



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0609842-8 B1

(22) Data do Depósito: 15/03/2006

(45) Data de Concessão: 26/09/2023

(54) Título: MISTURA POLIMÉRICA

(51) Int.Cl.: C08F 297/08; C08F 4/646; C08F 2/38.

(30) Prioridade Unionista: 16/09/2005 US 60/718,165; 17/03/2005 US PCT/US2005/008917.

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

(72) Inventor(es): MORGAN MARK HUGHES; YUNWA WILSON CHEUNG; PANKAJ P. GUPTA;
JOHN JOSEPH GATHERS.

(86) Pedido PCT: PCT US2006009404 de 15/03/2006

(87) Publicação PCT: WO 2006/101926 de 28/09/2006

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

(57) Resumo: MISTURA POLIMÉRICA, PERFIL E GAXETA. Misturas poliméricas compreendem pelo menos um interpolímero de etileno/244>-olefina e pelo menos uma poliolefina. As poliolefinas podem ser homopolímeros ou interpolímeros e têm uma resistência de fundido de pelo menos cerca de 6 cN. O interpolímero de etileno/244>-olefina é um copolímero em blocos tendo pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco macio. O bloco macio compreende uma quantidade mais alta de comonômeros que o bloco duro. O interpolímero em blocos tem um número de características únicas divulgadas aqui. As misturas poliméricas podem ser extrudadas perfiladas para produzir perfis, gaxetas, e outros produtos.

"MISTURA POLIMÉRICA"

Campo da invenção

[001] Esta invenção relaciona-se com misturas poliméricas compreendendo um interpolímero de etileno/α-olefina e uma ou mais poliolefinas, métodos para produzir as misturas, e perfis e gaxetas produzidos a partir das misturas.

Antecedentes da invenção

[002] Perfis produzidos de termoplásticos são fabricados pelo processo de extrusão de perfil. O material termoplástico é preparado em um fundido em uma extrusora e inicialmente conformado em uma matriz. Ao perfil é dado seu contorno final na seção de calibração a jusante, onde ele é resfriado ao mesmo tempo. Uma planta de extrusão típica inclui uma extrusora, uma mesa de calibração, uma unidade de remoção e uma serra automática. Outras estações também podem ser adicionadas, tais com uma mesa de entrega, uma instalação de punctionamento ou impressão e outras unidades de processamento especial.

[003] Quando usando um processo de extrusão de perfil, um fabricante usualmente deseja um elastômero que "afine por cisalhamento" ou diminua em viscosidade com forças de cisalhamento aplicadas. Devido à queda de pressão através de uma matriz de extrusora e amperagem requerida para girar um fuso de extrusora estarem diretamente relacionadas com a viscosidade do elastômero, uma redução em viscosidade do elastômero devido a afinamento por cisalhamento necessariamente leva a uma queda de pressão mais baixa e um requisito de amperagem mais baixo. O fabricante pode então aumentar a velocidade do fuso da extrusora até alcançar um limite imposto pela amperagem ou queda de pressão. A

velocidade do fuso aumentada se traduz em um aumento na produção da extrusora. Um aumento no afinamento por cisalhamento também retarda o início de fratura superficial de fundido, um fenômeno que de outro modo limita a produção da extrusora. A fratura superficial de fundido é usualmente considerada um defeito de qualidade e os fabricantes tipicamente limitam a produção da extrusora e sofrem uma perda de produção para alcançar uma taxa de produção que substancialmente elimine fratura superficial de fundido.

[004] Quando produzindo extrusões de perfil com paredes finas e geometria complexa, um fabricante procura por um elastômero com alta resistência de fundido ("MS") e rápida solidificação com o resfriamento em adição a bom comportamento de afinamento por cisalhamento. Uma combinação de MS alta e rápida solidificação mediante resfriamento permite uma peça ser extrudada a quente e resfriada abaixo da temperatura de solidificação do elastômero antes que as forças da gravidade e da extrusão levem a uma distorção de formato. Finalmente, para uma ampla aceitação do mercado, uma peça acabada deve também reter seu formato a despeito de exposição de curto prazo a uma temperatura elevada durante processamento, despacho ou uso eventual.

[005] Gaxetas são usadas em uma variedade de aplicações, por exemplo em utensílios como refrigeradores e freezers requerendo uma gaxeta flexível para selar a área entre a porta e o corpo do utensílio. Um dos materiais usados o mais comumente para a produção de gaxetas é cloreto de polivinila ("PVC"). Entretanto, PVC requer mistura e formulação para incorporar os vários aditivos necessários para impor propriedades desejadas as gaxetas. Além do tempo e dinheiro

adicionais requeridos para as etapas adicionais de mistura, aditivos tais como plastificantes podem absorver derramamentos e se tornar descoloridos. Aditivos plastificantes também são suscetíveis a ataque por micróbios os quais também levam à descoloração da gaxeta, p.ex., manchas pretas. Adicionalmente, gaxetas de PVC se tornam quebradiças a baixas temperaturas e trincamento se torna um problema. Portanto em baixas temperaturas, as gaxetas de PVC são difíceis para instalar. As gaxetas de PVC também são percebidas como tendo um impacto negativo no ambiente.

[006] Portanto, existe uma necessidade de um material para perfis e gaxetas que proveja aumento de velocidades de linha de extrusão (isto é, torque mais baixo e pressão de matriz mais baixa) e performance melhorada em termos de fratura de fundido reduzida, resistência colapso, etc.

Sumário da invenção

[007] As necessidades mencionadas anteriormente são atendidas por vários aspectos da invenção. É provida aqui uma mistura polimérica compreendendo: (i) um interpolímero de etileno/α-olefina e (ii) uma poliolefina com uma resistência de fundido de pelo menos cerca de 6 centiNewtons (cN).

[008] O interpolímero de etileno/α-olefina usado na mistura polimérica é caracterizado em que ele (a) tem uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas/centímetros cúbicos, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem ao relacionamento:

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

(b) tem uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e é caracterizado por um calor de fusão, ΔH em J/g, e um delta

quantidade, ΔT , em graus Celsius definido como a diferença de temperaturas entre o pico mais alto de DSC e o pico mais alto de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm os seguintes relacionamentos:

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

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

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

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

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

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

(e) tem um módulo de armazenamento a 25°C , $G'(25^\circ\text{C})$, e um

módulo de armazenamento a 100°C, G' (100°C), onde a razão de G' (25°C) para G' (100°C) é de cerca de 1:1 a cerca de 10:1.

[009] Em algumas configurações, o interpolímero de etileno/α-olefina tem uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas/centímetros cúbicos, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem ao relacionamento:

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

[0010] Em algumas configurações, o interpolímero de etileno/α-olefina tem uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e é caracterizado por um calor de fusão, ΔH em J/g, e um delta quantidade, ΔT , em graus Celsius definido como a diferença de temperatura entre o pico mais alto de DSC e o pico mais alto de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm os seguintes relacionamentos:

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

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

sendo que o pico de CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF é 30°C.

[0011] Em outras configurações, o interpolímero de etileno/α-olefina é caracterizado por uma recuperação elástica, Re , em porcentagem a solicitação de 300 por cento e 1 ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/α-olefina, e tem uma densidade, d , em gramas/centímetros cúbicos, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/α-olefina é livre de uma fase

reticulada: $Re > 1481 - 1629(d)$, $Re > 1491 - 1629(d)$, $Re > 1501 - 1629(d)$, ou $Re > 1511 - 1629(d)$.

[0012] Em uma configuração, o interpolímero de etileno/α-olefina tem:

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

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

[0013] Em uma outra configuração, o interpolímero de etileno/α-olefina tem uma fração de peso molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizado em que a fração tem um teor de comonômero molar de pelo menos 5 porcento mais alto do que aquele de uma fração de interpolímero de etileno randômico comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o citado interpolímero de etileno randômico comparável tem o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fundido, densidade, e teor de comonômero molar (baseado no polímero completo) dentro de 10 por cento daqueles do interpolímero de etileno/α-olefina.

[0014] Em uma outra configuração, o interpolímero de etileno/α-olefina é caracterizado por um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de cerca de 1:1 a cerca de 10:1.

[0015] Em algumas configurações, a α-olefina no

interpolímero de etileno/α-olefina é estireno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, 1,5-hexadieno, ou uma combinação dos mesmos.

[0016] Em outras configurações, o interpolímero de etileno/α-olefina tem um índice de fundido na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 2000 g/10 minutos, cerca de 1 a cerca de 1500 g/10 minutos, cerca de 2 a cerca de 1000 g/10 minutos ou cerca de 5 a cerca de 500 g/10 minutos medido de acordo com a ASTM D-1238, Condição 190°C/2,16 kg.

[0017] Em algumas configurações, o interpolímero de etileno/α-olefina está presente na faixa de cerca de 5% a cerca de 95%, cerca de 50% a cerca de 90% ou cerca de 70% a cerca de 90% em peso da composição total.

[0018] Em algumas configurações, a poliolefina na mistura polimérica provida aqui é um homopolímero. A poliolefina pode ser um polipropileno ou um polietileno. Em uma configuração, o polietileno é um polietileno de alta densidade. Em algumas configurações, o polietileno está presente na faixa de cerca de 5% a cerca de 95%, cerca de 10% a cerca de 50% ou cerca de 10% a cerca de 30% em peso da composição total.

[0019] Em outras configurações, a poliolefina é selecionada de polietileno de baixa densidade (PEBD), interpolímero de etileno/α-olefina heterogeneamente ramificado, polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD), polímeros de etileno substancialmente lineares (SLEP), e polímero de etileno homogeneamente ramificado. Em uma configuração, a poliolefina é selecionada de polipropileno de baixa densidade e polipropileno de alta densidade.

[0020] Em uma outra configuração, o polietileno é um interpolímero de etileno/α-olefina homogêneo

substancialmente linear ou um interpolímero de etileno/α-olefina homogêneo linear.

[0021] Em algumas configurações, a mistura polimérica compreende pelo menos um aditivo, tal com um agente de deslizamento, um agente antibloqueio, um plastificante, um antioxidante, um estabilizante de UV, um corante ou pigmento, uma carga, um lubrificante, um agente antiembacamento, um auxiliar de fluxo, um agente de reticulação, um agente de nucleação, um tensoativo, um solvente, um retardante de chama, um agente antiestática, ou uma combinação dos mesmos.

[0022] Também são providos perfis ou gaxetas produzidos a partir da mistura polimérica divulgada aqui. Os perfis e gaxetas podem ser preparados por extrusão de perfil ou por moldagem por injeção.

[0023] Adicionalmente são providos métodos para produzir um artigo, compreendendo misturar um interpolímero de etileno/α-olefina com uma poliolefina, sendo que o interpolímero de etileno/α-olefina é como descrito acima e em qualquer outro lugar aqui.

[0024] Aspectos adicionais da invenção e características e propriedades de várias configurações da invenção tornam-se aparentes com a descrição seguinte.

Descrição resumida dos desenhos

[0025] A figura 1 mostra o relacionamento ponto de fusão/densidade para os polímeros inventivos (representados por losangos) como comparados com copolímeros randômicos tradicionais (representados por círculos) e copolímeros Ziegler-Natta (representados por triângulos).

[0026] A figura 2 mostra plotagens de delta DSF-CRYSTAF como uma função de Entalpia de Fundido por DSC para vários

polímeros. Os losangos representam copolímeros randônicos de etileno/octeno, os quadrados representam os exemplos de polímeros 1-4; os triângulos representam os exemplos de polímeros 5-9; e os círculos representam os exemplos de polímeros 10-19. Os símbolos "X" representam os exemplos de polímeros A*-F*.

