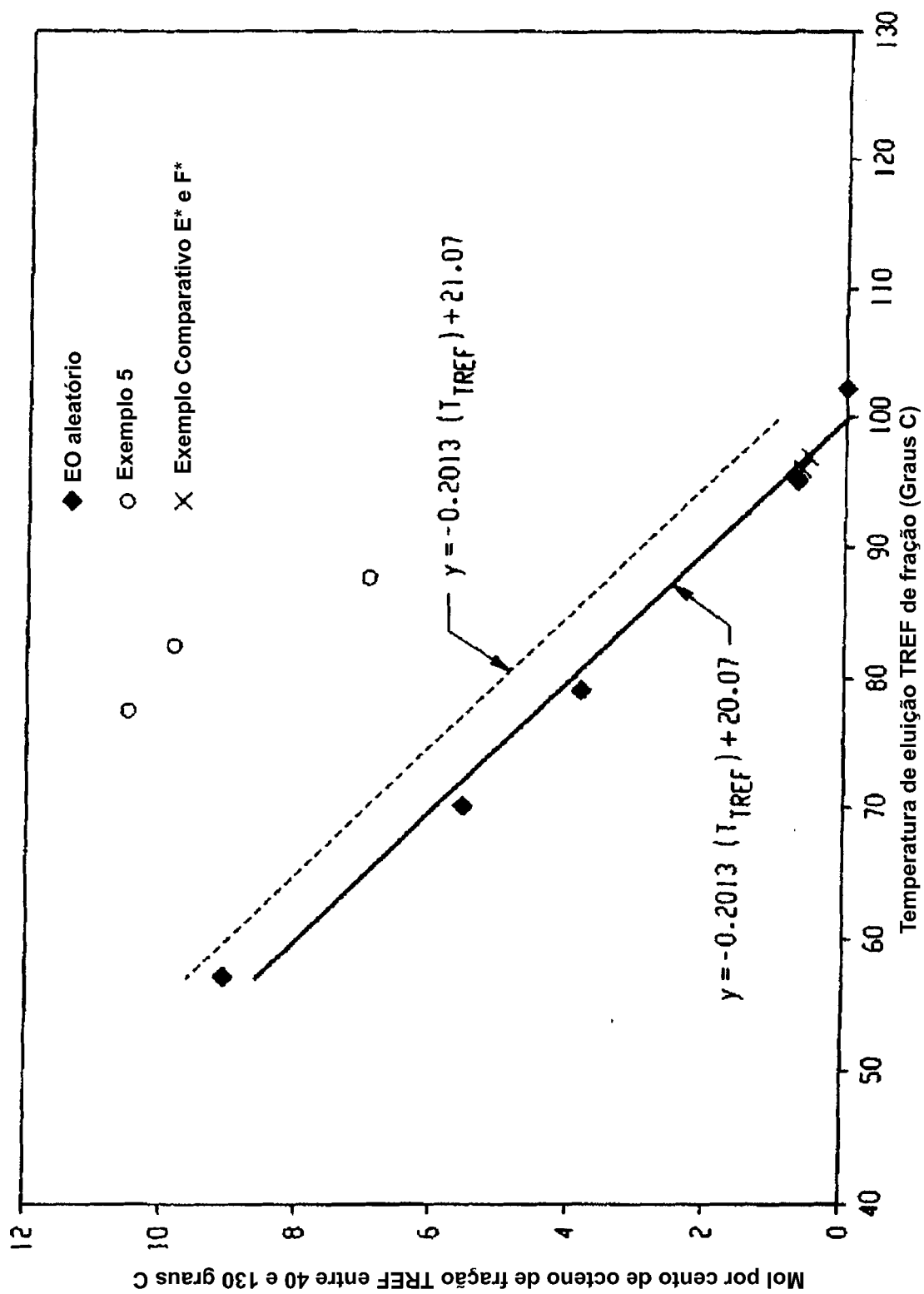


FIG.4

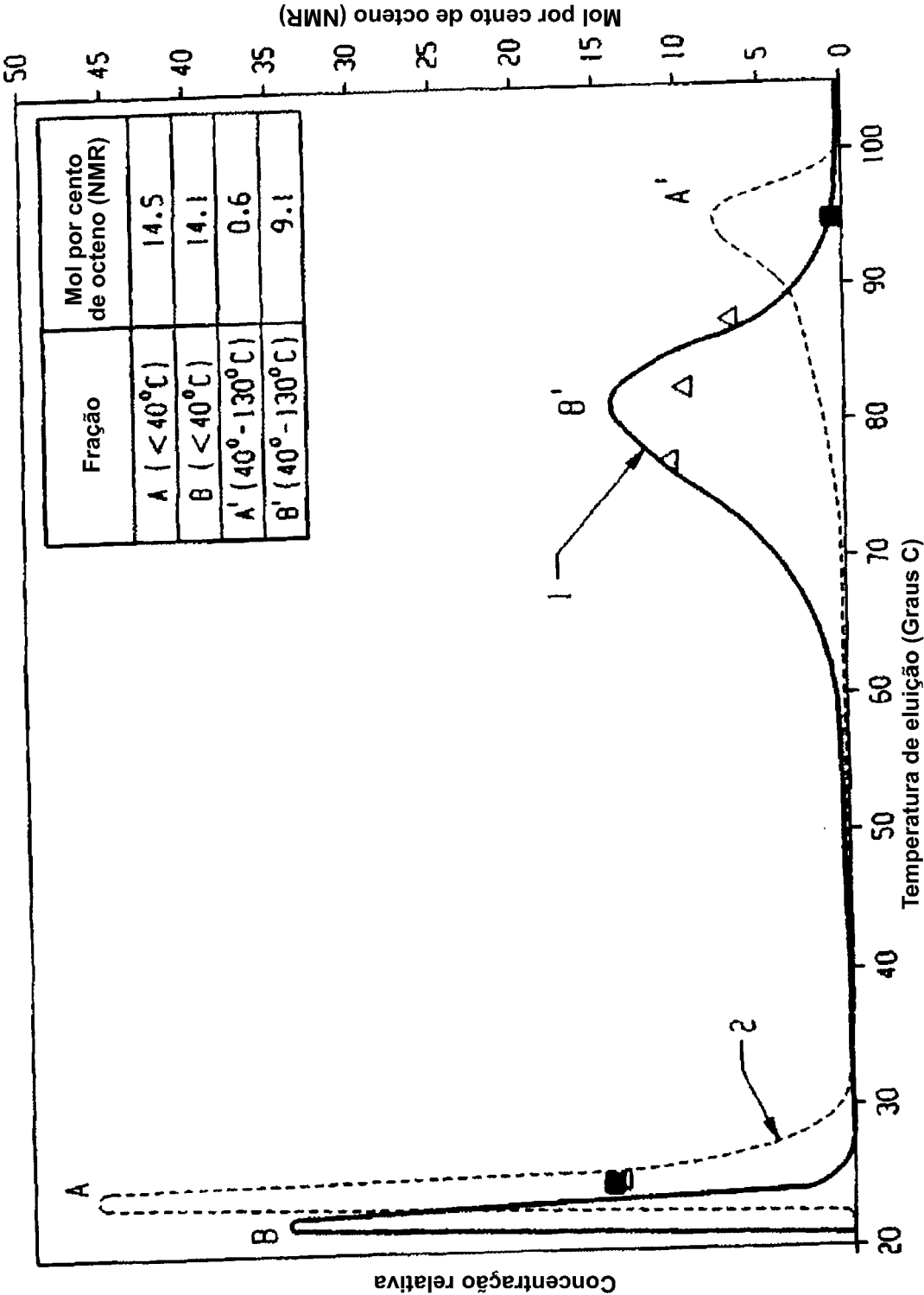
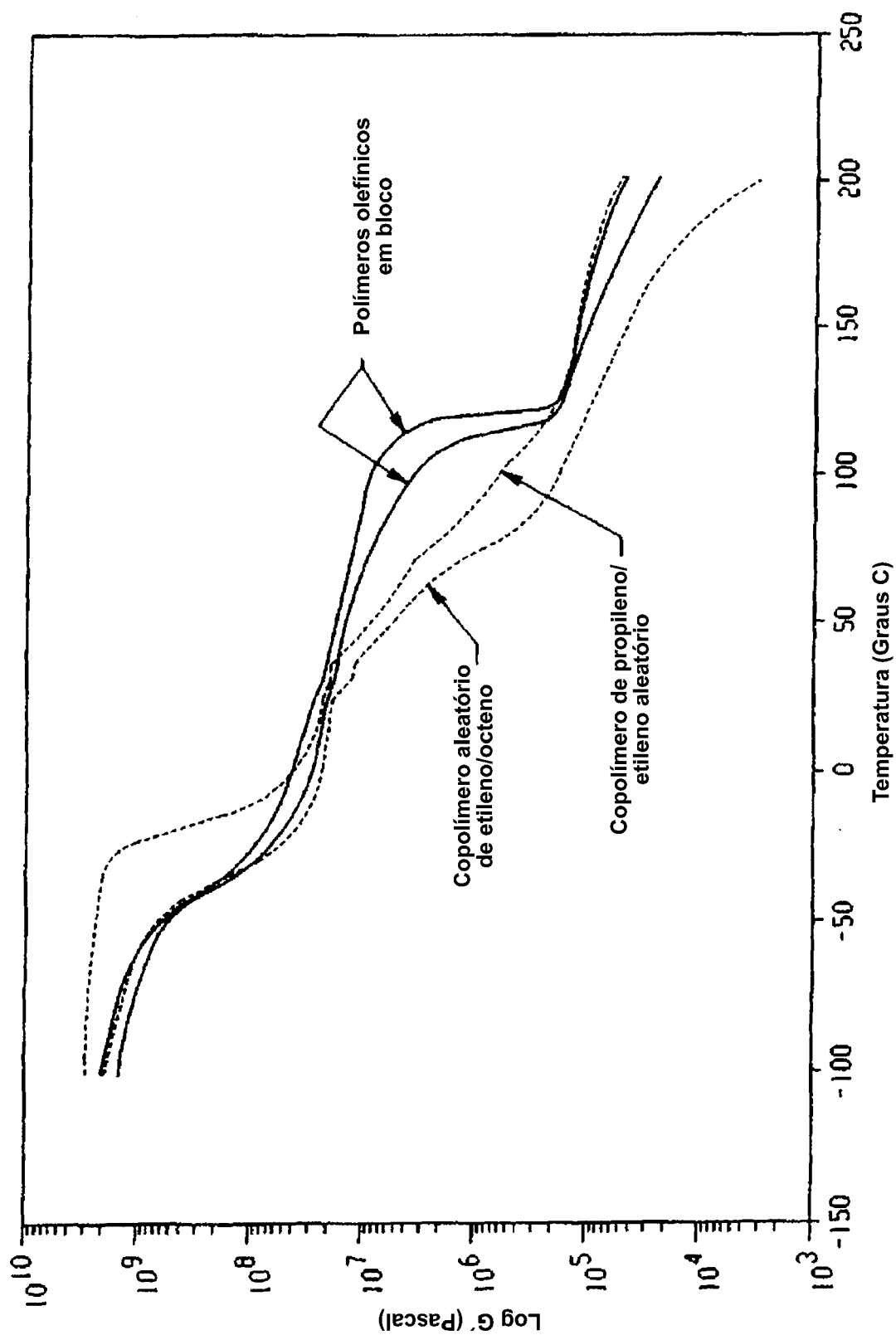