[0027] A figura 3 mostra o efeito da densidade na recuperação elástica para películas não orientadas produzidas de interpolímeros inventivos (representados pelos quadrados e círculos) e copolímeros tradicionais (representados pelos triângulos que são vários polímeros Dow AFFINITY®). Os quadrados representam copolímeros de etileno/buteno inventivos; e os círculos representam copolímeros de etileno/octeno inventivos.

[0028] A figura 4 é uma plotagem de teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionadas por TREF *versus* temperatura de eluição TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (representado pelos círculos) e Exemplos Comparativos E* e F* (representados pelos símbolos "X"). Os losangos representam copolímeros randônicos de etileno/octeno tradicionais.

[0029] A figura 5 é uma plotagem do teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionadas por TREF *versus* a temperatura de eluição por TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (curva 1) e para o Exemplo Comparativo F* (curva 2). Os quadrados representam o Exemplo Comparativo F*; e os triângulos representam o Exemplo 5.

[0030] A figura 6 é um gráfico do log de módulo de armazenamento como uma função da temperatura para copolímero de etileno/1-octeno comparativo (curva 2) e copolímero de

propileno-etileno (curva 3) e para dois copolímeros em blocos de etileno/1-octeno da invenção produzidos com quantidades diferentes de agente de translado de cadeia (curvas 1).

[0031] A figura 7 mostra uma plotagem de TMA (1 mm) *versus* módulo de flexão para alguns polímeros inventivos (representados pelos losangos), como comparados com alguns polímeros conhecidos. Os triângulos representam vários polímeros Dow VERSITY®; os círculos representam vários copolímeros randômicos de etileno/estireno; e os quadrados representam vários polímeros Dow AFFINITY®.

[0032] A figura 8 mostra plotagens obtidas de medições de resistência de fundido para vários polímeros e misturas dos mesmos.

[0033] A figura 9 mostra plotagens de resistência de tração como uma função da porcentagem em peso de uma poliolefina adicionada (rotulada como "Modificadora de Porcentual").

[0034] A figura 10 mostra plotagens de resistência de fundido como uma função da porcentagem em peso de uma poliolefina adicionada (rotulada com "Modificadora de Porcentual").

[0035] A figura 11 mostra plotagens de deformação por compressão a 21°C como uma função da porcentagem em peso de uma poliolefina adicionada (rotulada como "Modificadora de Porcentual").

[0036] A figura 12 mostra plotagens de deformação por compressão a 70°C como uma função da porcentagem em peso de uma poliolefina adicionada (rotulada com "Modificadora de Porcentual").

[0037] Nas figuras 9-12, os círculos representam misturas

de polímero 7a com polímero M*, os triângulos representam misturas de polímero 7a com polímero J*, os quadrados representam misturas de polímero 7a com polímero K* e os losangos representam misturas de polímero 7a com polímero L*.

Descrição detalhada da invenção

Definições gerais

[0038] "Polímero" significa um composto polimérico preparado polimerizando monômeros, sejam de um mesmo tipo ou diferentes. O termo genérico "polímero" abrange os termos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero" bem como "interpolímero".

[0039] "Interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (o qual é usualmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de dois monômeros diferentes) bem como o termo "terpolímero" (o qual é usualmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de três tipos diferentes de monômeros). Ele também abrange polímeros produzidos polimerizando quatro ou mais tipos de monômeros.

[0040] O termo "interpolímero de etileno/α-olefina" refere-se geralmente a polímeros compreendendo etileno e uma α-olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Preferivelmente, etileno compreende a maioria da fração de moles do polímero completo, isto é, etileno compreende pelo menos cerca de 50 moles por cento do polímero completo. Mais preferivelmente etileno compreende pelo menos cerca de 60 moles por cento, pelo menos cerca de 70 moles por cento, ou pelo menos cerca de 80 moles por cento, com o substancial restante do polímero completo compreendendo pelo menos um

outro comonômero que é preferivelmente uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a composição preferida compreende um teor de etileno maior que cerca de 80 moles por cento do polímero completo e um teor de octeno de cerca de 10 a cerca de 15, preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 20 moles por cento do polímero completo. Em algumas configurações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina não incluem aqueles produzidos em baixos rendimentos ou em uma quantidade menor ou como um subproduto de um processo químico. Embora os interpolímeros de etileno/ α -olefina possam ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de etileno/ α -olefina como produzidos são substancialmente puros e freqüentemente compreendem um componente principal do produto da reação de um processo de polimerização.

[0041] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem etileno e um ou mais comonômeros de α -olefina copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizados por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas. Isto é, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são interpolímeros em blocos, preferivelmente interpolímeros ou copolímeros multibloco. Os termos "interpolímero" e "copolímero" são usados intercambiavelmente aqui. Em algumas configurações, o copolímero multibloco pode ser representado pela seguinte fórmula:



onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ou mais alto, "A" representa um bloco ou

segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento macio. Preferivelmente, As e Bs são ligados de um modo substancialmente linear, em oposição a um modo substancialmente ramificado ou substancialmente em formato de estrela. Em outras configurações, blocos A e blocos B são randomicamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em blocos usualmente não têm uma estrutura como segue.

AAA—AA-BBB—BB

[0042] Em ainda outras configurações, os copolímeros em blocos não têm usualmente um terceiro tipo de bloco, o qual compreende diferente(s) comonômero(s). Em ainda outras configurações, cada um de o bloco A e bloco B tem monômeros ou comonômeros substancialmente randomicamente distribuídos dentro do bloco. Em outras palavras, nem o bloco A nem o bloco B compreende dois ou mais subsegmentos (ou sub-blocos) de composição distinta, tal como um segmento de ponta, que tem uma composição substancialmente diferente da do resto do bloco.

[0043] Os polímeros multibloco tipicamente compreendem várias quantidades de segmentos "duros" e "macios". Segmentos "duros" se referem a blocos de unidades polimerizadas nos quais etileno está presente em uma quantidade maior que cerca de 95 por cento em peso, e preferivelmente maior que cerca de 98 por cento em peso baseado no peso do polímero. Em outras palavras, o teor de comonômero (teor de monômeros outros que etileno) nos segmentos duros é menor que cerca de 5 por cento em peso, e preferivelmente menor que cerca de 2 por cento em peso baseado no peso do polímero. Em algumas configurações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo

o etileno. "Segmentos macios", por outro lado, se referem a blocos de unidades polimerizadas nas quais o teor de comonômero (teor de monômeros outros que etileno) é maior que cerca de 5 por cento em peso, preferivelmente maior que cerca de 8 por cento em peso, maior que cerca de 10 por cento em peso, ou maior que cerca de 15 por cento em peso baseado no peso do polímero. Em algumas configurações, o teor de comonômero nos segmentos macios pode ser maior que cerca de 20 por cento em peso, maior que cerca de 25 por cento em peso, maior que cerca de 30 por cento em peso, maior que cerca de 35 por cento em peso, maior que cerca de 40 por cento em peso, maior que cerca de 45 por cento em peso, maior que cerca de 50 por cento em peso, ou maior que cerca de 60 por cento em peso.

[0044] Os segmentos macios podem freqüentemente estar presentes em um interpolímero em blocos de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do interpolímero em blocos, 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 do peso total do interpolímero em blocos. Reciprocamente, os segmentos duros podem estar presentes em faixas similares. A porcentagem em

peso de segmentos macios e a porcentagem em peso de segmentos duros pode ser calculada baseado em dados obtidos de DSC ou RMN. Tais métodos e cálculos são divulgados em um pedido de patente U.S. depositado concorrentemente Série nº.

_____ (inserir quando conhecido), Documento do Procurador nº. 385063-999558, intitulado "Ethylene/α-olefin Block Interpolymers" [Interpolímeros de etileno/α-olefina], depositado em 15 de março de 2006, nos nomes de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, e outros e cedido à Dow Global Technologies, Inc., a divulgação do qual é incorporada por referência aqui em sua totalidade.

[0045] O termo "cristalino" se empregado, refere-se a um polímero que possui uma transição ou ponto de fusão cristalino de primeira ordem (T_m) como determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou técnica equivalente. O termo pode ser usado intercambiavelmente com o termo "semicristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero carente de um ponto de fusão cristalino como determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou técnica equivalente.

[0046] O termo "copolímero multibloco" ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero contendo duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintas (referidas como "blocos") preferivelmente unidas de uma maneira linear, isto é, um polímero tendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas extremidade com extremidade com relação à funcionalidade etilénica polimerizada, ao invés de em modo pendente ou enxertado. Em uma configuração preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporado neles, na densidade, na quantidade de

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

[0047] Na descrição seguinte, todos os números divulgados aqui são valores aproximados, independente de se a palavra "cerca de" ou "aproximadamente" é usada em conexão com os mesmos. Eles podem variar em 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou, algumas vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que uma faixa numérica com um limite inferior, R^L e um limite superior, R^U , é divulgada, qualquer número caindo dentro da faixa está especificamente divulgado. Em particular, os seguintes números dentro da faixa são especificamente divulgados: $R = R^L + k*(R^U - R^L)$, onde k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de

1 por cento, isto é, 1 é 1 por cento, 2 por cento, 3 por cento, 4 por cento, 5 por cento,..., 50 por cento, 51 por cento, 52 por cento,..., 95 por cento, 96 por cento, 97 por cento, 98 por cento, 99 por cento, ou 100 por cento. Além disso, qualquer faixa numérica definida por dois números R como definido no acima também é especificamente divulgada.

[0048] As configurações da invenção provêem misturas poliméricas compreendendo pelo menos uma poliolefina e pelo menos um novo interpolímero de etileno/α-olefina. As misturas poliméricas possuem propriedades físicas e mecânicas únicas que são adequadas para produzir perfis ou gaxetas para uma variedade de aplicações. As misturas têm um bom equilíbrio entre resistência à tração, resistência de fundido, e deformação por compressão. Em adição, os perfis e gaxetas devem ter uma temperatura superior de uso ou serviço de pelo menos 40°C, pelo menos 50°C, pelo menos 60°C, pelo menos 80°C, ou pelo menos 90°C. Os perfis e gaxetas devem ter uma deformação por compressão a 70°C menor que 80%, menor que 70%, ou menor que 60%.

Interpolímeros de Etileno/α-Olefina

[0049] Os interpolímeros de etileno/α-olefina utilizados nas concretizações da invenção (também designado "interpolímero inventivo" ou "polímero inventivo") 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 polimerizadas diferindo quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), preferivelmente um copolímero em multibloco. Os interpolímeros de etileno/α-olefina são caracterizados por um ou mais dos aspectos

descritos abaixo.

[0050] Num aspecto, os interpolímeros de etileno/α-olefina utilizados nas concretizações da invenção possuem um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à seguinte relação:

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

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

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

[0051] Tal relação ponto de fusão/densidade é ilustrada na Figura 1. Ao contrário dos copolímeros aleatórios tradicionais de etileno/α-olefina cujos pontos de fusão diminuem com densidades decrescentes, os interpolímeros da invenção (representados por losangos) exibem pontos de fusão substancialmente independentes da densidade, especialmente quando a densidade está entre cerca de 0,87 g/cc a cerca de 0,95 g/cc. Por exemplo, o ponto de fusão de tais polímeros estão na faixa de cerca de 110°C a cerca de 130°C, quando a densidade varia de 0,875g/cc a cerca de 0,945 g/cc. Em algumas concretizações, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 115°C a cerca de 125°C, quando a densidade varia de 0,875 g/cc a cerca de 0,945 g/cc.

[0052] 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") e um calor de fusão em J/g, ΔT e ΔH

satisfazem as seguintes relações:

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

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

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

para 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 $\Delta T = -0,1299 (\Delta H) + 62,81$.

[0053] 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 da do interpolímero em bloco e/ou do interpolímero comparável possui o teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso da do interpolímero em bloco.