FIG.5

**FIG.6**

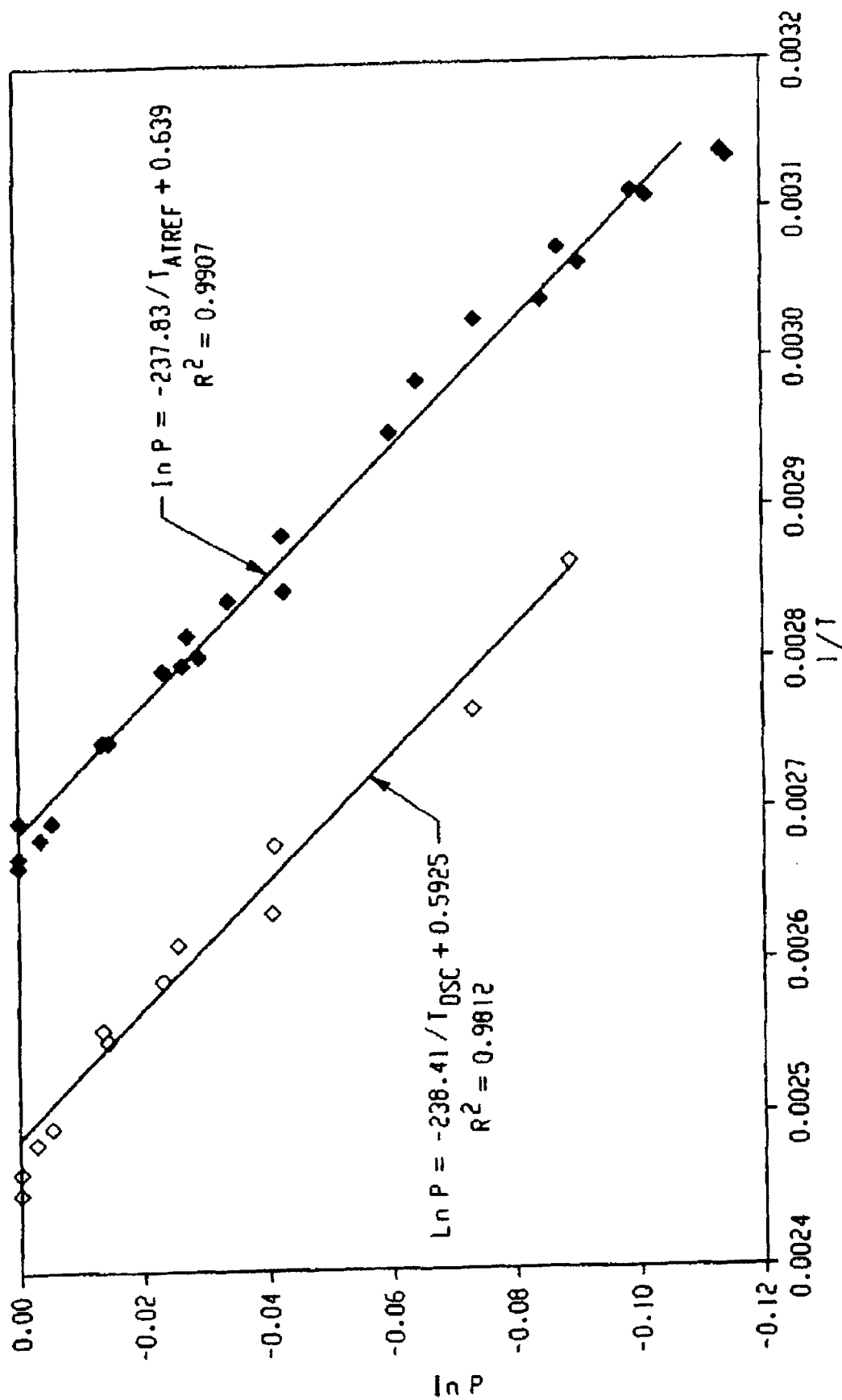


FIG.7

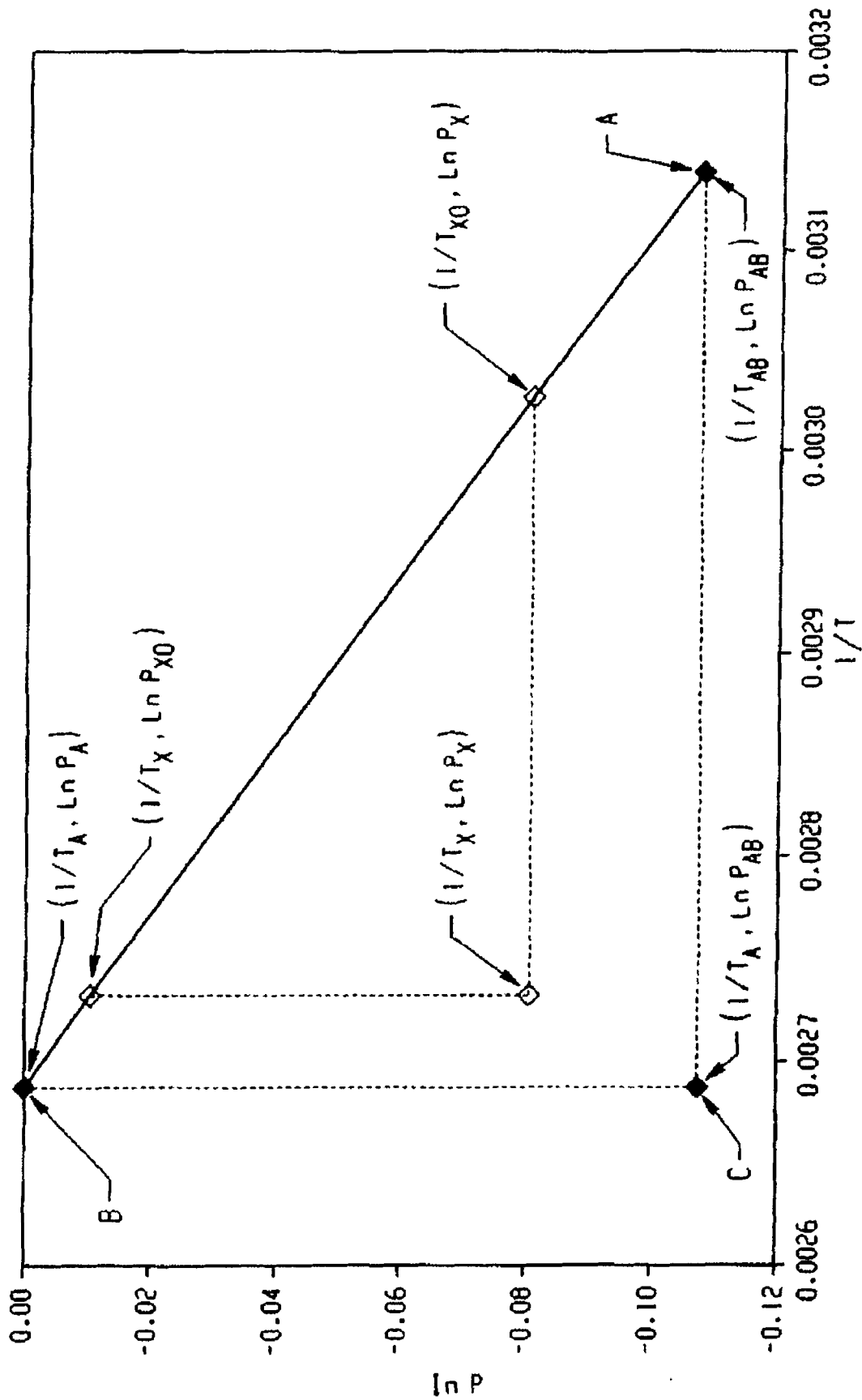


FIG.8

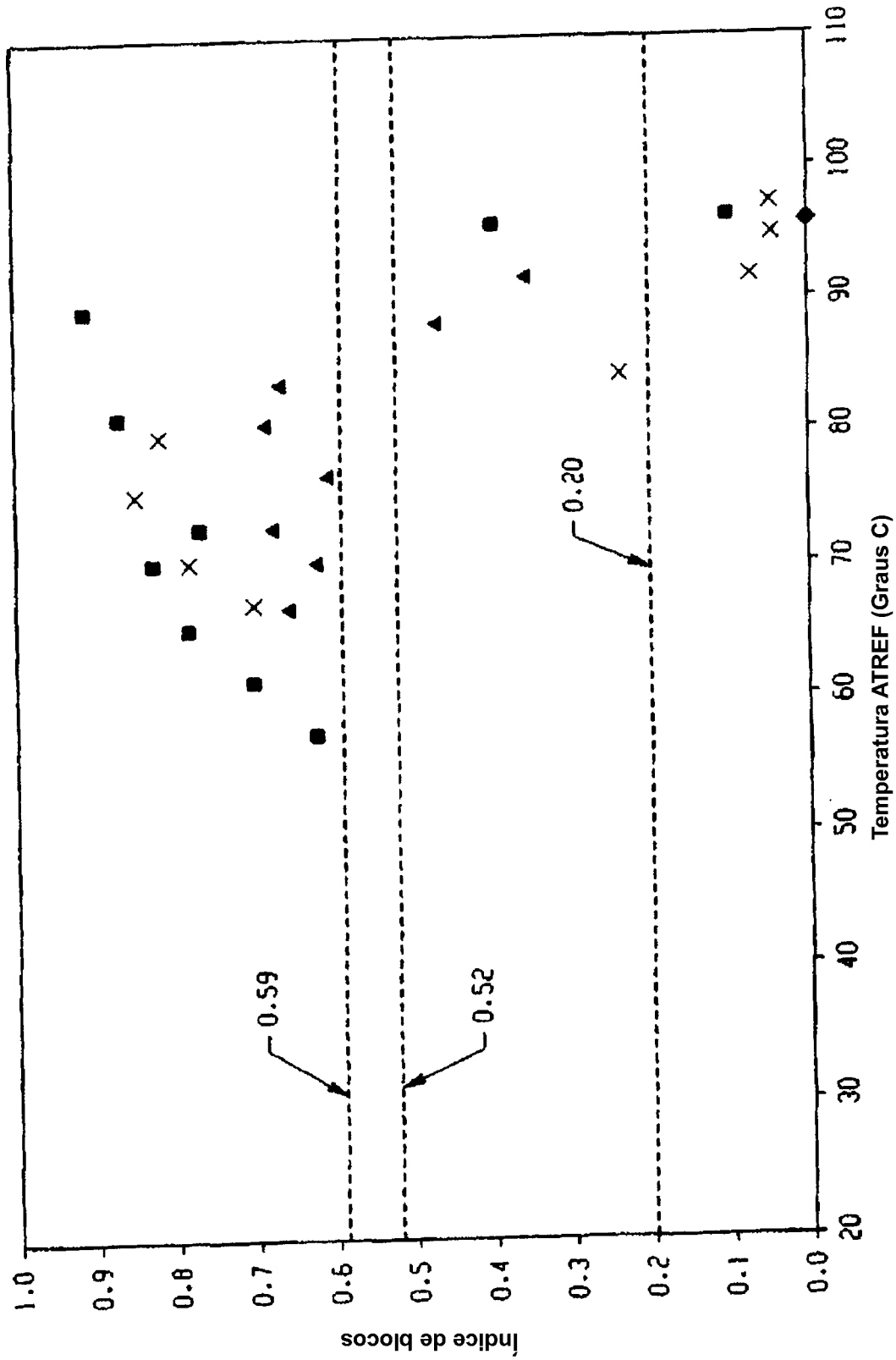


FIG.9

10/30

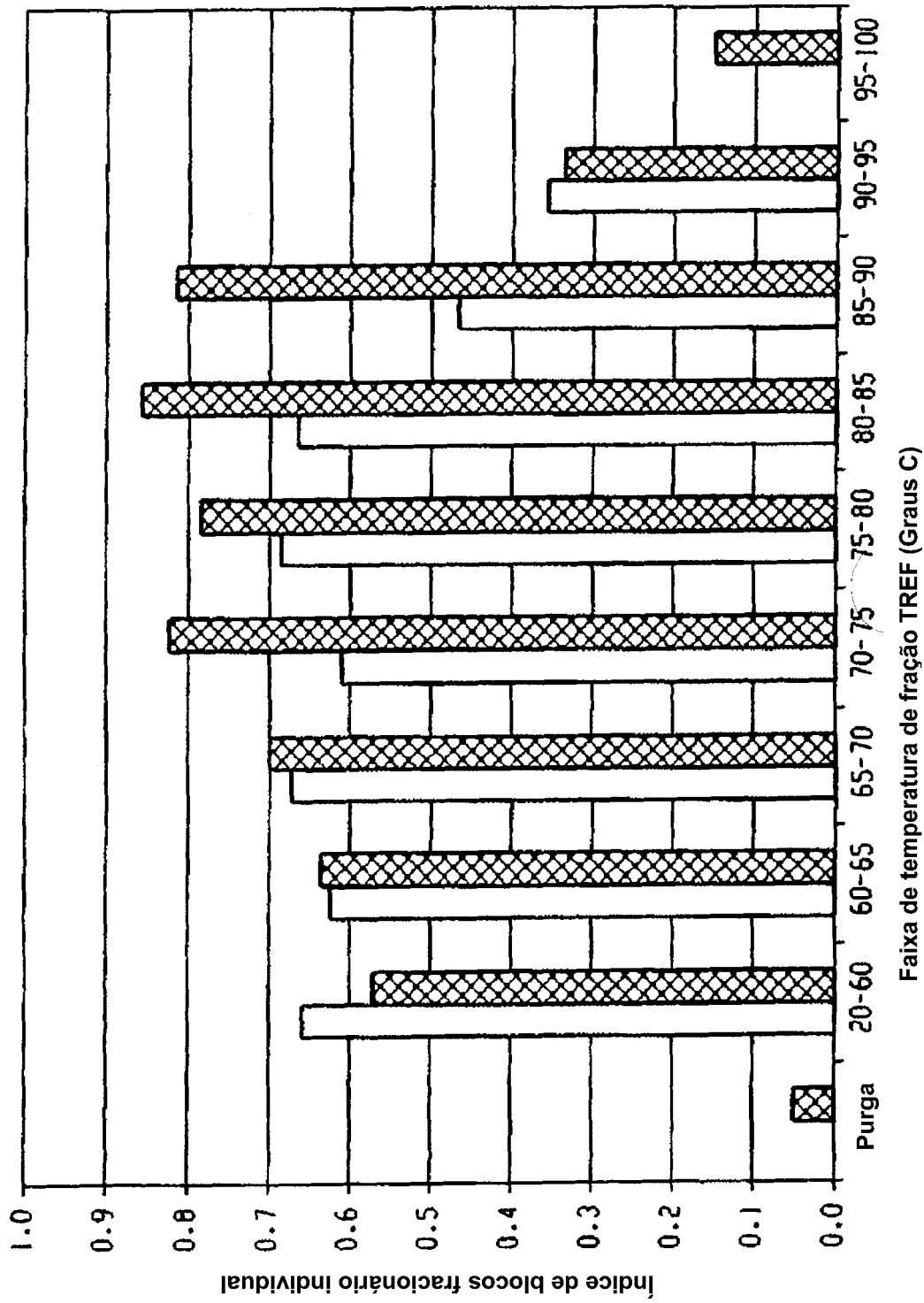


FIG.10

11/30

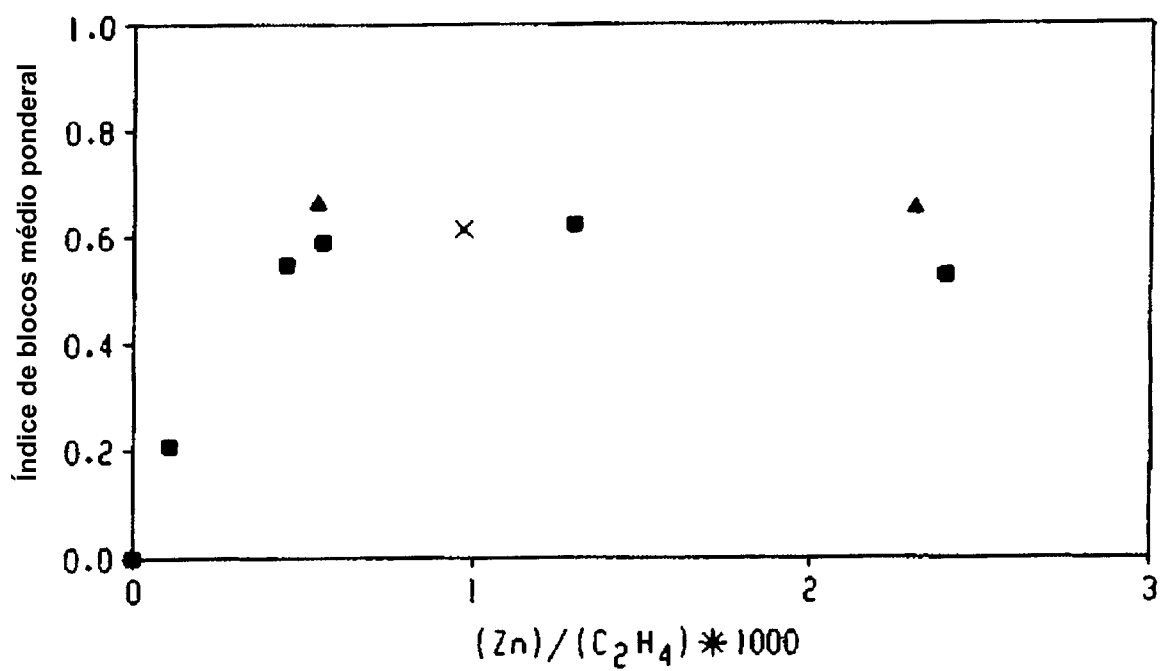


FIG.11

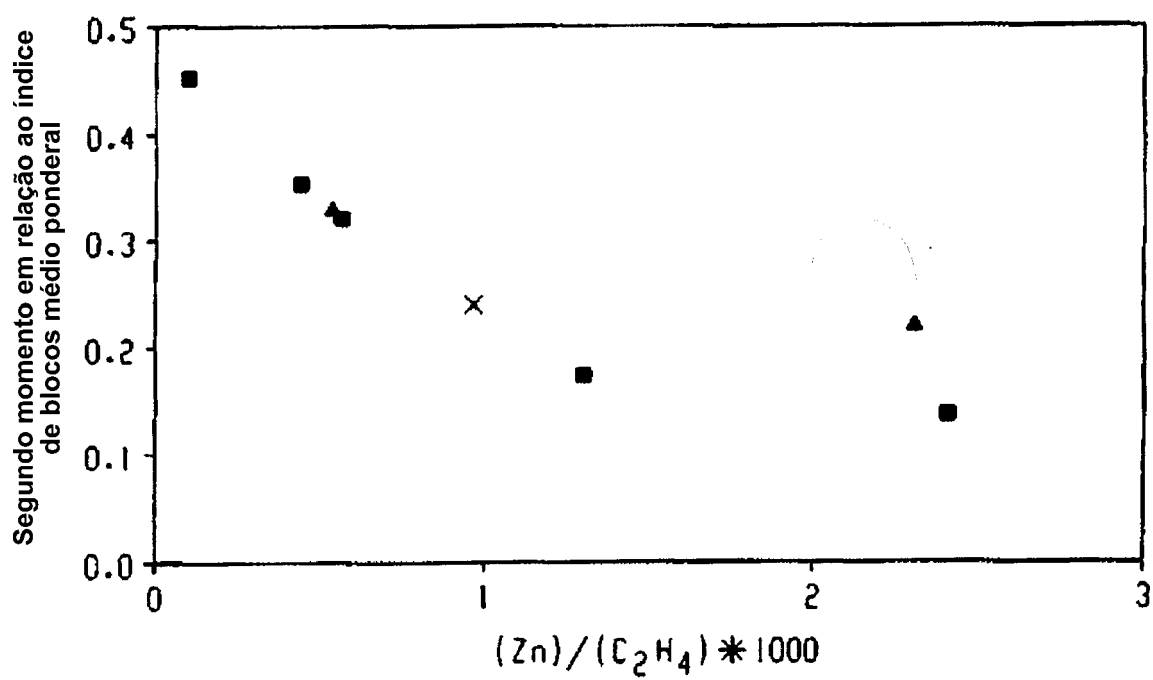


FIG.12

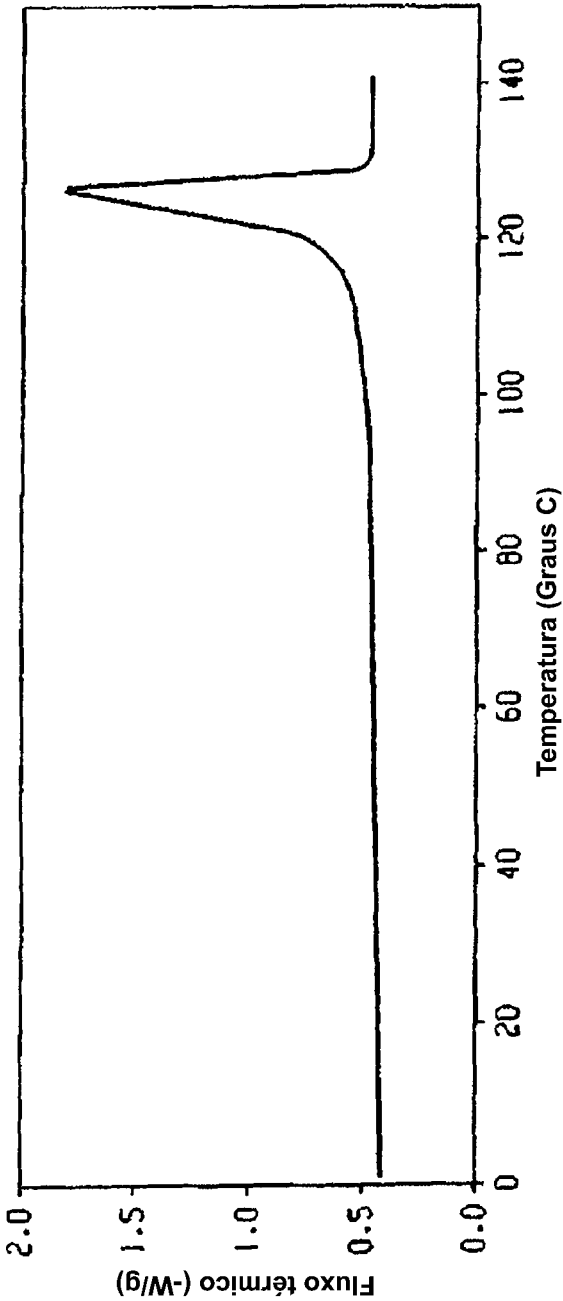


FIG.13

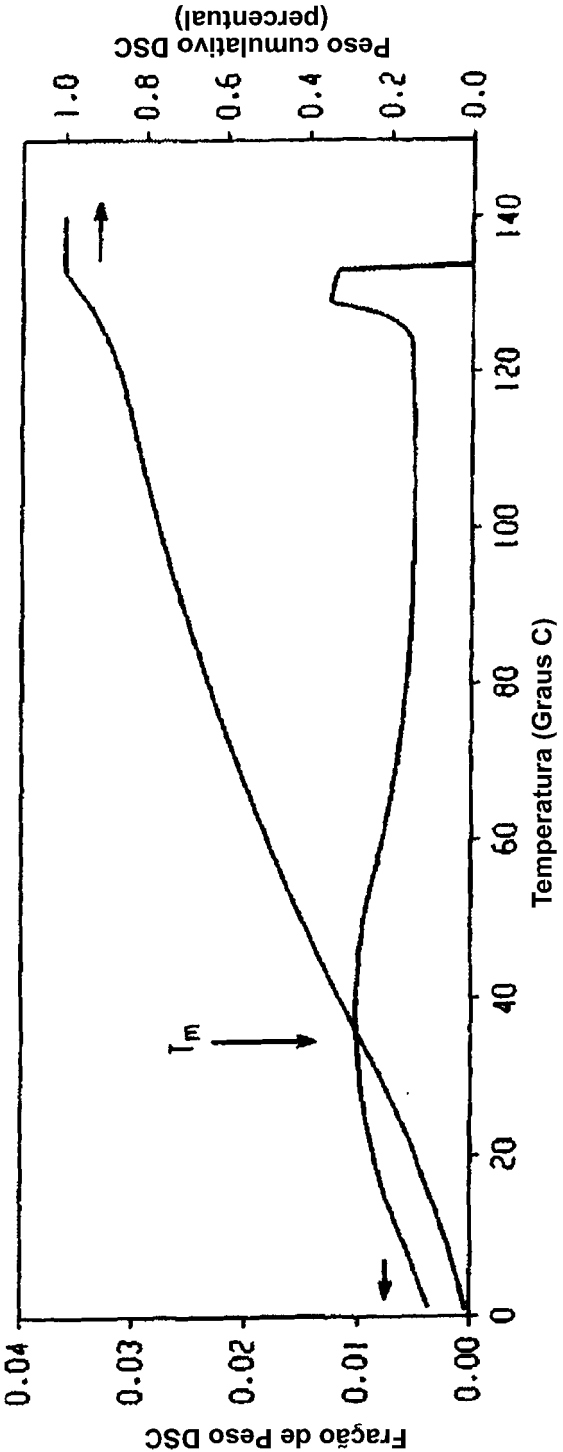


FIG.14