[0054] 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 a 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 é substancialmente isento de uma fase reticulada:

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

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

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

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

[0055] A Figura 3 mostra o efeito da densidade sobre a recuperação elástica para películas não orientadas feitas com certos interpolímeros inventivos e copolímeros aleatórios tradicionais. Para a mesma densidade, os interpolímeros inventivos possuem recuperações elásticas substancialmente mais altas.

[0056] Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/α-olefina possuem uma resistência à tração acima de 10 MPa, preferivelmente uma resistência à tração ≥ 11 MPa,

mais preferivelmente uma resistência à tração \geq 13 MPa e/ou um alongamento na ruptura de pelo menos 600 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 700 por cento, altamente preferivelmente de pelo menos 800 por cento, e o mais altamente preferivelmente de pelo menos 900 por cento a uma taxa de separação de cruzeta de 11 cm/minuto.

[0057] 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 50, preferivelmente de 1 a 20, mais preferivelmente de 1 a 10; e/ou (2) a 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.

[0058] 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, e pode chegar até cerca de 0 por cento.

[0059] Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/α-olefina possuem um calor de fusão inferior a 85 J/g e/ou uma resistência de blocagem de pelotas igual ou inferior a 100 libras/pé quadrado (4800 Pa), preferivelmente igual ou inferior a 50 libras/pé quadrado (2400 Pa), especialmente igual ou inferior a 5 libras/pé quadrado (240 Pa) e tão baixa quanto 0 libras/pé quadrado (0 Pa).

[0060] Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/α-olefina compreendem, na forma polimerizada, pelo menos 50 moles por cento de etileno e uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento ou inferior a 60 por cento, o mais preferivelmente inferior a 40 a 50 por cento e até próximo de zero por cento.

[0061] Em algumas concretizações, os copolímeros em multibloco possuem um PDI que se ajusta a uma distribuição Schultz-Flory em vez de uma distribuição Poisson. Os copolímeros são ainda caracterizados por ter tanto uma distribuição polidispersa de bloco como uma distribuição polidispersa de tamanhos de bloco e possuindo uma distribuição mais provável de extensões de bloco. Copolímeros em multibloco preferidos são os que contém 4 ou mais blocos ou segmentos, incluindo os blocos terminais. Mais preferivelmente, os copolímeros incluem pelo menos 5, 10 ou 20 blocos ou segmentos incluindo os blocos terminais.

[0062] O teor de comonômero pode ser medido utilizando-se qualquer técnica apropriada, com técnicas baseadas em espectroscopia por ressonância magnética nuclear ("NMR") sendo preferidas. Além disso, para polímeros ou misturas de polímeros que possuem curvas TREF relativamente amplas, o polímero desejavelmente é primeiramente fracionado utilizando-se TREF em frações, cada qual tendo uma faixa de temperatura eluída de 10°C ou menos. Ou seja, cada fração eluída possui uma janela de temperatura de coleta de 10°C ou menos. Ao utilizar essa técnica, ditos interpolímeros em bloco possuem pelo menos uma tal fração tendo um teor de comonômero molar mais alto do que a fração correspondente do

interpómero comparável.

[0063] Em outro aspecto, o polímero inventivo é um interpómero 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 (interpómero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpómero em bloco tendo um pico (porém não apenas uma fração molecular) que elui entre 40°C e 130°C (porém sem coleta e/ou isolamento de frações individuais), caracterizado pelo fato de dito pico possuir um teor de comonômero avaliado por espectroscopia infravermelha quando expandido utilizando-se um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), possuir um teor de comonômero molar médio maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o do pico de interpómero 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 interpómero de etileno aleatório comparável possui o mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento do interpómero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpómero comparável está também na faixa de 10 por cento do interpómero em bloco e/ou o interpómero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso do interpómero em bloco. O cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) é

baseado na relação de área de resposta de metila para metileno $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ do detector infravermelho ATREF, sendo que o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, sendo então determinada a área FWHM. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo-se a altura de pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF. Uma curva de calibração para o teor de comonômero é feita utilizando-se copolímeros de etileno/α-olefina aleatórios, plotando-se o teor de comonômero de NMR versus relação de área FWHM do pico TREF. Para esse método infravermelho, a curva de calibração é gerada para o mesmo tipo de comonômero de interesse. O teor de comonômero de pico TREF do polímero inventivo pode ser determinado fazendo-se referência a essa curva de calibração utilizando sua relação de área FWHM de metila:metileno $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ do pico TREF.

[0064] O teor de comonômero pode ser medido utilizando-se qualquer técnica apropriada, com técnicas baseadas em espectroscopia por ressonância magnética nuclear (NMR) sendo preferidas. Ao usar essa técnica, ditos interpolímeros em bloco possuem teor de comonômero molar mais alto do que um interpolímero correspondente comparável.

[0065] Preferivelmente, para interpolímeros de etileno e 1-octeno, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 140°C maior ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 20,7$, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,2013)T+21,07$, onde T é o

valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

[0066] A Figura 4 descreve graficamente uma concretização dos interpolímeros em bloco de etileno e 1-octeno onde um gráfico do teor de comonômero versus temperatura de eluição TREF para diversos interpolímeros de etileno/1-octeno comparáveis (copolímeros aleatórios) são ajustados a uma linha representando $(-0,2013)T + 20,07$ (linha cheia). A linha para a equação $(-0,2013)T + 21,07$ é representada por uma linha pontilhada. Também são representados os teores de comonômero para frações de diversos interpolímeros de etileno/1-octeno em bloco da invenção (copolímeros em multibloco). Todos as frações de interpolímero em bloco possuem teor de 1-octeno significativamente mais alto do que qualquer linha em temperaturas de eluição equivalentes. Esse resultado é característico do interpolímero da invenção e acredita-se que se deve à presença de blocos diferenciados nas cadeias poliméricas, de natureza tanto cristalina como amorfa.

[0067] A Figura 5 mostra graficamente a curva TREF e os teores de comonômero de frações de polímero para o Exemplo 5 e o Comparativo F a ser discutido abaixo. O pico eluindo de 40 para 130°C, preferivelmente de 60°C a 95°C para ambos os polímeros é fracionado em três partes, cada parte eluindo numa faixa de temperatura inferior a 10°C. Os dados reais para o Exemplo 5 são representados por triângulos. O habilitado na técnica pode apreciar que uma curva de calibração apropriada pode ser construída para interpolímeros contendo comonômeros diferentes e uma linha usada como comparação ajustada aos valores TREF obtidos de

interpolímeros comparativos dos mesmos monômeros, preferivelmente copolímeros aleatórios preparados utilizando metaloceno ou outra composição catalisadora homogênea. Os interpolímeros da invenção são caracterizados por um teor de comonômero molar maior que o valor determinado a partir da curva de calibração à mesma temperatura de eluição TREF, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior.

[0068] Além dos aspectos e propriedades acima citados, os polímeros da invenção podem ser caracterizados por uma ou mais características adicionais. Num aspecto, o polímero da invenção é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada utilizando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de dita fração ter um teor de comonômero molar mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento mais alto, mais preferivelmente pelo menos 10, 15, 20 ou 25 por cento mais alto, do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s), preferivelmente é o(s) mesmo(s) comonômero(s), e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento da do

interpómero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpómero comparável está também na faixa de 10 por cento da do interpómero em bloco e/ou o interpómero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso da do interpómero em bloco.

[0069] Preferivelmente, os interpómeros acima são interpómeros de etileno e pelo menos uma α -olefina, especialmente os interpómeros tendo uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm³, e mais especialmente para polímeros tendo mais de cerca de 1 mole por cento de comonômero, o interpómero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade $(-0,1356) T + 13,89$, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,1356) T + 14,93$, e o mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,2013) T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

[0070] Preferivelmente, para os interpómeros acima de etileno e de pelo menos uma alfa-olefina especialmente aqueles interpómeros que possuem uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm³, e mais especialmente para os polímeros que possuem mais que 1 mole por cento de comonômero, o interpómero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade $(-0,2013) T + 20,07$, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,2013) T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

[0071] Em outro aspecto ainda, o polímero inventivo é um interpómero 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 (interpómero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpómero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração com um teor de comonômero de pelo menos cerca de 6 moles por cento possui um ponto de fusão maior que cerca de 100°C. Para as frações que possuem um teor de comonômero de cerca de 3 moles por cento a cerca de 6 moles por cento, toda fração tem um ponto de fusão DSC de cerca de 110°C ou maior. Mais preferivelmente, ditas frações de polímero, tendo pelo menos 1 mol por cento de comonômero, possui um ponto de fusão DSC que corresponde à equação:

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

[0072] Em outro aspecto ainda, o polímero inventivo é um interpómero olefínico preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpómero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpómero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando-se incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração que tenha uma temperatura de eluição ATREF maior ou igual a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão

(calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

[0073] Calor de fusão (J/g) \leq (3,1718) (temperatura de eluição ATREF em Celsius) - 136,58.

[0074] Os interpolímeros em bloco da invenção possuem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionados utilizando-se incrementos TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração que tenha uma temperatura de eluição ATREF entre 40°C e menos que cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

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

[0075] A composição de comonômero do pico ATREF pode ser medida utilizando-se um detector infravermelho da Polymer Char, Valência, Espanha (<http://www.polymerchar.com/>).

[0076] O "modo de composição" do detector é equipado com um sensor de medição (CH_2) e sensor de composição (CH_3) 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 (CH_2) no polímero (que diretamente refere-se à concentração de polímero em solução) enquanto o sensor de composição detecta os grupos metila (CH_3) do polímero. A relação matemática do sinal de composição (CH_3) dividido pelo sinal de medição (CH_2) é sensível ao teor de comonômero do polímero medido em solução e sua resposta é calibrada com padrões de copolímero de etileno alfa-olefina conhecidos.

[0077] O detector quando utilizado com instrumento ATREF provê tanto um resposta ao sinal de concentração (CH_2) como

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).

[0078] 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, e então a área FWHM é determinada. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a área sob a curva entre T1 e T2, onde T1 e T2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF.

[0079] 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.

[0080] Em outras concretizações, o interpolímero de etileno/α-olefina inventivo é caracterizado por um índice médio de bloco, ABI, maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. O índice médio de bloco, ABI, é a média em peso do índice de bloco ("BI") para cada uma das frações obtidas em TREF preparatório de 20°C a 110°C, com um incremento de 5°C:

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

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

[0081] Para cada fração de polímero, BI é definido por uma das seguintes equações (ambas dando o mesmo valor BI):

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

onde T_x é a temperatura de eluição TREF 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 TREF e a fração

molar de etileno para "segmentos duros" puros (que referem-se aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação de primeira ordem, os valores de T_A e P_A são ajustados àqueles para homopolímero de polietileno de alta densidade, se os valores reais para os "segmentos duros" não estiverem disponíveis. Para os cálculos aqui efetuados, T_A é de 372°K, P_A é 1.

[0082] T_{AB} é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de P_{AB} . T_{AB} pode ser calculado com base na seguinte equação:

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

onde α e β são duas constantes que podem ser determinadas através de calibração utilizando diversos copolímeros de etileno aleatórios conhecidos. 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 própria com a composição polimérica de interesse e também numa faixa de peso molecular similar como frações. Há um leve efeito de peso molecular. Se a curva de calibração for obtida de faixas de peso molecular similares, tal efeito seria essencialmente desprezível. Em algumas concretizações, os copolímeros de etileno aleatórios satisfazem a seguinte relação:

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

T_{x0} é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de P_x . T_{x0} pode ser calculado de $\ln P_x = \alpha/T_{x0} + \beta$. Ao contrário, P_{x0} é a fração molar de etileno para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma temperatura ATREF de T_x , que

pode ser calculada de $\ln P_{x0} = \alpha/T_x + \beta$.

[0083] Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração TREF preparatória, o índice médio de bloco em peso, ABI, para o polímero total pode ser calculado. Em algumas concretizações, o ABI é maior que zero, porém menos que cerca de 0,3 ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em outras concretizações, o ABI é maior que cerca de 0,3 e até cerca de 1,0. Preferivelmente, o ABI deve estar na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,7, de cerca de 0,5 a cerca de 0,7, ou de cerca de 0,6 a cerca de 0,9. Em algumas concretizações, o ABI está na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 0,9, de cerca de 0,3 a cerca de 0,8, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,7, de cerca de 0,3 a cerca de 0,6, de cerca de 0,3 a cerca de 0,5, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,4. Em outras concretizações, o ABI está na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,1, de cerca de 0,5 a cerca de 1,0 ou de cerca de 0,6 a cerca de 1,0, de cerca de 0,7 a cerca de 1,0, de cerca de 0,8 a cerca de 1,0, ou de cerca de 0,9 a cerca de 1,0.

[0084] 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 de até cerca de 1,0. Em outras concretizações, a fração de polímero

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

[0085] Para copolímeros de etileno e α -olefina, os polímeros inventivos preferivelmente possuem (1) um PDI de pelo menos 1,3, mais preferivelmente de pelo menos 1,5, pelo menos 1,7, ou pelo menos 2,0, e o mais preferivelmente de pelo menos 2,6, até um valor máximo de 5,0, mais preferivelmente até um valor máximo de 3,5, e especialmente até um máximo de 2,7; (2) um calor de fusão de 80 J/g ou menos; (3) um teor de etileno de pelo menos 50 por cento em peso; (4) uma temperatura de transição vítrea, T_g , inferior a -25°C , mais preferivelmente inferior a -30°C , e/ou (5) uma e apenas uma T_m .

[0086] Além disso, os polímeros da invenção podem ter, isoladamente ou em combinação com quaisquer outras propriedades aqui descritas, um módulo de armazenamento, G' , de forma tal que o $\log (G')$ é maior ou igual a 400 kPa, preferivelmente maior ou igual a 1,0 MPa, a uma temperatura

de 100°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 (ilustrado na Figura 6) que é característico de copolímeros em bloco, e anteriormente conhecidos para um copolímero olefínico, especialmente um copolímero de etileno e uma ou mais α -olefinas C₃₋₈ alifáticas. (Pelo termo "relativamente plano" neste contexto entende-se que o log G' (em Pascais) é reduzido para menos de uma ordem de magnitude entre 50 e 100°C, preferivelmente entre 0 e 100°C).

[0087] Os interpolímeros da invenção podem ser ainda caracterizados por uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 90°C, bem como um módulo de flexão de 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa). Alternativamente, os interpolímeros da invenção podem ter uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 104°C, bem como um módulo de flexão de pelo menos 3 kpsi (20 MPa). Podem ser caracterizados como tendo uma resistência à abrasão (ou perda de volume) inferior a 90 mm⁻³. A Figura 7 mostra o TMA (1mm) versus módulo de flexão para os polímeros da invenção, em comparação com outros polímeros conhecidos. Os polímeros da invenção possuem balanço de flexibilidade-resistência térmica significativamente melhor do que os outros polímeros.

[0088] Adicionalmente, os interpolímeros de etileno/ α -olefina podem ter um índice de fusão, I₂, 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.

[0089] Os polímeros podem ter pesos moleculares, M_w , de 1.000g/mole a 5.000.000 g/mole, preferivelmente de 1000g/mole a 1.000.000, mais preferivelmente de 10.000 g/mole a 500.000 g/mole, e especialmente de 10.000 g/mole a 300.000 g/mole. A densidade dos polímeros da invenção pode ser de 0,80 a 0,99 g/cm³ e preferivelmente para polímeros contendo etileno de 0,85g/cm³ a 0,97 g/cm³. Em certas concretizações, a densidade dos polímeros de etileno/ α -olefina varia de 0,860 a 0,925 g/cm³ ou 0,867 a 0,910 g/cm³.

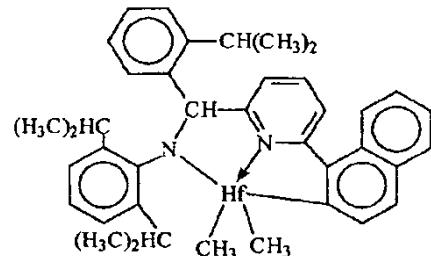
[0090] O processo para fabricar os polímeros foi descrito nos pedidos de patente: Pedido provisório americano No. 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; Pedido provisório americano No. 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/662.939, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/5662938, depositado em 17 de março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008916, depositado em 17 de março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008915, depositado em 17 de março de 2005; e Pedido PCT No. PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005, todas aqui incorporados por referência em sua totalidade. Por exemplo, um tal método compreende contatar etileno e opcionalmente um ou mais monômeros polimerizáveis por adição que não etileno sob condições de polimerização por adição com uma composição catalisador compreendendo:

a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

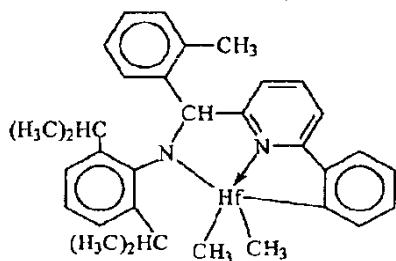
- (a) um primeiro catalisador de polimerização de olefina tendo um alto índice de incorporação de comonômero,
- (b) um segundo catalisador de polimerização de olefina tendo um índice de incorporação de comonômero inferior a 90 por cento, preferivelmente inferior a 50 por cento, o mais preferivelmente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

[0091] Catalisadores representativos e agente de translado de cadeia são os seguintes:

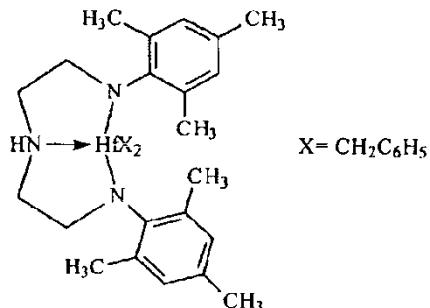
[0092] Catalisador (A1) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



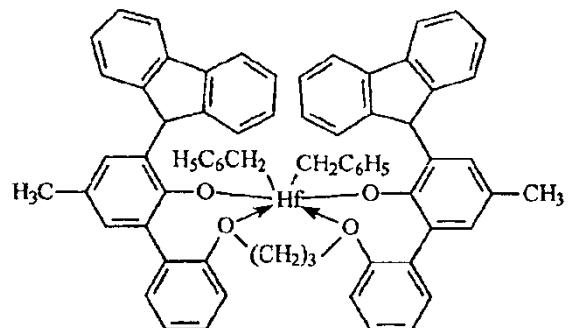
[0093] Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-metilfenil)(1,2-fenileno(6-piridin-2-diil)metano]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



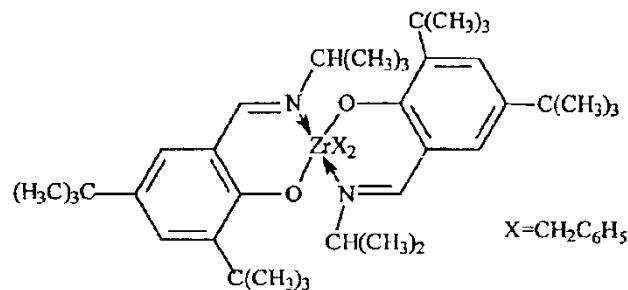
[0094] Catalisador (A3) é dibenzil bis[N,N'--(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilenodiamino]háfnio.



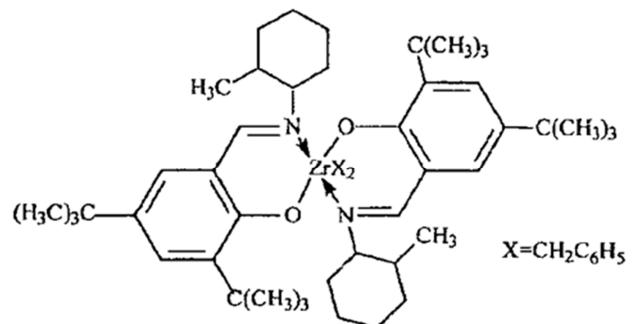
[0095] Catalisador (A4) é dibenzil bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zircônio (IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.



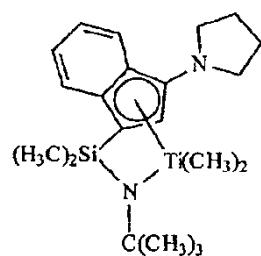
[0096] Catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno) (1-(N-(1-metiletil)imino)metil) (2-oxoil)zircônio



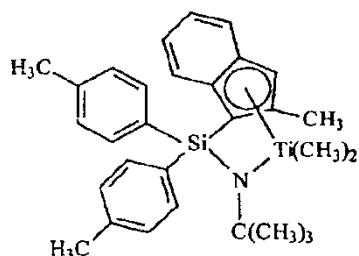
[0097] Catalisador (B2) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno) (1-(N-(2-metilciclohexil)-imino)metil) (2-oxoil)zircônio



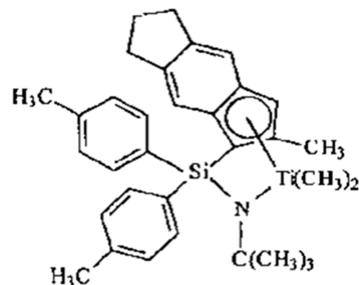
[0098] Catalisador (C1) é dimetil (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a, η-inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de USP 6.268.444;



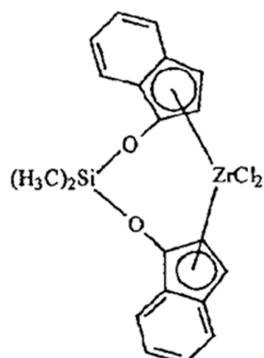
[0099] Catalisador (C2) é dimetil (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a, η-inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286;



[00100] Catalisador (C3) é dimetil (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a, η-s-indacen-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286;



[00101] Catalisador (D1) é dicloreto de bis(dimetildisiloxano)(indeno-1-il)zircônio da Sigma-Aldrich:



Agentes de Translado

[00102] Os agentes de translado empregados incluem dietilzinc, di(i-butil)zinc, di(n-hexil)zinc, 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 o-butilalumínio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido de n-octilalumínio, di(etil(1-naftil)amida) de n-octilalumínio, 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 etilzinc, e (t-butóxido) de etilzinc.

[00103] 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 translado do agente de translado 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.