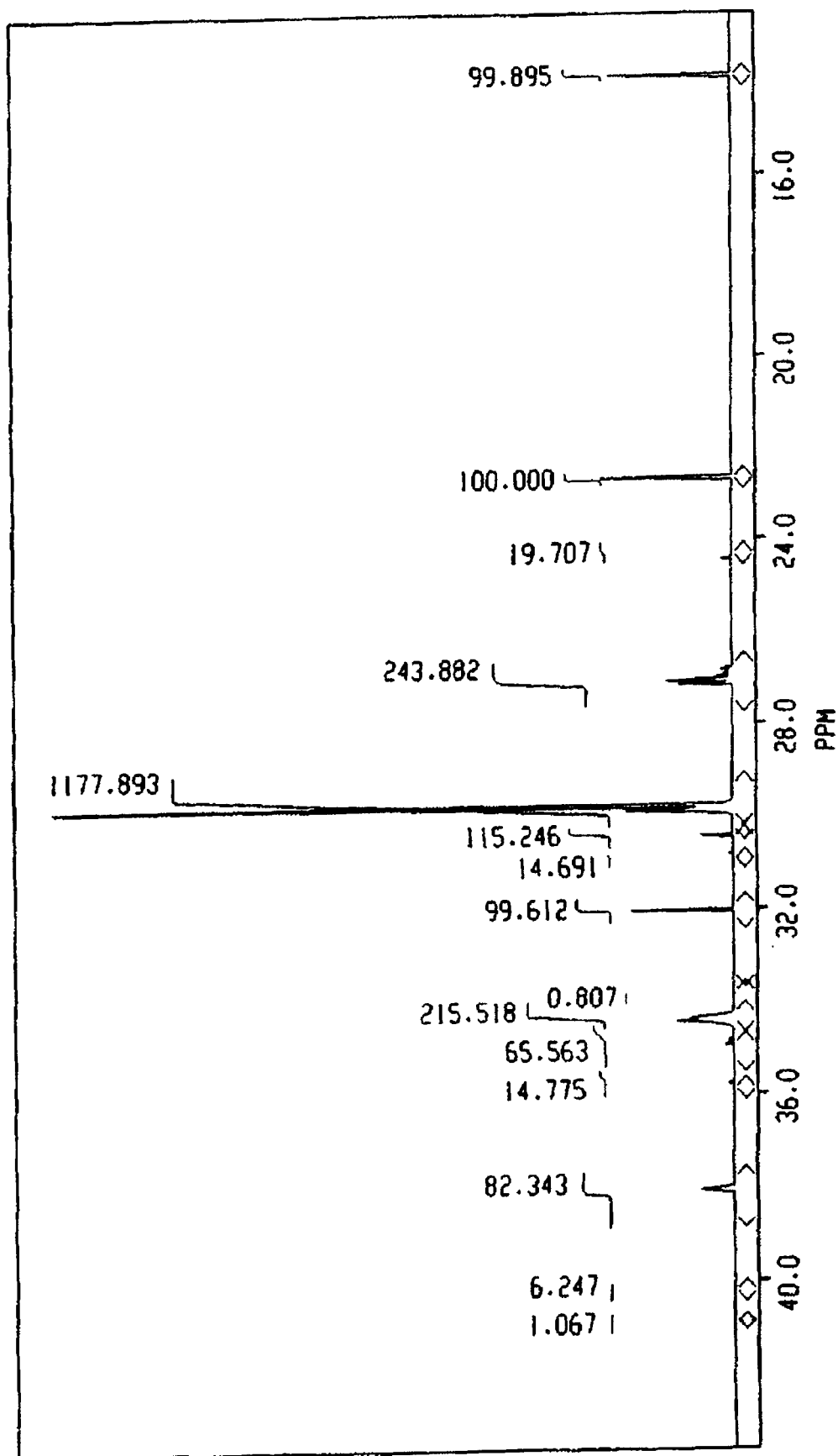


FIG.15

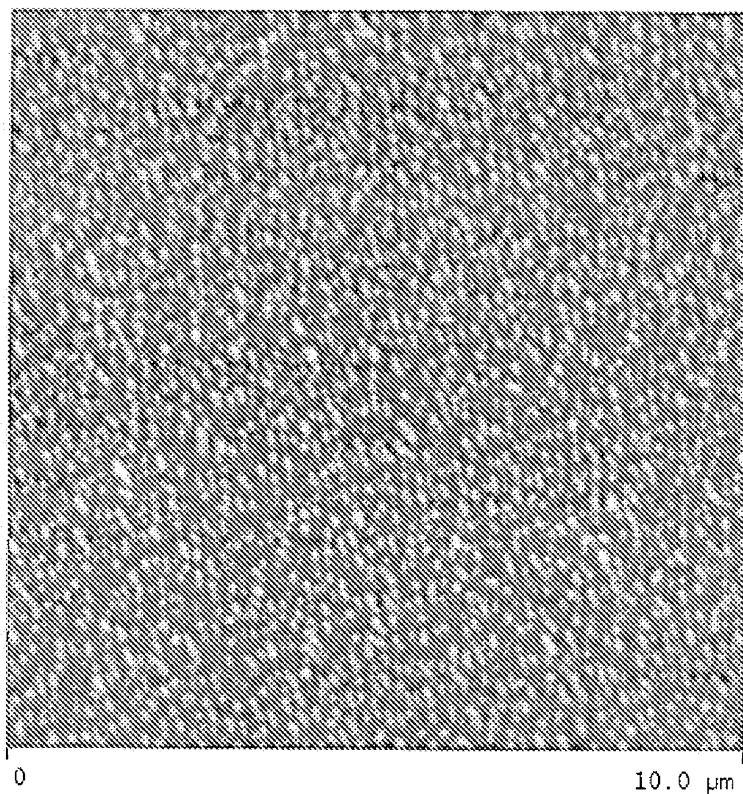


FIG.16

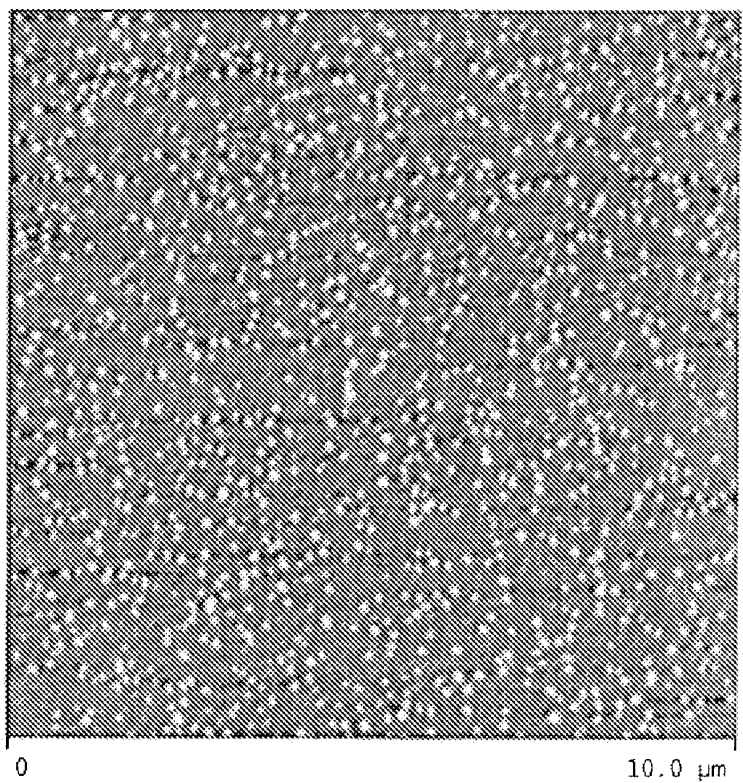


FIG.17

15/30

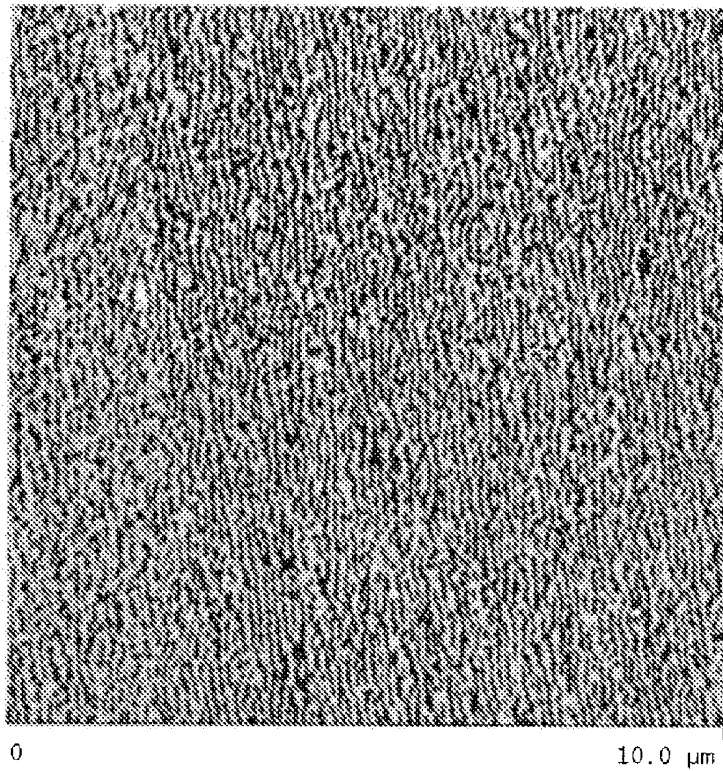


FIG.18

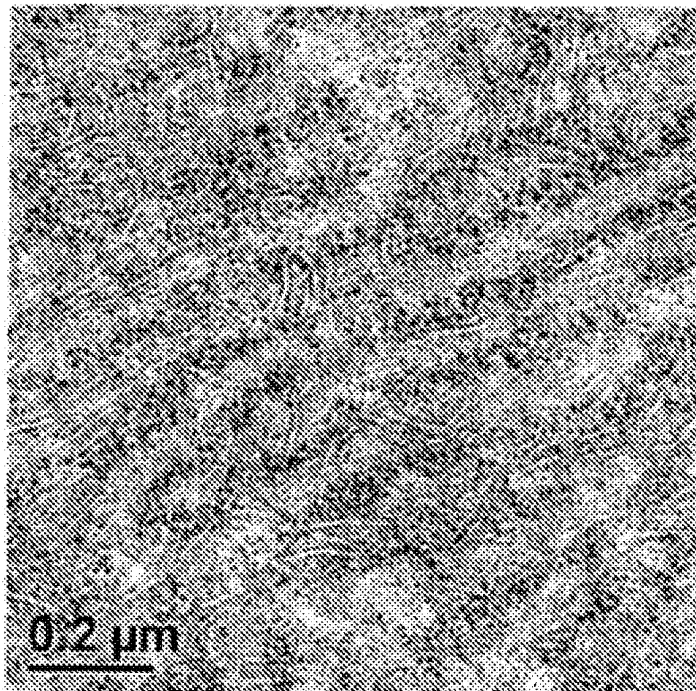