[00104] Os interpolímeros da invenção podem ser diferenciados dos copolímeros aleatórios convencionais, de misturas físicas de polímeros, e de copolímeros em bloco preparados através de adição seqüencial de monômero, catalisadores fluxionários, técnicas de polimerização viva aniônica ou catiônica. Em especial, se comparado com um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e teor de monômero com cristalinidade ou módulo equivalente, os interpolímeros da invenção possuem resistência térmica melhor (mais alta) quando medida através de ponto de fusão, temperatura de penetração TMA mais alta, resistência à tração a alta temperatura mais alta, e/ou módulo de armazenamento de torsão a alta temperatura mais alto, conforme determinado por análise mecânica dinâmica. Se comparado com um copolímero aleatório contendo os mesmos monômeros e teor de monômero, os

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

[00105] Os interpolímeros da invenção também exibem uma relação inédita de cristalização e distribuição de ramificação. Ou seja, os interpolímeros da invenção possuem uma diferença relativamente grande entre a temperatura de pico mais alta medida utilizando CRYSTAF e DSC como função de calor de fusão, especialmente se comparados com os copolímeros aleatórios contendo os mesmos monômeros e nível de monômero ou misturas físicas de polímeros, tal como uma mistura de um polímero de alta densidade e de um copolímero de densidade mais baixa, a uma densidade total equivalente. Acredita-se que essa característica inédita dos interpolímeros da invenção deve-se à distribuição inédita do comonômero em blocos na cadeia polimérica principal. Em especial, os interpolímeros da invenção podem compreender blocos alternados de teor de comonômero diferente (incluindo blocos de homopolímero). Os interpolímeros da invenção também compreendem uma distribuição em número e/ou tamanho de bloco de blocos de polímero de densidade e teor de comonômero diferentes, que é um tipo de distribuição Schultz-Flory. Além disso, os interpolímeros da invenção também possuem um perfil inédito de ponto de fusão de pico e de temperatura de

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

[00106] Além disso, os interpolímeros da invenção podem ser preparados utilizando técnicas para influenciar o grau ou nível de formação de blocos. Ou seja, a quantidade de comonômero e a extensão de cada bloco ou segmento de polímero pode ser alterada controlando-se a relação e o tipo de catalisadores e do agente de translado, bem como a temperatura de polimerização, e outras variáveis de polimerização. Um benefício surpreendente deste fenômeno é a descoberta de que, à medida que o grau de formação de blocos é aumentada, as propriedades ópticas, resistência à ruptura e as propriedades de recuperação a alta temperatura são melhoradas. Em especial, a opacidade diminui, ao passo que as propriedades de transparência, resistência à ruptura e de recuperação a alta temperatura aumentam à medida que aumenta o número médio de blocos no polímero. Selecionando-se os agentes de translado e as combinações de catalisador com capacidade de transferência de cadeia desejada (altas taxas de translado com baixos níveis de terminação de cadeia) outras formas de terminação de polímero são eficientemente suprimidas. Conseqüentemente, observa-se pouca ou nenhuma eliminação de β -hidreto na polimerização de misturas de comonômero de etileno/ α -olefina de acordo com concretizações da invenção e os blocos cristalinos resultantes são altamente

ou substancialmente completamente lineares, possuindo pouca ou nenhuma ramificação de cadeia longa.

[00107] 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 amorfó reduz o efeito de diluição intermolecular em regiões cristalinas. Esse resultado pode ser obtido selecionando-se agentes de translado de cadeia e catalisadores que possuem uma resposta apropriada a hidrogênio ou outros agentes terminador de cadeia. Especificamente, se o catalisador que produz polímero altamente cristalino for mais suscetível à terminação de cadeia (tal como mediante o uso de hidrogênio) do que o catalisador responsável em produzir o segmento polimérico menos cristalino (tal como através de maior incorporação de comonômero, regio-erro, ou formação de polímero atáctico), então os segmentos polimérico altamente cristalino 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 do catalisador fica novamente disponível para reiniciar a formação de polímero. O polímero inicialmente formado é, portanto, outro segmento polimérico altamente cristalino. Conseqüentemente, ambas as extremidades do copolímero em multibloco resultante são preferivelmente altamente cristalinas.

[00108] Os interpolímeros de etileno/α-olefina utilizados nas concretizações da invenção são preferivelmente interpolímeros de etileno com pelo menos uma α-olefina C₃-C₂₀.

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 alquenilbenzeno. Comonômeros insaturados apropriados úteis para polimerização com etileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não-conjugados, polienos, alquenilbenzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas C_3-C_{20} tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e similares. 1-buteno e 1-octeno são especialmente preferidos. Outros monômeros incluem estireno, ou estirenos substituídos com alquila, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (ex: ciclopenteno, ciclohexeno, e cicloocteno).

[00109] Embora os interpolímeros de etileno/ α -olefina sejam polímeros preferidos, outros polímeros de etileno/ α -olefina podem também ser usados. Olefinas são usadas na presente invenção referem-se a uma família de compostos baseados em hidrocarboneto insaturado com pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. Dependendo da seleção de catalisadores, qualquer olefina pode ser usada em concretizações da invenção. Preferivelmente, olefinas apropriadas são os compostos alifáticos e aromáticos C_3-C_{20} contendo insaturação vinílica, bem como os compostos cílicos, tal como o ciclobuteno, ciclopenteno, diciclopentadieno e norborneno, inclusive, porém não limitado a, norborneno substituído na posição 5 e 6 com grupos hidrocarbila ou ciclohidrocarbila C_1-C_{20} . São também incluídas as misturas de tais olefinas, bem como as misturas de tais olefinas com compostos de diolefina C_4-C_{40} .

[00110] Exemplos de monômeros olefínicos incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etilideno, norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, diciclopentadieno, cicloocteno, dienos C₄-C₂₀, inclusive, porém não limitado a 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras α -olefinas C₄-C₂₀ 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 tornar-se alto demais.

[00111] Os processos de polimerização aqui descritos são bastante adequados para a produção de polímeros olefínicos compreendendo monômeros de monovinilideno aromáticos incluindo estireno, α -metil estireno, β -metil estireno, β -butilestireno, e similares. Em especial, os interpolímeros compreendendo etileno e estireno podem ser preparados seguindo-se os ensinamentos da presente invenção. Opcionalmente, os copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma alfa-olefina C₃-C₂₀, opcionalmente compreendendo um dieno C₄-C₂₀, com propriedades melhoradas podem ser

preparados.

[00112] 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-cyclododecadieno e dienos de anel múltiplo, alicíclicos fundidos e de anel ligado em ponte, tais como o tetrahidroindeno, tetrahidroindeno de metila, diciclopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquenila, alquilideno, cicloalquenila e cicloalquilideno norbornenos, tais como o 5-metileno-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos dienos tipicamente utilizados para preparar EPDMs, os dienos particularmente preferidos são 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB) e diciclopentadieno (DCPD). Os dienos especialmente preferidos são o 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD).

[00113] Uma classe de polímeros desejáveis que pode ser preparada de acordo com as concretizações da invenção são os interpolímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina C₃-C₂₀,

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

[00114] Devido ao fato de os polímeros contendo dieno compreenderem segmentos ou blocos alternados 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 mais eficientemente utilizados e, posteriormente, a densidade de reticulação do polímero pode ser melhor controlada. Tais elastômeros reticuláveis e os produtos curados possuem

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

[00115] Em algumas concretizações, os interpolímeros da invenção feitos com dois catalisadores que incorporam quantidades de comonômero diferentes possuem uma relação de peso de blocos formados de 95:5 a 5:95. Os polímeros elastoméricos possuem desejavelmente um teor de etileno de 20 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de α -olefina de 10 a 80 por cento, com base no peso total do polímero. Ainda preferivelmente, os polímeros elastoméricos em multibloco possuem um teor de etileno de 60 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de α -olefina de 10 a 40 por cento, com base no peso total do polímero. Polímeros preferidos são polímeros de alto peso molecular, com um peso molecular médio ponderal (Mw) de 10.000 a cerca de 2.500.000, preferivelmente de 20.000 a 500.000, mais preferivelmente de 20.000 a 350.000 e uma polidispersidade inferior a 3,5, mais preferivelmente inferior a 3,0, e uma viscosidade Mooney (ML (1+4) 125°C) de 1 a 250. Mais preferivelmente, tais polímeros possuem um teor de etileno de 65 a 75 por cento, um teor de dieno de 0 a 6 por cento, e um teor de α -olefina de 20 a 35 por cento.

[00116] 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 dos mesmos e ésteres dos mesmos. Tais grupos funcionais podem ser enxertados a um

interpolímero de etileno/α-olefina, ou pode ser copolimerizado com etileno e um comonômero adicional opcional para formar um interpolímero de etileno, o comonômero funcional e opcionalmente outro(s) comonômero(s). Meios para enxertar grupos funcionais no polietileno são descritos, por exemplo, nas patentes americanas Nos. 4.762.890, 4.927.888 e 4.950.541, cujas descrições foram aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Um grupo funcional particularmente útil é o anidrido málico.

[00117] A quantidade do grupo funcional presente no interpolímero funcional pode variar. O grupo funcional pode estar tipicamente presente num interpolímero funcionalizado do tipo copolímero numa quantidade de cerca de pelo menos cerca de 1,0, preferivelmente de cerca de pelo menos 5 por cento em peso, e mais preferivelmente de cerca de pelo menos 7 por cento em peso. O grupo funcional estará tipicamente presente num interpolímero funcionalizado do tipo copolímero numa quantidade inferior a cerca de 40 por cento em peso, preferivelmente inferior a cerca de 30 por cento em peso, e mais preferivelmente inferior a cerca de 25 por cento em peso.

[00118] A quantidade do interpolímero de etileno/α-olefina nas composições de mistura polimérica divulgadas aqui pode ser de cerca de 5 a cerca de 99,5 por cento em peso, de cerca de 9% a cerca de 99,5%, de cerca de 10 a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 20 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 30 a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 10 a cerca de 50 por cento em peso, de cerca de 50 a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 60 a cerca de 90 por cento em peso, ou de cerca de 70 a cerca de 90 por cento

em peso do peso total da mistura polimérica.

Poliolefinas

[00119] Como discutido acima, as misturas poliméricas compreendem pelo menos uma poliolefina a qual pode melhorar ou modificar as propriedades do interpolímero de etileno/α-olefina. Preferivelmente, a poliolefina deve ter uma MS de pelo menos cerca de 6 cN. Em algumas configurações, a MS da poliolefina é pelo menos cerca de 7 cN, pelo menos cerca de 8 cN, pelo menos 9 cN, pelo menos 10 cN, pelo menos 13 cN, pelo menos 15 cN, pelo menos 17 cN, ou pelo menos 20 cN. Geralmente, a MS da poliolefina é menor que cerca de 200 cN, preferivelmente menor que cerca de 150 cN, menor que cerca de 100 cN, ou menor que cerca de 50 cN. Tipicamente, a deformação por compressão a 70°C de tais poliolefinas é maior que cerca de 50 por cento. Em algumas configurações, a deformação por compressão a 70°C é maior que cerca de 60 por cento, maior que cerca de 70 por cento, maior que cerca de 80 por cento, ou maior que cerca de 90 por cento.

[00120] Poliolefinas adequadas são polímeros derivados de uma ou mais olefinas. Uma olefina (isto é, alqueno) é um hidrocarboneto que contém pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. Alguns exemplos não limitantes de olefinas incluem alquenos lineares ou ramificados, cílicos ou acílicos, tendo de 2 a cerca de 20 átomos de carbono. Em algumas configurações, o alqueno tem entre 2 e cerca de 10 átomos de carbono. Em outras configurações, o alqueno contém pelo menos duas ligações duplas carbono-carbono, tal com butadieno e 1,5-hexadieno. Em configurações adicionais, pelo menos um dos átomos de hidrogênio do alqueno é substituído com um alquila ou arila. Em configurações particulares, o

alqueno é etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, butadieno, 1,5-hexadieno, estireno ou uma combinação dos mesmos.

[00121] Qualquer poliolefina atendendo os vários critérios divulgados aqui pode ser usada para preparar a mistura polimérica divulgada aqui. Exemplos não limitantes de poliolefinas incluem polietilenos (p.ex., polietileno de ultra-baixa, baixa, linear baixa, média, alta e ultra-alta densidade); polipropilenos (p.ex., polipropileno de baixa e alta densidade); polibutilenos (p.ex., polibuteno-1); polipenteno-1; polihexeno-1; poliocteno-1; polideceno-1; poli-3-metilbuteno-1; poli-4-metilpenteno-1; poliisopreno; polibutadieno; poli-1,5-hexadieno; interpolímeros derivados de olefinas, interpolímeros derivados de olefinas e outros polímeros tais como cloreto de polivinila, poliestireno, poliuretano, e similares; e misturas dos mesmos. Em algumas configurações, a poliolefina é um homopolímero tal como polietileno, polipropileno, polibutileno, polipenteno-1, poli-3-metilbuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, poliisopreno, polibutadieno, poli-1,5-hexadieno, polihexeno-1, poliocteno-1 e polideceno-1. Em outras configurações, a poliolefina é polipropileno ou polietileno de alta densidade (PEAD).

[00122] A quantidade da poliolefina na mistura polimérica pode ser de cerca de 5 a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 20 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 30 a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 10 a cerca de 50 por cento em peso, de cerca de 50 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 60 a cerca de 90 por cento em peso, ou de cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso do peso total da mistura

polimérica.

[00123] Uma classe preferida de poliolefinas são polímeros de etileno de MS alta. Quaisquer polímeros de etileno com uma MS de pelo menos 6 cN podem ser usados. Um polímero de etileno é qualquer polímero compreendendo mais que cinqüenta moles por cento de unidades repetidas $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ como derivadas de um monômero ou comonômero de etileno. Polímeros de etileno adequados para uso em configurações da invenção incluem quaisquer polímeros contendo etileno, tanto homopolímeros quanto copolímeros. Exemplos de polímeros de etileno incluem, mas não estão limitados a, homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno, tais como polietileno de baixa densidade (PEBD), interpolímero de etileno/ α -olefina heterogeneamente ramificado (isto é, polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD)), polímeros de etileno substancialmente lineares (SLEP), e polímero de etileno homogeneamente ramificado.

[00124] Em algumas configurações, os polímeros de etileno são polímeros de etileno homogeneamente ramificados ("homogêneos"), tais como interpolímeros de etileno/ α -olefina lineares homogeneamente ramificados como descritos por Elston na patente U.S. nº. 3.645.992 ou polímeros de etileno substancialmente lineares homogeneamente ramificados como descritos por Lai e outros nas patentes U.S. nºs 5.272.236, 5.278.272, 5.665.800 e 5.783.638, as divulgações das quais são incorporadas aqui por referência. Polímeros homogeneamente ramificados são interpolímeros de etileno nos quais o comonômero está randomicamente distribuído dentro de uma dada molécula de interpolímero e substancialmente todas

as moléculas do interpolímero têm a mesma razão de etileno/comonômero, enquanto interpolímeros heterogêneos são aqueles nos quais as moléculas de interpolímero não têm a mesma razão de etileno/comonômero.

[00125] Interpolímeros homogêneos também podem ser caracterizados por seu SCBDI (Índice de Distribuição de Ramificações de Cadeia Curta) ou CDBI (Índice de Ramificações da Distribuição da Composição). O SCBDI ou CBDI é definido como a porcentagem em peso das moléculas de polímero tendo um teor de comonômero dentro de 50 por cento do teor médio de comonômero molar total. O CDBI de um polímero é prontamente calculado a partir de dados obtidos de técnicas conhecidas na arte, tais como, por exemplo, fracionamento por eluição com temperatura crescente (abreviado aqui como "TREF") como descrito, por exemplo, em Wild e outros, *Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed.*, Vol. 20, pág. 441 (19982), na patente U.S. nº. 4.798.081 (Hazlitt e outros), ou patente U.S. nº. 5.089.321 (Chum e outros), todas as divulgações das quais são incorporadas aqui por referência. Interpolímeros de etileno lineares homogeneamente ramificados têm uma distribuição de ramificações curtas homogênea (ou estreita) (isto é, o polímero tem um SCBDI ou CDBI relativamente alto) mas não têm ramificações de cadeia longa. Isto é, o interpolímero de etileno tem uma ausência de ramificações de cadeia longa e uma cadeia principal do polímero linear no sentido convencional do termo "linear". O SCBDI ou CDBI para os interpolímeros e copolímeros homogêneos é preferivelmente maior que cerca de 50 por cento, mais preferivelmente igual a ou maior que cerca de 70 por cento. Os interpolímeros e polímeros homogêneos geralmente têm um grau de ramificação

menor que ou igual a 2 metilas/1000 carbonos em cerca de 15 por cento (em peso) ou menor, preferivelmente menor que cerca de 10 por cento (em peso), e especialmente menor que cerca de 5 por cento (em peso).

[00126] Em algumas configurações, polímeros de etileno substancialmente lineares com ramificações de cadeia longa são usados. O termo "polímero de etileno substancialmente linear" como usado aqui significa que o polímero de etileno em volume é substituído, na média, com cerca de 0,01 ramificações de cadeia longa/1000 carbonos totais a cerca de 3 ramificações de cadeia longa/1000 carbonos totais (sendo que "carbonos totais" inclui carbonos tanto da cadeia principal quanto da ramificação). Alguns polímeros de etileno substancialmente lineares são substituídos com cerca de 0,01 ramificação de cadeia longa/1000 carbonos totais a cerca de 1 ramificação de cadeia longa/1000 carbonos totais, preferivelmente de cerca de 0,05 ramificação de cadeia longa/1000 carbonos totais a cerca de 1 ramificação de cadeia longa/1000 carbonos totais, e mais preferivelmente de cerca de 0,3 ramificação de cadeia longa/1000 carbonos totais a cerca de 1 ramificação de cadeia longa/1000 carbonos totais.

[00127] Ramificação de cadeia longa (LCB) é definida aqui como um comprimento de cadeia de pelo menos 6 carbonos, acima do que o comprimento não pode ser distinguido usando espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C . Alternativamente, LCB pode ser definida como um comprimento de cadeia de pelo menos (1) carbono menos que o número de carbonos no comonômero. Por exemplo, um polímero de etileno/1-octeno pode ter cadeias principais com ramificações de cadeia longa de pelo menos sete (7) carbonos de

comprimento, mas ele também pode ter ramificações de cadeia curta de somente seis (6) carbonos de comprimento. Algumas vezes, uma ramificação de cadeia longa pode ser tão longa quanto a cadeia principal do polímero.

[00128] Ramificação de cadeia longa pode ser distinguida de ramificação de cadeia curta usando espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e até uma extensão limitada, p.ex., para homopolímeros de etileno, ela pode ser quantificada usando o método de Randall, (Ver. *Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2&3), págs. 285-297), a divulgação do qual é incorporada aqui por referência. Entretanto, como uma matéria prática, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C corrente não pode determinar o comprimento de uma ramificação de cadeia longa excedendo cerca de seis (6) átomos de carbono e como tal, esta técnica analítica não pode distinguir entre uma ramificação de sete (7) carbonos e uma ramificação de setenta (70) carbonos. Como notado anteriormente, ramificações de cadeia longa podem ser tão longas quanto uma cadeia principal do polímero.

[00129] Embora a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C convencional não possa determinar o comprimento de uma ramificação de cadeia longa excedendo 6 átomos de carbono, existem outras técnicas conhecidas úteis para quantificar ou determinar a presença de ramificações de cadeia longa em polímeros de etileno, incluindo interpolímeros de etileno/1-octeno. Por exemplo, a patente U.S. nº. 4.500.648, incorporada aqui por referência, ensina que a freqüência de ramificações de cadeia longa (LCB) pode ser representada pela equação $\text{LCB} = b / M_w$ onde b é o número médio ponderado de ramificações de cadeia longa por molécula

e M_w é o peso molecular médio ponderado. As características de médias ponderadas moleculares e de ramificações de cadeia longa são determinadas por cromatografia de permeação em gel e métodos de viscosidade intrínseca, respectivamente.

[00130] Para polímeros de etileno substancialmente lineares, a ramificação de cadeia longa é mais longa que a ramificação de cadeia curta que resulta da incorporação da(s) alfa-olefina(s) na cadeia principal do polímero. O efeito empírico da presença de ramificação de cadeia longa nos polímeros de etileno substancialmente lineares usados na invenção é manifestado com propriedades reológicas reforçadas as quais são quantificadas e expressas aqui em termos de resultados reometria de extrusão de gás (GER) e/ou aumentos de fluxo de fundido, I_{10}/I_2 .

[00131] Os polímeros de etileno substancialmente lineares usados nas configurações da invenção são divulgados nas seguintes patentes U.S. n°s 5.272.236; 5.278.272; 5.783.638; e 6.060.567. A divulgação de todas as patentes precedentes são incorporadas por referência aqui em sua totalidade.

[00132] Catalisadores de polimerização de sítio único de metalloceno (por exemplo, os catalisadores de polimerização de olefina de monociclo-pentadienil metal de transição descritos por Canich na patente U.S. n°. 5.026.798 ou por Canich na patente U.S. n°. 5.055.438) ou catalisadores de geometria restringida (por exemplo, como descritos por Stevens e outros na patente U.S. n°. 5.064.802) podem ser usados para fabricar polímeros de etileno substancialmente lineares de uma maneira consistente com os métodos descritos na patente U.S. n°. 5.272.236 e na patente U.S. n°. 5.278.272. Métodos adicionais de polimerização também são descritos no PCT/US92/08812

(depositado em 15 de outubro, de 1992). Preferivelmente, os polímeros de etileno substancialmente lineares são fabricados usando catalisadores de geometria restringida adequados, especialmente catalisadores de geometria restringida como divulgados no pedido de patente U.S. série nº 545.403, depositado em 3 de julho de 1990; patentes U.S. nºs 5.132.380; 5.064.802; 5.153.157; 5.470.993; 5.453.410; 5.374.696; 5.532.394; 5.494.874; 5.189.192; as divulgações de todas as quais são incorporadas aqui por referência em sua totalidade. Catalisadores tanto de metalloceno quanto de geometria restringida podem ser referidos com catalisadores de sítio único na técnica.

[00133] Os polímeros de etileno substancialmente lineares usados nas configurações da invenção são interpolímeros de etileno com pelo menos uma α -olefina C₃-C₂₀ e/ou diolefina C₄-C₁₈. Os copolímeros de etileno e uma α -olefina de C₃-C₂₀ átomos de carbono são especialmente preferidos. O termo "interpolímero" é usado aqui para indicar um copolímero ou um terpolímero, ou similar, onde pelo menos um outro comonômero é polimerizado com etileno para produzir o interpolímero.

[00134] Comonômeros insaturados adequados úteis para polimerizar com etileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas C₃-C₂₀ tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e similares. Comonômeros preferidos incluem propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, e 1-octeno, e 1-hepteno e 1-octeno são especialmente preferidos e 1-octeno é o mais

especialmente preferido.

[00135] Outros monômeros adequados incluem estireno, estirenos substituídos com halo ou alquila, tetrafluoroetileno, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e cicloalquenos, p.ex., ciclopenteno, ciclohexeno e cicloocteno.

[00136] Os polímeros de etileno substancialmente lineares tipicamente são caracterizados por um único pico de fusão como determinado usando calorimetria diferencial de varredura (DSC). Entretanto, o pico de fusão único pode mostrar, dependendo da sensibilidade do equipamento, um "ressalto" ou uma "corcova" no lado mais baixo do pico de fusão (isto é abaixo do ponto de fusão) que constitui menos que 12 por cento, tipicamente menos que 9 por cento, mais tipicamente menos que 6 por cento, do calor total de fusão do polímero. Este ressalto geralmente ocorre dentro de 34°C, tipicamente dentro de 27°C, e mais tipicamente dentro de 20°C do ponto de fusão do pico de fusão único.

[00137] O pico de fusão único é determinado usando um calorímetro diferencial de varredura padronizado com índio e água deionizada. O método envolve tamanhos de amostra de cerca de 5-7 mg, um "primeiro aquecimento" a cerca de 150°C que é mantido por 4 minutos, um resfriamento a 10°C/min para -30°C que é mantido por 3 minutos, e aquecimento a 10°C/min para 150°C para prover uma curva de fluxo térmico de "segundo aquecimento" vs. temperatura. O calor total de fusão do polímero é calculado a partir da área sob a curva. O calor de fusão atribuível a um indicativo de ressalto ou corcova, se presente, pode ser determinado usando uma balança analítica e cálculos de porcentagem em peso.