FIG.19

16/30

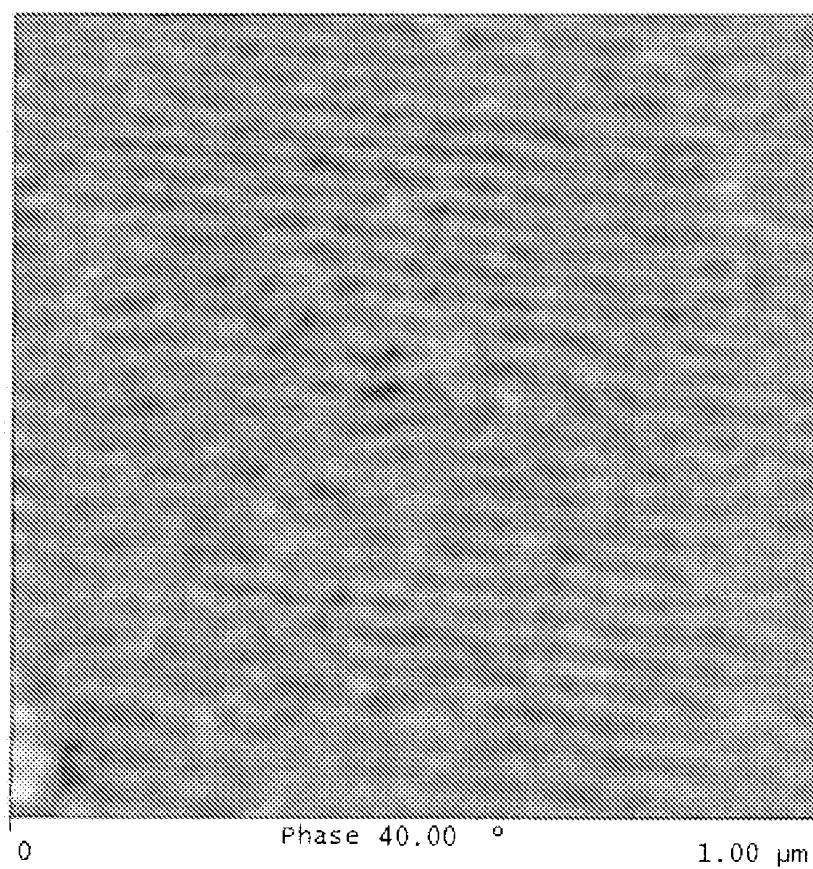


FIG.20

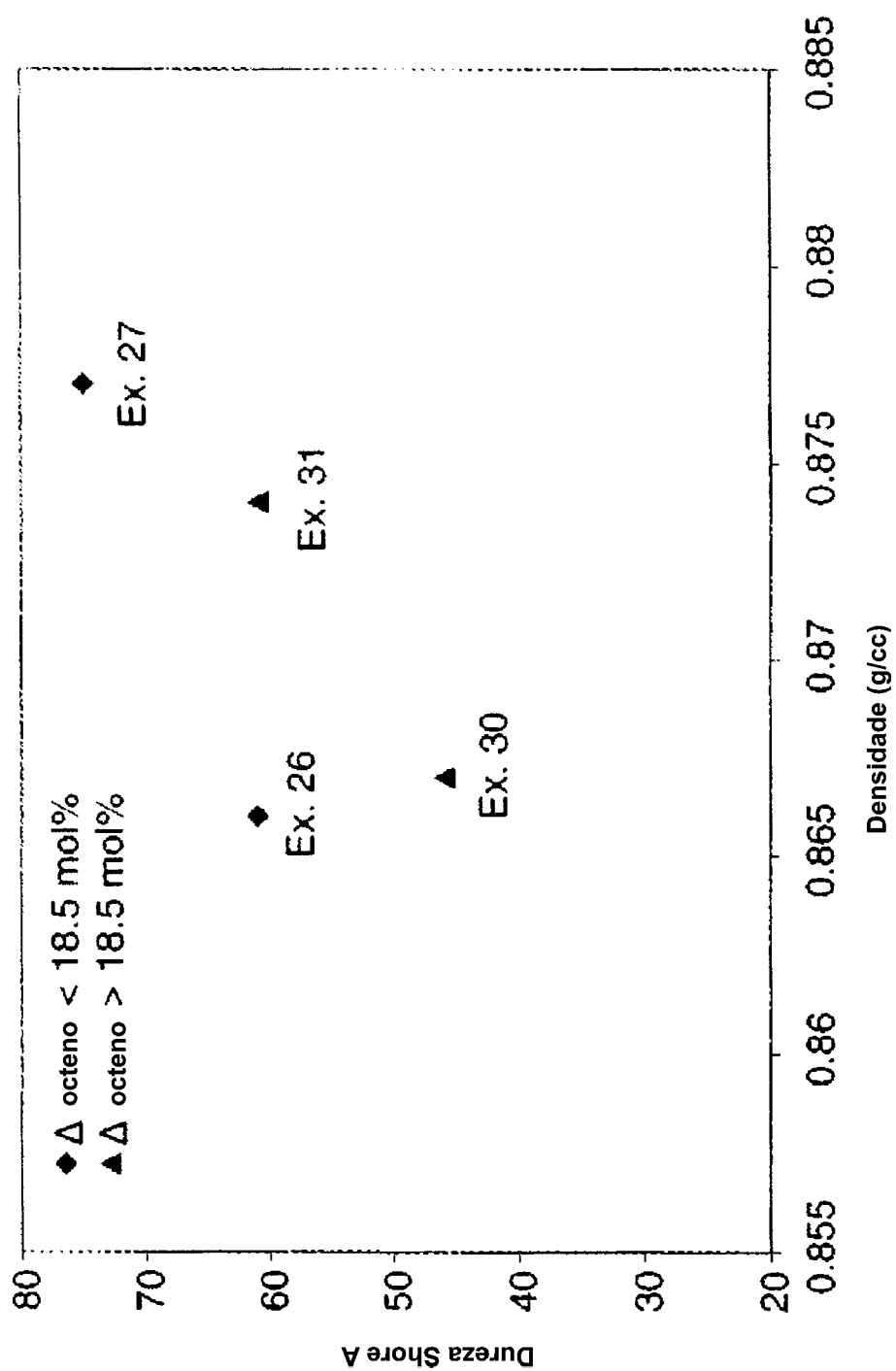


FIG.21

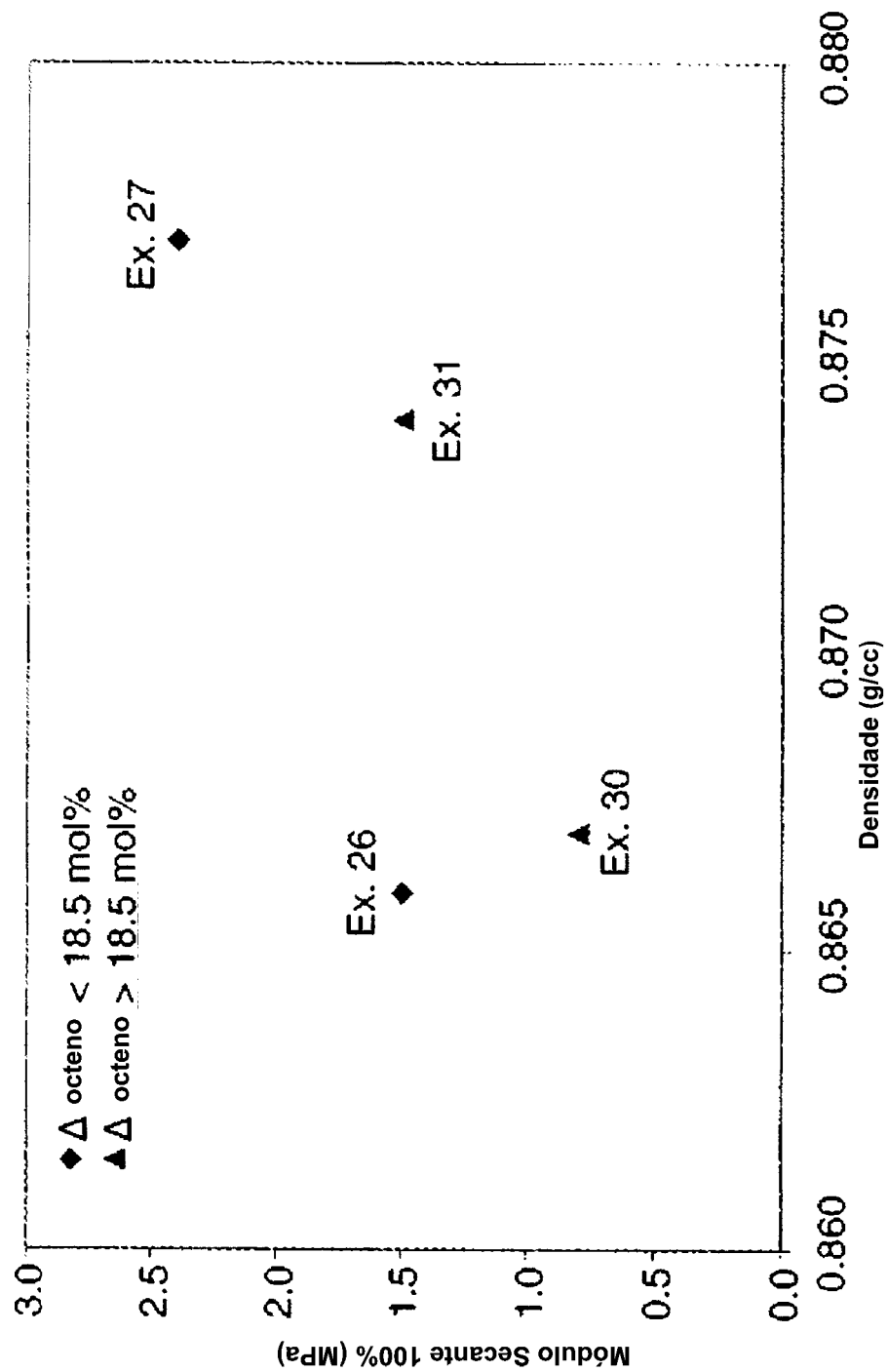


FIG.22

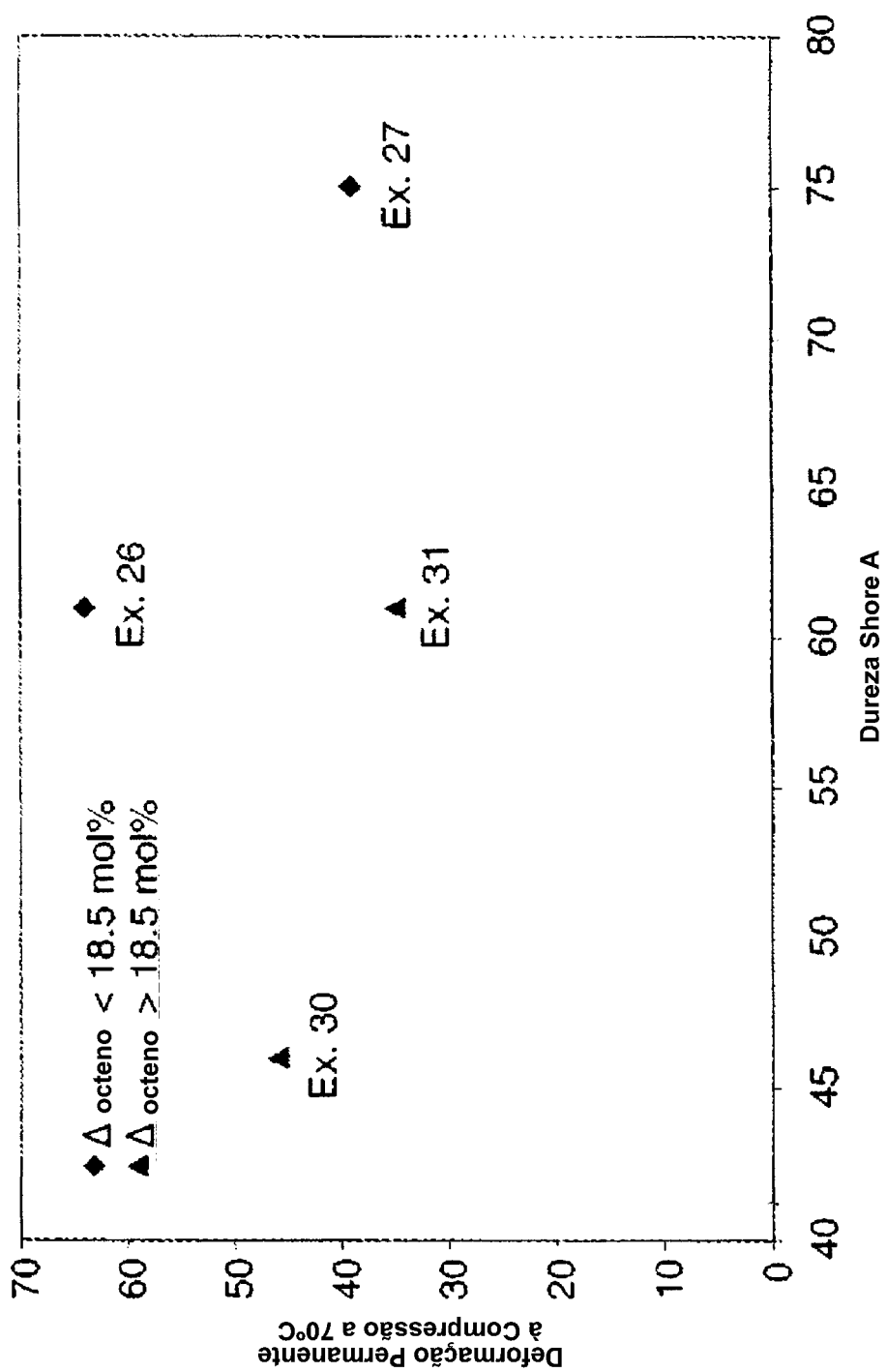