[00138] As distribuições de peso molecular de polímeros de etileno são determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) em uma unidade cromatográfica de alta temperatura Waters 150°C equipada com um refratômetro diferencial e três colunas de porosidade misturadas. As colunas são fornecidas por Polymer Laboratories e são comumente enchidas com tamanhos de poros de 10^3 , 10^4 , 10^5 e 10^6 Å. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno, do qual soluções de cerca de 0,3 por cento em peso das amostras são preparadas para injeção. A taxa de fluxo é cerca de 1,0 mililitro/minuto, a temperatura operacional da unidade é cerca de 140°C e o tamanho da injeção é cerca de 100 microlitros.

[00139] A distribuição de peso molecular com relação à cadeia principal do polímero é deduzida usando padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita (de Polymer Laboratories) em conjunção com seus volumes de eluição. Os pesos moleculares de polietileno equivalentes são determinados usando coeficientes Mark-Houwink apropriados para polietileno e poliestireno (como descrito por Williams e Ward no Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, pág. 621, 1968, a divulgação do qual é incorporada aqui por referência) para derivar a seguinte equação:

$$M_{\text{polietileno}} = a * (M_{\text{poliestireno}})^b$$

[00140] Nesta equação, $a = 0,4316$ e $b = 1,0$. O peso molecular médio ponderado, M_w , é calculado da maneira usual de acordo com a seguinte fórmula: $M_j = (\sum w_i (M_i)^j)^{1/j}$; onde w_i é a fração em peso das moléculas com peso molecular M_i eluindo a partir da coluna GPC na fração i e $j = 1$ quando calculando M_w e $j = -1$ quando calculando M_n .

[00141] Para os polímeros de etileno usados nas

configurações da invenção, a M_w/M_n é preferivelmente menor que 3,5, mais preferivelmente menor que 3,0, o mais preferivelmente menor que 2,5, e especialmente na faixa de cerca de 1,5 a cerca de 2,5 e o mais especialmente na faixa de cerca de 1,8 a cerca de 2,3.

[00142] A densidade dos polímeros de etileno adequados para uso nas configurações da invenção é geralmente menor que 0,93 gramas/centímetros cúbicos (g/cm^3), mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,86 g/cm^3 a cerca de 0,92 g/cm^3 , e o mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,88 g/cm^3 a cerca de 0,9 g/cm^3 , como medida de acordo com a ASTM D-792.

[00143] O peso molecular dos polímeros de etileno pode ser convenientemente determinado usando uma medição de índice de fundido de acordo com a ASTM D-1238, Condição 190°C/2,16 kg (formalmente conhecida como "Condição E" e também conhecida como I_2). O índice de fundido é inversamente proporcional ao peso molecular do polímero. Portanto, quanto mais alto o peso molecular, mais baixo o índice de fundido, embora o relacionamento não seja linear.

[00144] Preferivelmente, o índice de fundido I_2 dos polímeros de etileno está na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 50 g/10 minutos, mais preferivelmente de cerca de 0,1 a cerca de 20 g/10 minutos, e o mais preferivelmente de cerca de 0,4 e cerca de 12 g/10 minutos.

[00145] Outras medições úteis na caracterização do peso molecular de composições de polímero de etileno envolvem determinações de índice de fundido com pesos mais altos, tais como, ASTM D-1238, Condição 190°C/10 kg (conhecida formalmente como "Condição N" e também conhecido como I_{10}). A razão de uma determinação de índice de fundido de peso

molecular superior para uma determinação de peso inferior é conhecida como a razão de fluxo de fundido, e para os valores de índices de fundido I_{10} e I_2 medidos a razão de fluxo de fundido é designada como I_{10}/I_2 . Preferivelmente, os polímeros de etileno têm uma razão de fluxo de fundido I_{10}/I_2 maior que ou igual a 6,8, mais preferivelmente maior que ou igual a 8, e o mais preferivelmente na faixa de cerca de 8,5 a cerca de 20 e especialmente na faixa de cerca de 9 a cerca de 15.

Aditivos

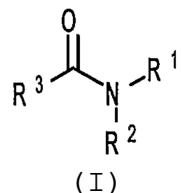
[00146] Opcionalmente, as misturas poliméricas divulgadas aqui podem compreender pelo menos um aditivo com o propósito de melhorar e/ou controlar a processabilidade, aparência, propriedades físicas, químicas, e/ou mecânicas das misturas poliméricas. Em algumas configurações, as misturas poliméricas não compreendem um aditivo. Qualquer aditivo plástico conhecido por pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser usado nas misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de aditivos adequados incluem agentes de deslizamento, agentes antibloqueio, plastificantes, antioxidantes, estabilizantes de UV, corantes ou pigmentos, cargas, lubrificantes, agentes antiembacamento, auxiliares de fluxo, agentes de acoplamento, agentes de reticulação, agentes de nucleação, tensoativos, solventes, retardantes de chama, agentes antiestática, extensor de óleo, absorvente de odor e combinações dos mesmos. A quantidade total dos aditivos pode variar de cerca de maior que 0 a cerca de 80%, de cerca de 0,001% a cerca de 70%, de cerca de 0,01% a cerca de 60%, de cerca de 0,1% a cerca de 50%, de cerca de 1 a cerca de 40%, ou de cerca de 10% a cerca de 50% do peso total da mistura polimérica. Alguns aditivos de

polímero foram descritos por Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook" [Manual de aditivos de plásticos], Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5^a edição (2001), o qual é incorporado aqui por referência em sua totalidade.

[00147] Em algumas configurações, as misturas poliméricas divulgadas aqui compreendem um agente de deslizamento. Em outras configurações, as misturas poliméricas divulgadas aqui não compreendem um agente de deslizamento. Escorregamento é o deslizamento de superfícies de películas entre si ou sobre alguns outros substratos. A performance de deslizamento de películas pode ser medida pela ASTM D 1894, Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting [Coeficientes estáticos e cinéticos de fricção de película e folheado plástico], que é incorporado aqui por referência. Em geral, o agente de deslizamento pode transportar propriedades de deslizamento modificando as propriedades superficiais de películas; e reduzindo a fricção entre camadas das películas e entre as películas e outras superfícies com as quais elas entrem em contato.

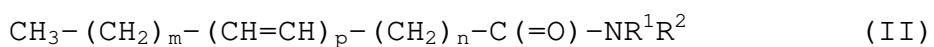
[00148] Qualquer agente de deslizamento conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionada às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de agentes de deslizamento incluem amidas primárias tendo cerca de 12 a cerca de 40 átomos de carbono (p.ex., erucamida, oleamida, estearamida e beenamida); amidas secundárias tendo cerca de 18 átomos de carbono (p.ex., estearil erucamida, beenil erucamida, metil erucamida e etil erucamida); bis-amidas secundárias tendo cerca de 18 a cerca de 80 átomos de carbono (p.ex., etileno-bis-estearamida e etileno-bis-oleamida); e combinações das mesmas. Em uma

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



onde cada um de R^1 e R^2 é independentemente H, alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila ou arila; e R^3 é alquila ou alquenila, cada um tendo cerca de 11 a cerca de 39 átomos de carbono, cerca de 13 a cerca de 37 átomos de carbono, cerca de 15 a cerca de 35 átomos de carbono, cerca de 17 a cerca de 33 átomos de carbono ou cerca de 19 a cerca de 33 átomos de carbono. Em algumas configurações, R^3 é alquila ou alquenila, cada um tendo pelo menos 19 a cerca de 39 átomos de carbono. Em outras configurações, R^3 é pentadecila, heptadecila, nonadecila, heneicosanila, tricosanila, pentacosanila, heptacosanila, nonacosanila, hentriacantanila, tritriacantanila, nonatriacantanila ou uma combinação dos mesmos. Em configurações adicionais, R^3 é pentadecenila, heptadecenila, nonadecenila, heneicosanenila, tricosanenila, pentacosanenila, heptacosanenila, nonacosanenila, hentriacantanenila, tritriacantanenila, nonatriacantanenila ou uma combinação dos mesmos.

[00149] Em uma configuração adicional, o agente de deslizamento para as misturas poliméricas divulgadas aqui é uma amida representada pela Fórmula (II) abaixo:



[00150] onde cada um de m e n é independentemente um número inteiro entre cerca de 1 e cerca de 37; p é um número inteiro entre 0 e 3; cada um de R^1 e R^2 é independentemente H,

alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila ou arila; e a soma de m , n e p é pelo menos 8. Em algumas configurações, cada um de R^1 e R^2 das Fórmulas (I) e (II) é um grupo alquila contendo entre 1 e cerca de 40 átomos de carbono ou um grupo alquenila contendo entre 2 e cerca de 40. Em configurações adicionais, cada um de R^1 e R^2 das Fórmulas (I) e (II) é H. Em certas configurações, a soma de m , n e p é pelo menos 18.

[00151] Em algumas configurações, o agente de deslizamento é uma amida primária com um grupo alifático saturado tendo entre 18 e cerca de 40 átomos de carbono (p.ex., esteramida e beenamida). Em outras configurações, o agente de deslizamento é uma amida primária com um grupo alifático insaturado contendo pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono e entre 18 e cerca de 40 átomos de carbono (p.ex., erucamida e oleamida). Em configurações, o agente de deslizamento é uma amida primária tendo pelo menos 20 átomos de carbono. Em configurações adicionais, o agente de deslizamento é erucamida, oleamida, estearamida, beenamida, etileno-bis-estearamida, etileno-bis-oleamida, estearil erucamida, beenil erucamida ou uma combinação dos mesmos. Em uma particular configuração, o agente de deslizamento é erucamida. Em configurações adicionais, o agente de deslizamento é comercialmente disponível tendo um nome comercial tal como ATMER® AS de Uniqema, Everberg, Bélgica; ARMOSLIP® de Akzo Nobel Polymer Chemicals, Chicago, IL; KEMAMIDE® de Witco, Greenwich, CT; e CRODAMIDE® de Croda, Edison, NJ. Onde usado, a quantidade do agente de deslizamento na mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 3 por cento em peso, de cerca de 0,0001 a cerca de 2 por cento em peso, de cerca de 0,001 a cerca de 1 por cento em peso, de cerca de

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

[00152] Opcionalmente, as misturas poliméricas divulgadas aqui podem compreender um agente antibloqueio. Em algumas configurações, as misturas poliméricas divulgadas aqui não compreendem um agente antibloqueio. O agente antibloqueio pode ser usado para impedir a adesão indesejável entre camadas se tocando de artigos produzidos a partir das misturas poliméricas, particularmente sob pressão e calor moderados durante a armazenagem, fabricação ou uso. Qualquer agente antibloqueio conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de agentes antibloqueio incluem minerais (p.ex., argilas, giz, e carbonato de cálcio), sílica gel sintética (p.ex., SYLOBLOC® de Grace Division, Columbia, MD), sílica natural (p.ex., SUPER FLOSS® de Celite Corporation, Santa Bárbara, CA), talco (p.ex., OPTUBLOC® de Luzenac, Centennial, CO), zeólitos (p.ex., SIPERNAT® de Degussa, Parsippany, NJ), aluminosilicatos (p.ex., SILTON® de Mizusawa Industrial Chemicals, Tóquio, Japão), calcáreo (p.ex., CARBOREX® de Omya, Atlanta, GA), partículas poliméricas esféricas (p.ex., EPOSTAR®, partículas de poli(metacrilato de metila) de Nippon Shokubai, Tóquio, Japão e TOSPEARL®, partículas de silicone de GE Silicones, Wilton, CT), ceras, amidas (p.ex.,

erucamida, oleamida, estearamida, beenamida, etileno-bis-estearamida, etileno-bis-oleamida, estearil erucamida e outros agentes de deslizamento), peneiras moleculares, e combinações dos mesmos. As partículas minerais podem reduzir o bloqueio criando uma folga física entre artigos, enquanto os agentes antibloqueio orgânicos podem migrar para a superfície para limitar a adesão superficial. Onde usado, a quantidade do agente anti-bloqueio na mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 3 por cento em peso, de cerca de 0,0001 a cerca de 2 por cento em peso, de cerca de 0,001 a cerca de 1 por cento em peso, ou de cerca de 0,001 a cerca de 0,5 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns agentes antibloqueio foram descritos em Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5^a edição, Capítulo 7, páginas 585-600 (2001), que é incorporado aqui por referência.