FIG.23

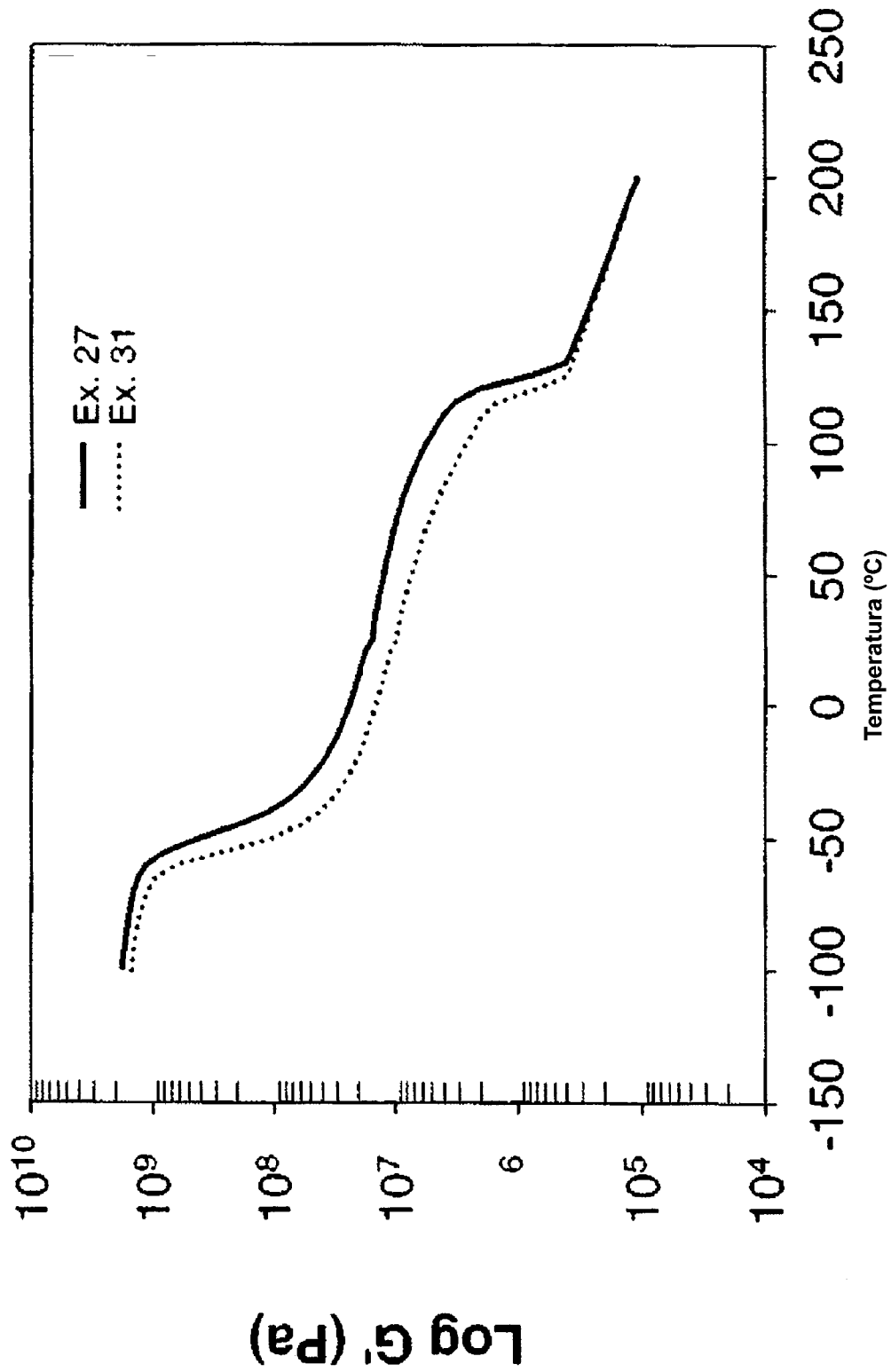


FIG.24

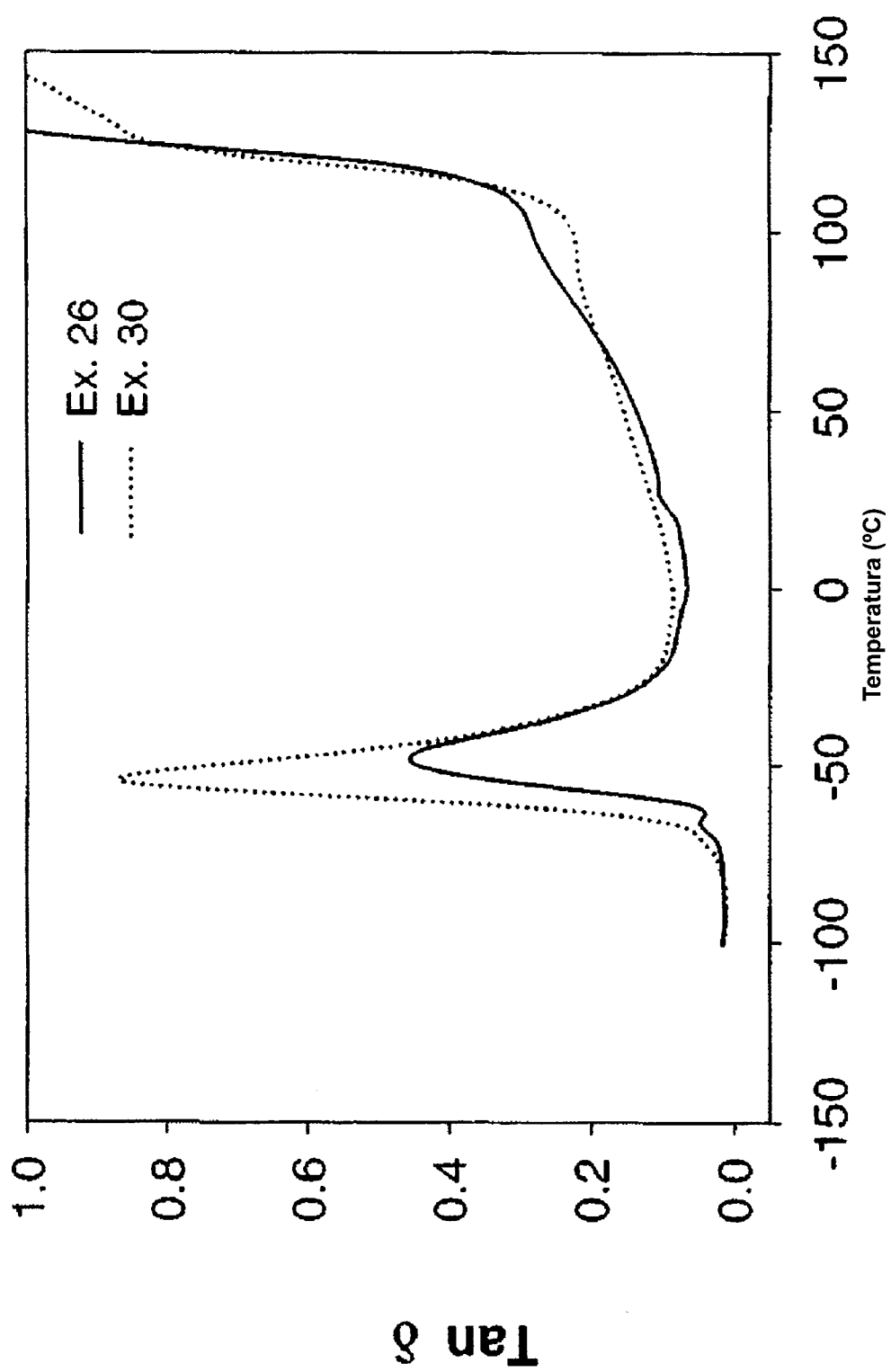


FIG.25

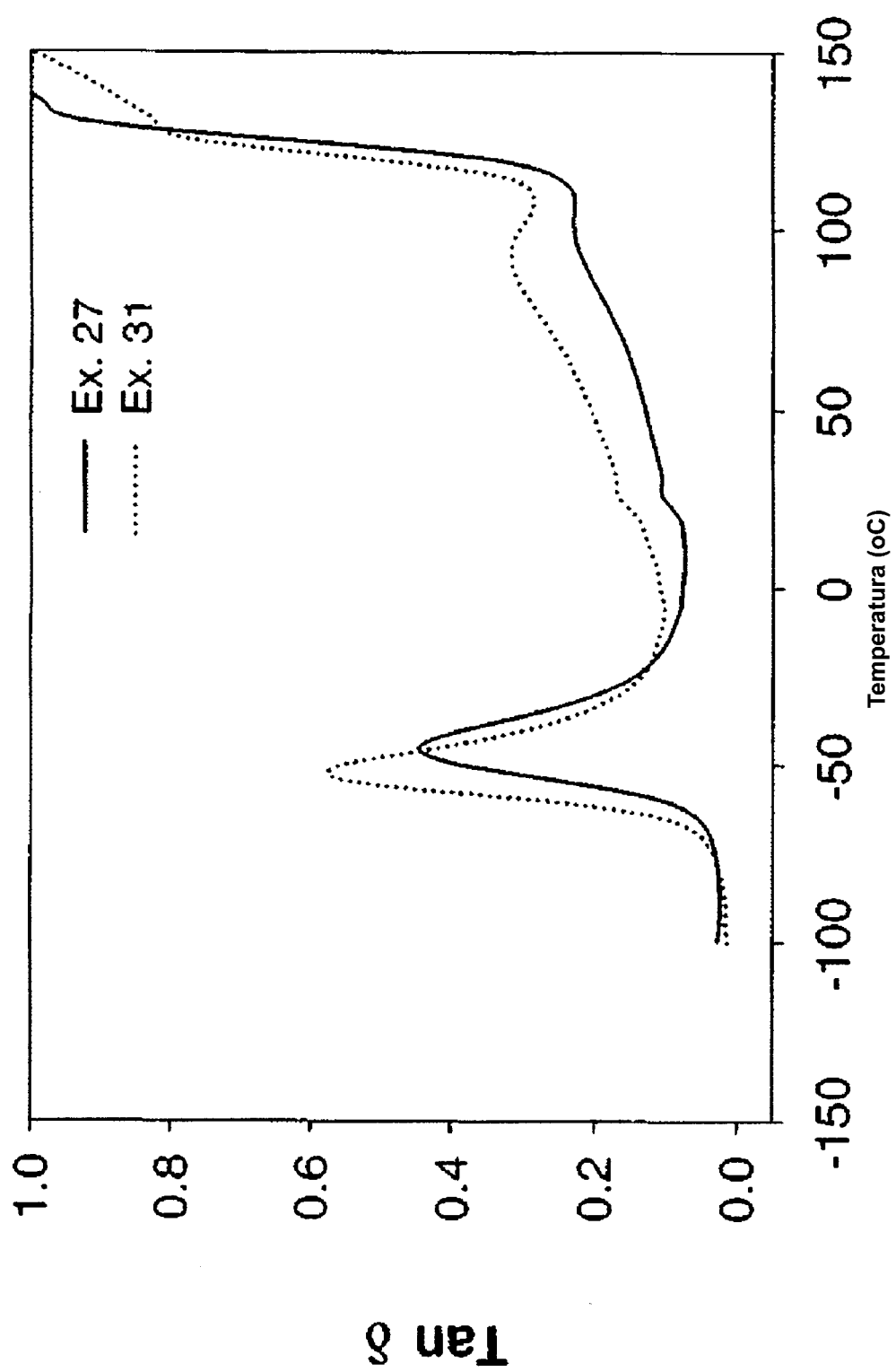


FIG.26

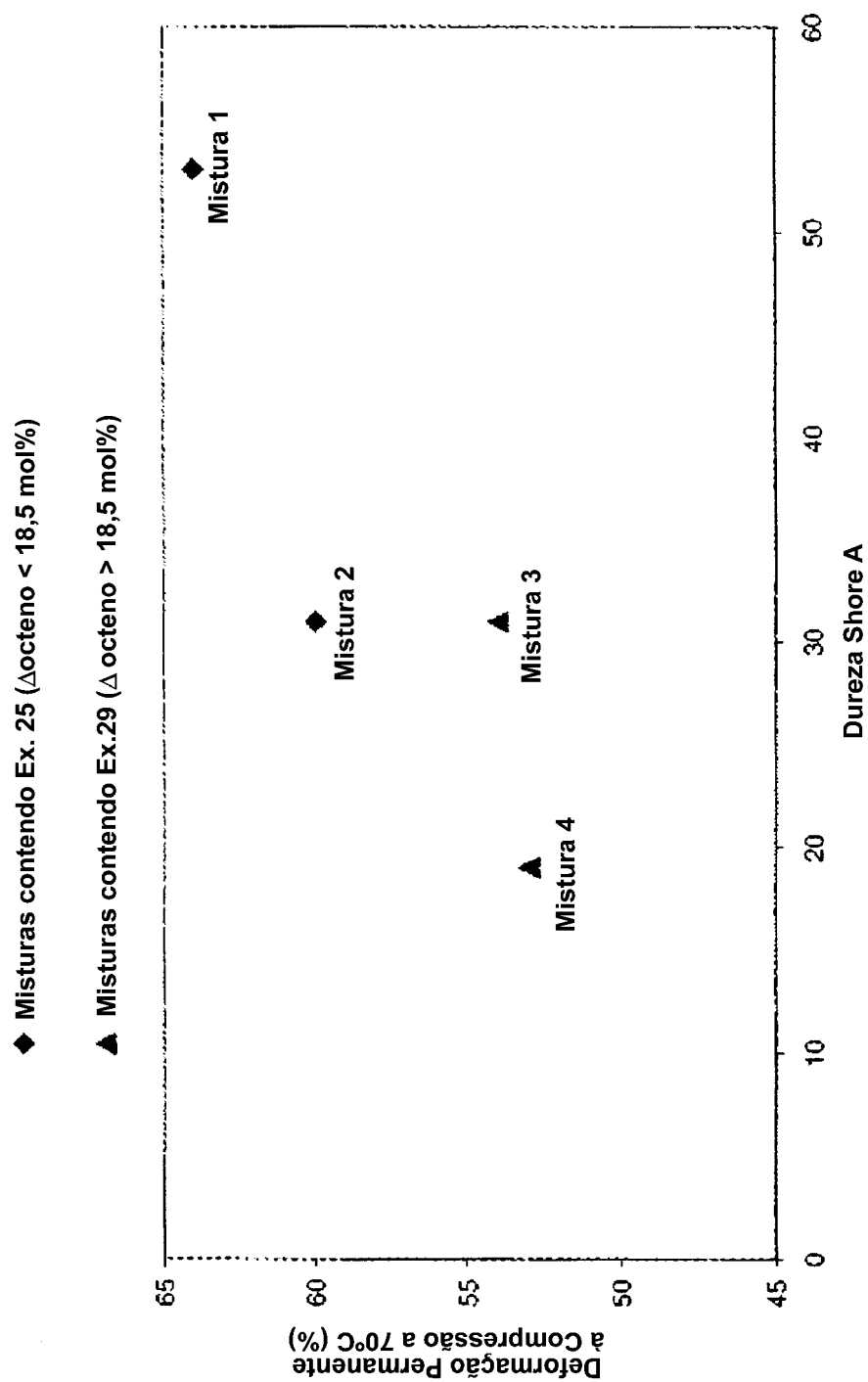


FIG.27

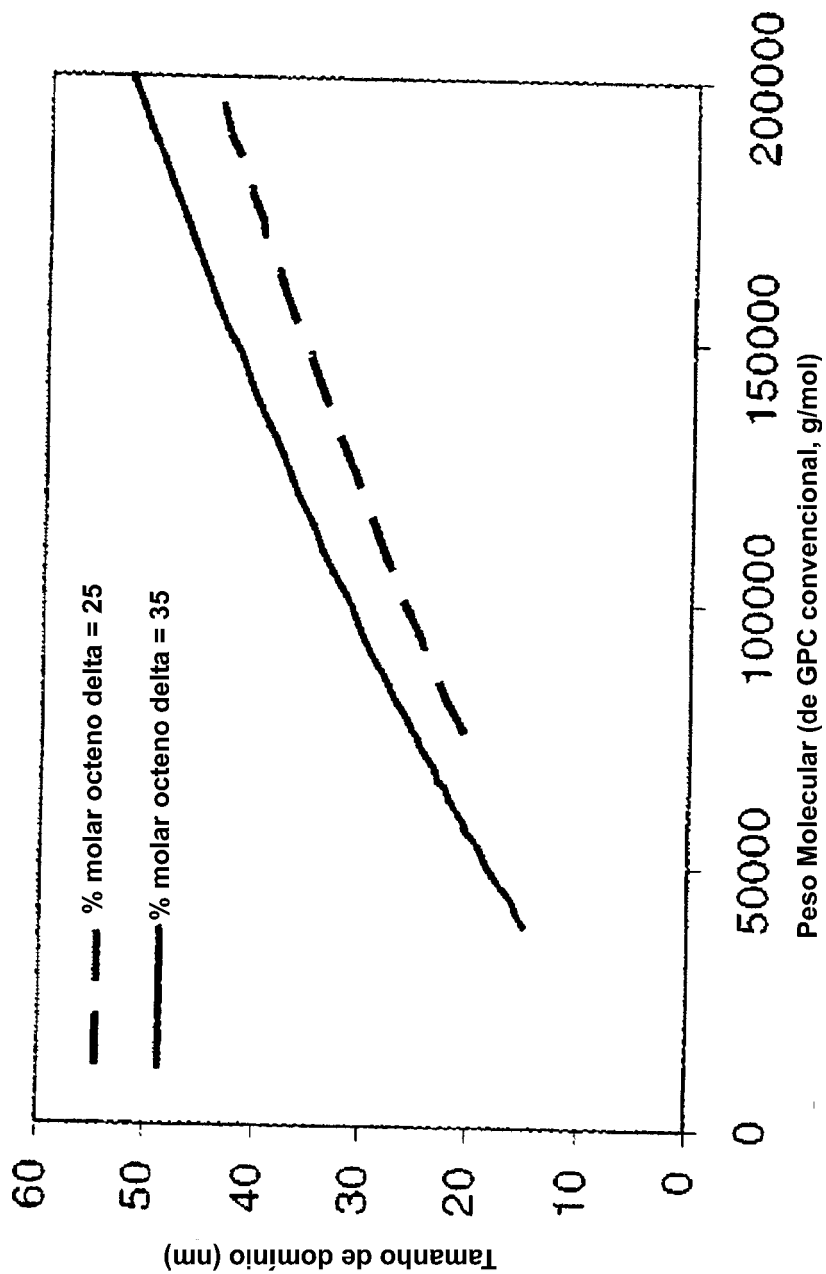


FIG.28

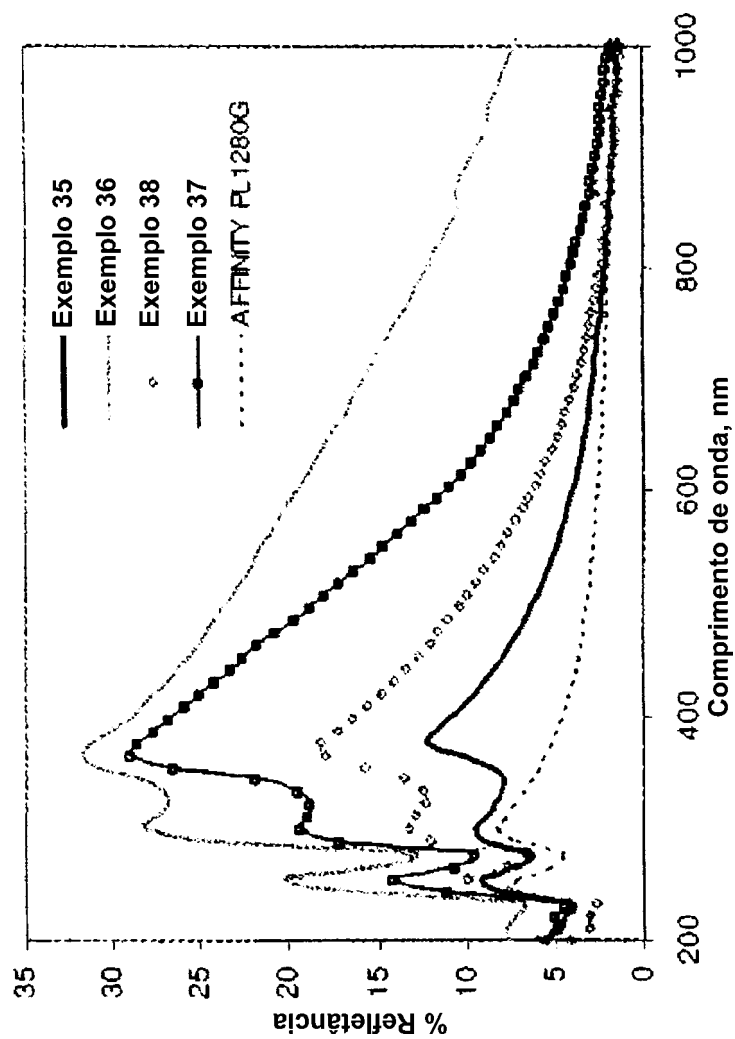


FIG.29

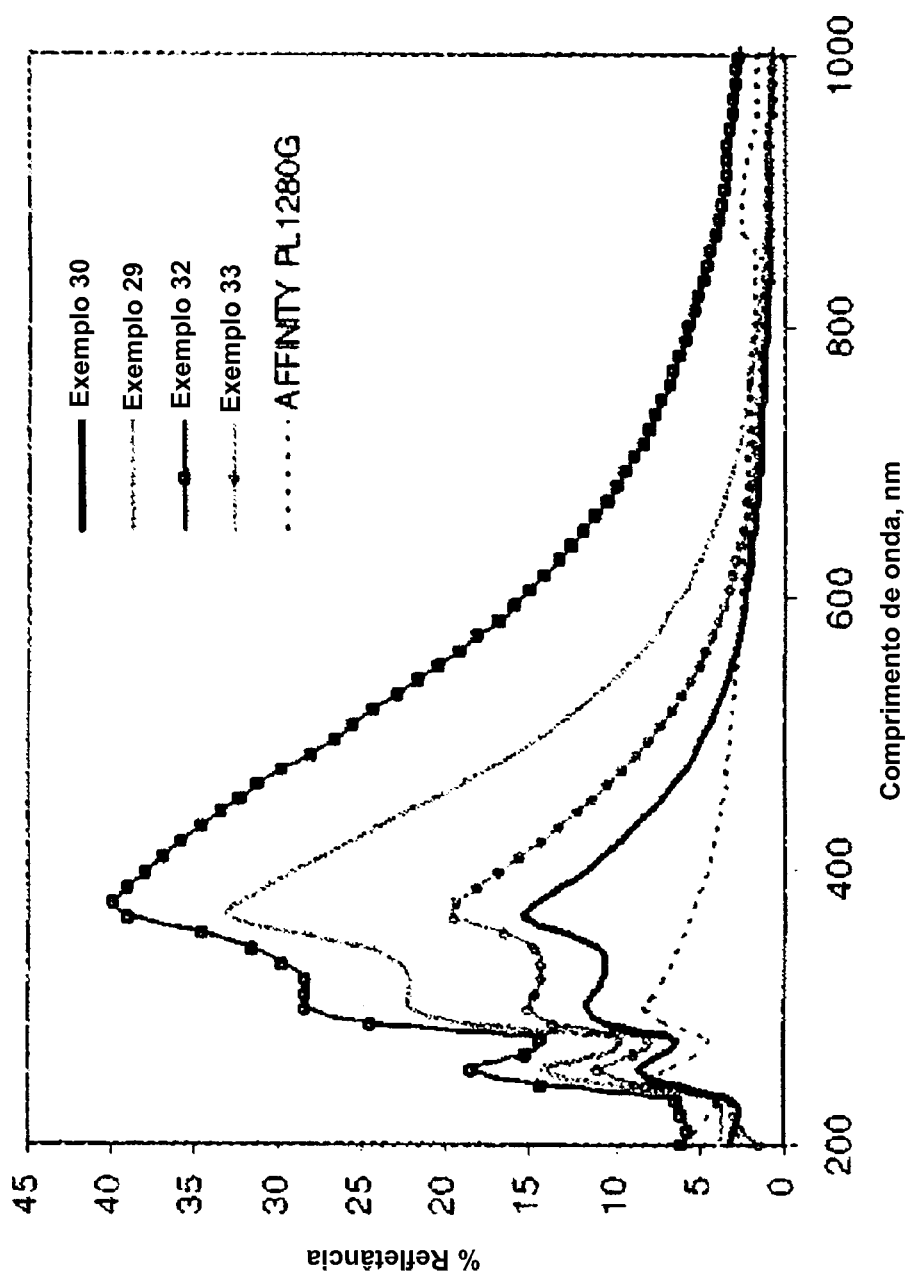


FIG.30

27/30

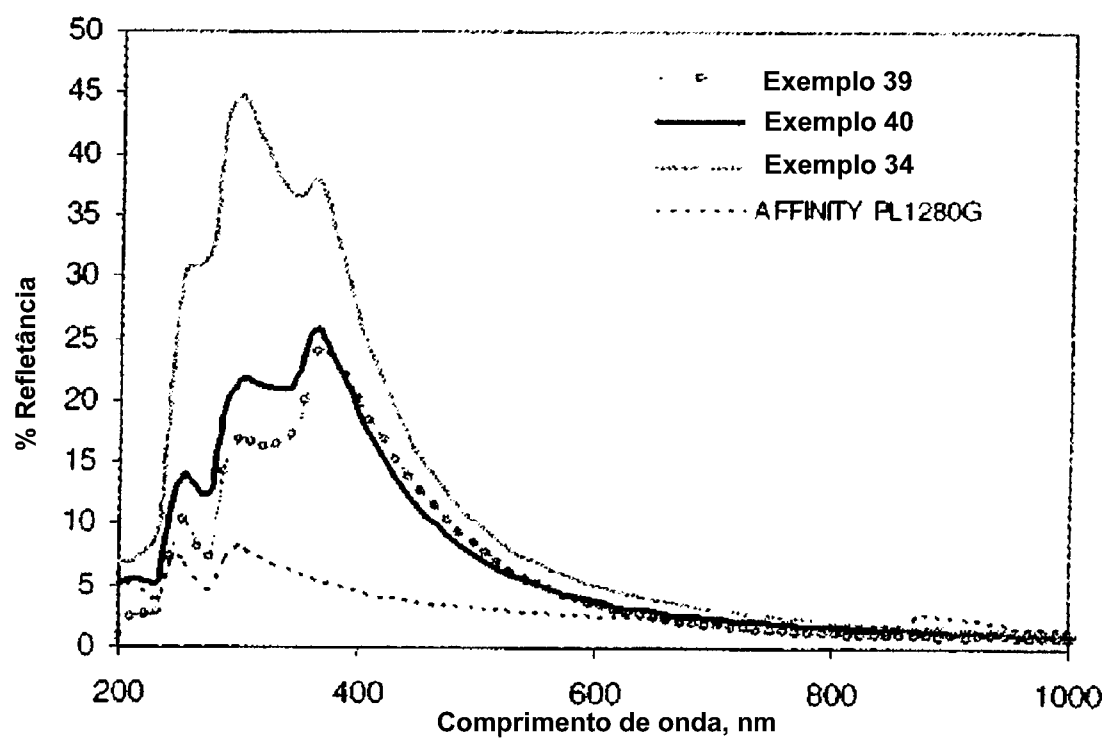


FIG.31

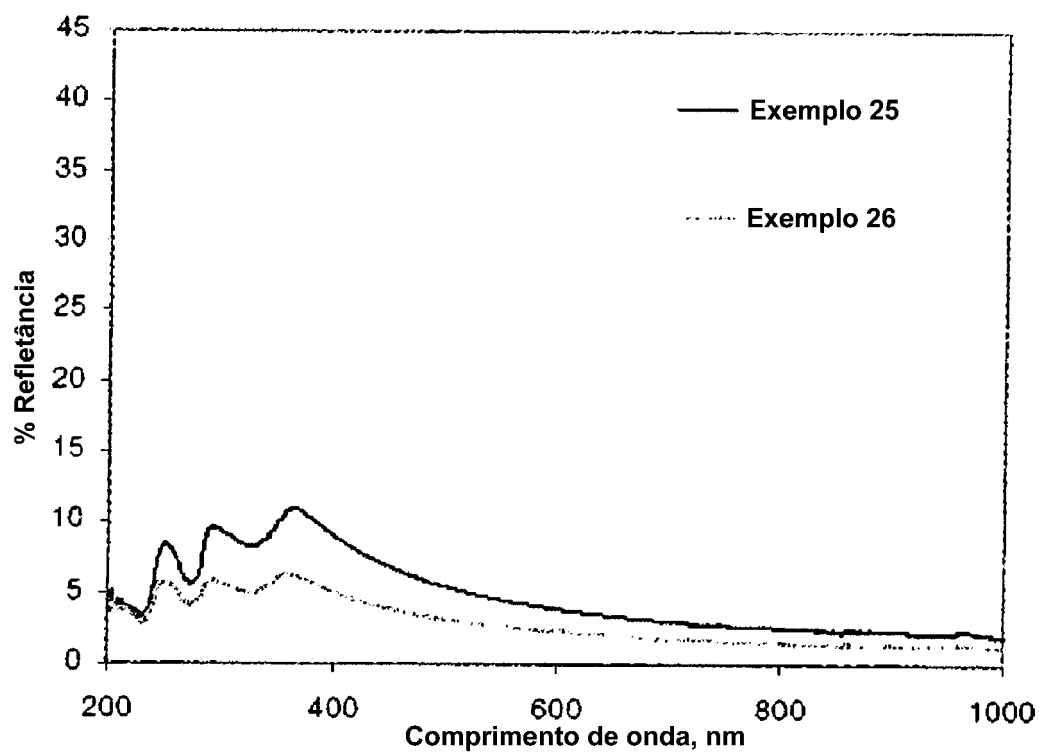


FIG.32

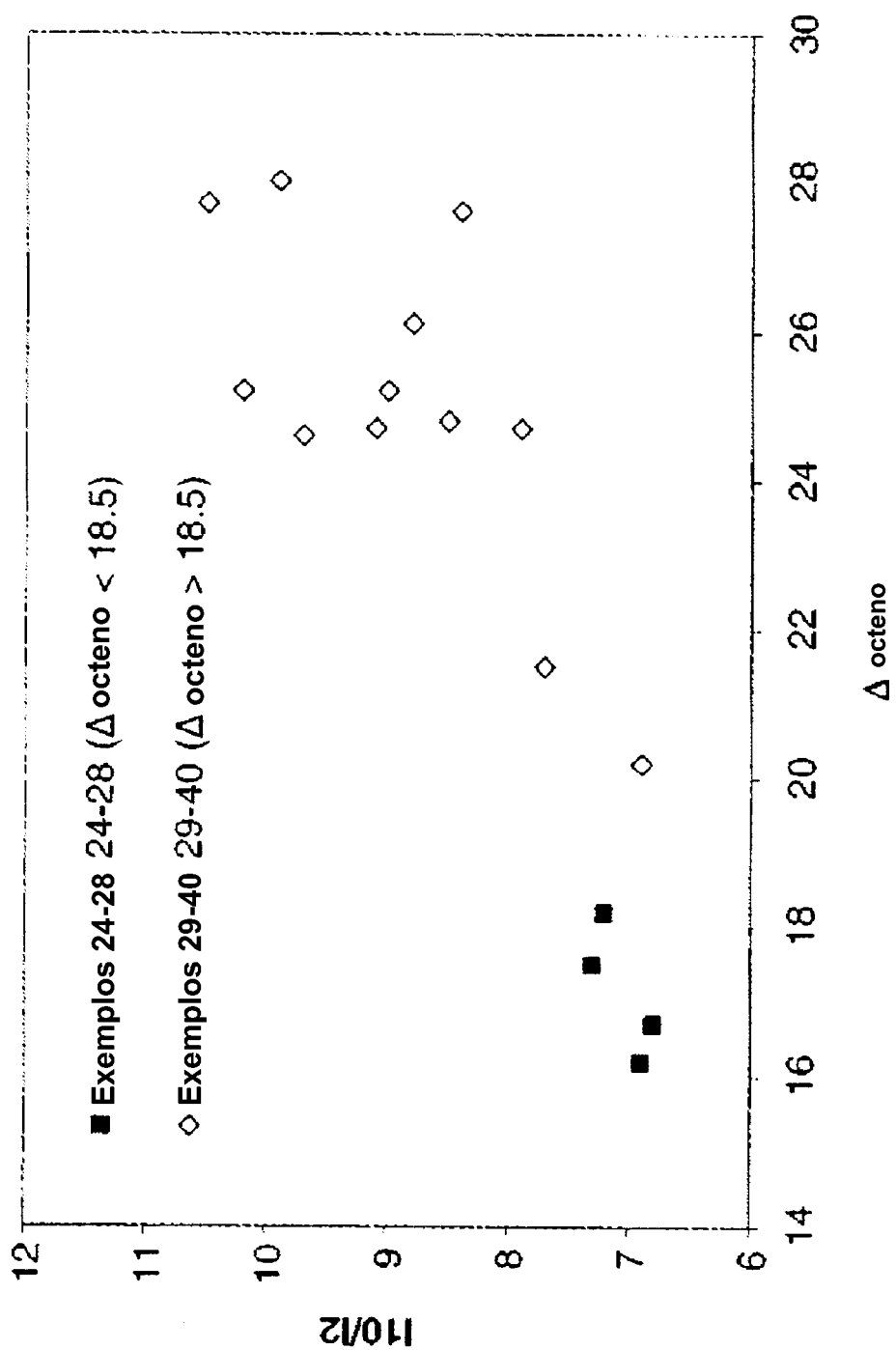


FIG.33

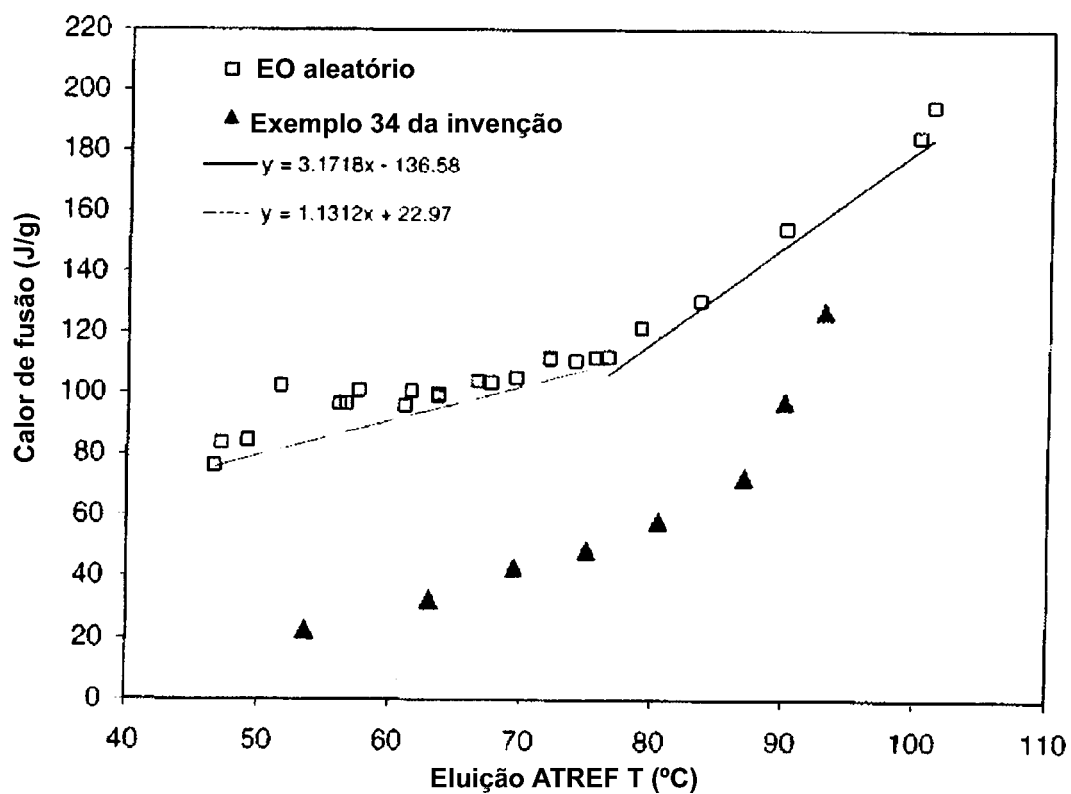


FIG.34

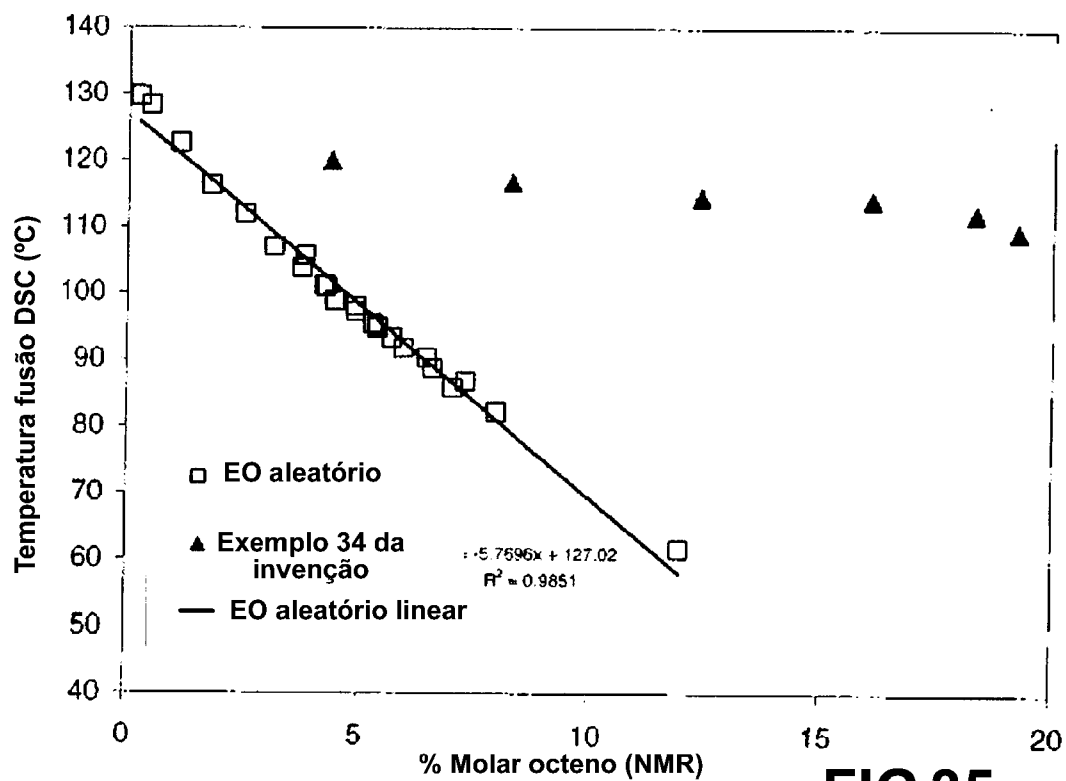


FIG.35

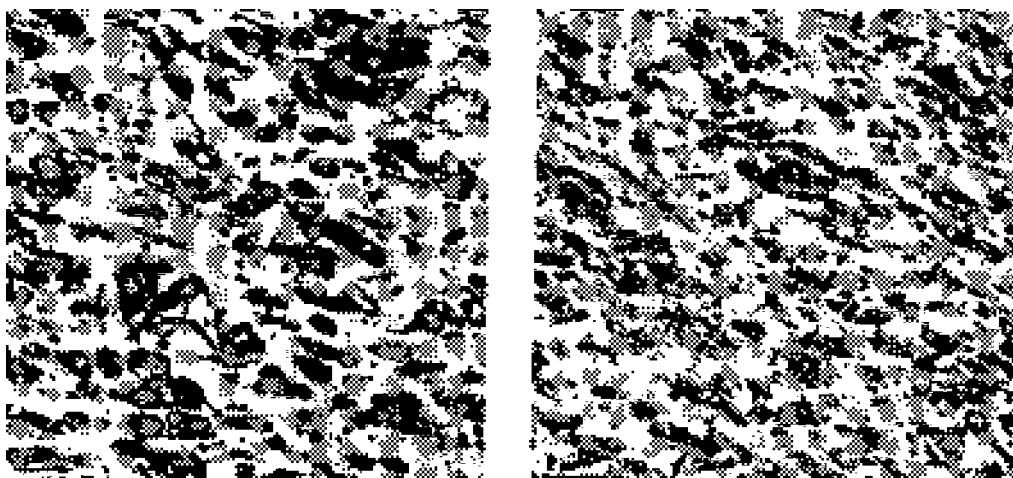


FIG.36