[00153] Opcionalmente, as misturas poliméricas divulgadas aqui podem compreender um plastificante. Em geral, um plastificante é um produto químico que pode aumentar a flexibilidade e reduzir a temperatura de transição vítreo de polímeros. Qualquer plastificante conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de plastificantes incluem abietatos, adipatos, sulfonatos de alquila, azelatos, benzoatos, parafinas cloradas, citratos, epóxidos, glicol éteres e seus ésteres, glutaratos, óleos de hidrocarbonetos, isobutiratos, oleatos, derivados de pentaeritritol, fosfatos, ftalatos, ésteres, polibutenos, ricinoleatos, sebacatos, sulfonamidas, tri- e piromelitatos,

derivados de bifenila, estearatos, difuran diésteres, plastificantes contendo flúor, ésteres de ácido hidroxibenzóico, adutos de isocianato, compostos aromáticos multianel, derivados de produto natural, nitrilas, plastificantes baseados em siloxano, produtos baseados em alcatrão, tioéteres e combinações dos mesmos. Onde usado, a quantidade do plastificante na mistura polimérica pode ser de maior que 0 a cerca de 15 por cento em peso, de cerca de 0,5 a cerca de 10 por cento em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 5 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns plastificantes foram descritos por George Wypych, "Handbook of Plasticizers" [Manual de plastificantes], Chem Tec Publishing, Toronto-Scarborough, Ontário (2004), que é incorporado aqui por referência.

[00154] Em algumas configurações, as misturas poliméricas divulgadas aqui opcionalmente compreendem um antioxidante que pode impedir a oxidação de componentes poliméricos e aditivos orgânicos nas misturas poliméricas. Qualquer antioxidante conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de antioxidantes adequados incluem aminas aromáticas ou impeditas tais com alquil difenilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- α -naftilamina substituída com alquila ou aralquila, p-fenileno diaminas alquiladas, tetrametil-diaminodifenilamina e as similares; fenóis tais como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxibenzil)benzeno; tetraquis[(metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinamato)]metano (p.ex., IRGANOX® 1010, de Ciba Geigy, Nova York); fenóis modificados com acriloil;

octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxicinamato (p.ex., IRGANOX® 1076, comercialmente disponível de Ciba Geigy); fosfitos e fosfonitos; hidroxilaminas; derivados de benzofuranona; e combinações dos mesmos. Onde usado, a quantidade do antioxidante na mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 5 por cento em peso, de cerca de 0,0001 a cerca de 2,5 por cento em peso, de cerca de 0,001 a cerca de 1 por cento em peso, ou de cerca de 0,001 a cerca de 0,5 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns antioxidantes foram descritos em Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 1, páginas 1-140 (2001), o qual é incorporado aqui por referência.

[00155] Em outras configurações, as misturas poliméricas divulgadas aqui opcionalmente compreendem um estabilizante de UV que pode impedir ou reduzir a degradação das misturas poliméricas por radiações UV. Qualquer estabilizante de UV conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de estabilizantes de UV adequados incluem benzofenonas, benzotriazóis, aril ésteres, oxanilidas, ésteres acrílicos, formamidinas, negro de fumo, aminas impedidas, temperadores de níquel, aminas impedidas, antioxidantes fenólicos, sais metálicos, compostos de zinco e combinações dos mesmos. Onde usado, a quantidade de estabilizante de UV na mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 5 por cento em peso, de cerca de 0,01 a cerca de 3 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 2 por cento em peso, ou de cerca de 0,1 a cerca de 1 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns

estabilizantes de UV foram descritos por Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5^a edição, Capítulo 2, páginas 141-426, (2001), o qual é incorporado aqui por referência.

[00156] Em configurações adicionais, as misturas poliméricas divulgadas aqui opcionalmente compreendem um corante ou pigmento que pode mudar a aparência das misturas poliméricas aos olhos humanos. Qualquer corante ou pigmento conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de corantes ou pigmentos adequados incluem pigmentos inorgânicos tais como óxidos de metal tais como óxido de ferro, óxido de zinco, e óxido de titânio, óxidos de metais misturados, negro de fumo, pigmentos orgânicos tais com antraquinonas, antantronas, compostos azo e monoazo, arilamidas, benzimidazolonas, lagos BONA, dicetopirrolo-pirróis, dioxazinas, compostos disazo, compostos diarileto, flavantronas, indantronas, isoindolinonas, isoindolininas, complexos metálicos, sais monoazo, naftóis, b-naftóis, naftol AS, lagos de naftol, perilenos, perinonas, ftalocianinas, pirantronas, quinacridonas, e quinoftalonas, e combinações dos mesmos. Onde usado, a quantidade do corante ou pigmento na mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 10 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso, ou de cerca de 0,25 a cerca de 2 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns corantes foram descritos em Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5^a

edição, Capítulo 15, páginas 813-882 (2001), o qual é incorporado aqui por referência.

[00157] Opcionalmente, as misturas poliméricas divulgadas aqui podem compreender uma carga a qual pode ser usada para ajustar, *inter alia*, volume, peso, custos, e/ou performance técnica. Qualquer carga conhecida por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionada às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de cargas adequadas incluem talco, carbonato de cálcio, giz, sulfato de cálcio, argila, caulim, sílica, vidro, sílica pirogênica, mica, wolastonita, feldspato, silicato de alumínio, silicato de cálcio, alumina, alumina desidratada tal com trihidrato de alumina, microesferas de vidro, microesferas de cerâmica, microesferas de termoplástico, barita, serragem, fibras de vidro, fibras de carbono, pó de mármore, pó de cimento, óxido de magnésio, hidróxido de magnésio, óxido de antimônio, óxido de zinco, sulfato de bário, dióxido de titânio, titanatos e combinações dos mesmos. Em algumas configurações, a carga é sulfato de bário, talco, carbonato de cálcio, sílica, vidro, fibra de vidro, alumina, dióxido de titânio, ou uma mistura dos mesmos. Em outras configurações, a carga é talco, carbonato de cálcio, sulfato de bário, fibra de vidro ou uma mistura dos mesmos. Onde usada, a quantidade da carga na mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 60 por cento em peso, de cerca de 0,5 a cerca de 40 por cento em peso, de cerca de 1 a cerca de 30 por cento em peso, ou de cerca de 10 a cerca de 40 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Algumas cargas foram divulgadas na patente U.S. nº. 6.103.803 e

Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5^a edição, Capítulo 17, páginas 901-948 (2001), ambos os quais são incorporados aqui por referência.

[00158] Opcionalmente, as misturas poliméricas divulgadas aqui podem compreender um lubrificante. Em geral, o lubrificante pode ser usado, *inter alia*, para modificar a reologia das misturas poliméricas fundidas, para melhorar o acabamento superficial de artigos moldados, e/ou para facilitar a dispersão de cargas ou pigmentos. Qualquer lubrificante conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de lubrificantes adequados incluem álcoois graxos e seus ésteres de ácido dicarboxílico, ésteres de ácido graxo de álcoois de cadeia curta, ácidos graxos, amidas de ácido graxo, sabões metálicos, ésteres de ácido graxo oligomérico, ésteres de ácido graxo de álcoois de cadeia longa, ceras montana, ceras de polietileno, ceras de polipropileno, ceras de parafina natural e sintética, fluoropolímeros e combinações dos mesmos. Onde usado, a quantidade do lubrificante na mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 5 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 4 por cento em peso, ou de cerca de 0,1 a cerca de 3 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns lubrificantes adequados foram divulgados em Zwifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5^a edição, Capítulo 5, páginas 511-552 (2001) ambos os quais são incorporados aqui por referência.

[00159] Opcionalmente, as misturas poliméricas divulgadas

aqui podem compreender um agente antiestática. Geralmente o agente antiestática pode aumentar a condutividade das misturas poliméricas e impedir acúmulo de carga estática. Qualquer agente antiestática conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de agentes antiestática adequados incluem cargas condutivas (p.ex., negro de fumo, partículas metálicas e outras partículas condutivas), ésteres de ácido graxo (p.ex., monoestearato de clicerol), alquilaminas etoxiladas, dietanolamidas, álcoois etoxilados, sulfonatos de alquila, fosfatos de alquila, sais de amônio quaternário, alquilbetalinas e combinações dos mesmos. Onde usado, a quantidade do agente antiestática nas mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 5 por cento em peso, de cerca de 0,01 a cerca de 3 por cento em peso, ou de cerca de 0,1 a cerca de 2 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns agentes antiestática adequados foram divulgados em Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5^a edição, Capítulo 10, páginas 627-646 (2001), ambos os quais são incorporados aqui por referência.

[00160] Em configurações adicionais, as misturas poliméricas divulgadas aqui opcionalmente compreendem um agente de reticulação que pode ser usado para aumentar a densidade de reticulação das misturas poliméricas. Qualquer agente de reticulação conhecido por uma pessoa de experiência ordinária na técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas divulgadas aqui. Exemplos não limitantes de agentes de reticulação adequados incluem peróxidos orgânicos

(p.ex., peróxidos de alquila, peróxidos de arila, peroxiésteres, peroxicarbonatos, peróxidos de diacila, peroxicetais, e peróxidos cílicos) e silanos (p.ex., viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinyltris(2-metoxietoxi)silano, vinyltriacetoxisilano, vinylmetildimetoxisilano, e 3-metacriloiloxipropiltrimetoxisilano). Onde usado, a quantidade do agente de reticulação na mistura polimérica pode ser de cerca de maior que 0 a cerca de 20 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 15 por cento em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 10 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns agentes de reticulação adequados foram divulgados em Zweifel Hans e outros, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5^a edição, Capítulo 14, páginas 725-812 (2001), ambos os quais são incorporados aqui por referência.

[00161] A reticulação das misturas poliméricas também pode ser iniciada por qualquer meio de irradiação conhecido na técnica, incluindo, mas não limitado a, irradiação de feixe de elétrons, irradiação beta, irradiação gama, irradiação corona, e irradiação de UV com ou sem catalisador de reticulação. O pedido de patente U.S. nº. 10/086.057 (publicado como US2002/0132923 A1) e patente U.S. nº. 6.803.014 divulgam métodos de irradiação de feixe de elétrons que podem ser usados em configurações da invenção.

[00162] A irradiação pode ser realizada pelo uso de alta energia, elétrons ionizantes, raios ultravioleta, raios-X, raios gama, partículas beta e similares e combinação dos mesmos. Preferivelmente, os elétrons são empregados até dosagens de 70 megarads. A fonte de irradiação pode ser

qualquer gerador de feixe de elétrons operando em uma faixa de cerca de 150 kilovolts a cerca de 6 megavolts com uma saída de potência capaz de fornecer a dosagem desejada. A voltagem pode ser ajustada para níveis apropriados os quais podem ser, por exemplo, 100.000, 300.000, 1.000.000 ou 2.000.000 ou 3.000.000 ou 6.000.000 ou mais altos ou mais baixos. Muitos outros aparelhos para irradiar materiais poliméricos são conhecidos na técnica. A irradiação é usualmente executada em uma dosagem entre cerca de 3 megarads a cerca de 35 megarads, preferivelmente entre cerca de 8 a cerca de 20 megarads. Adicionalmente, a irradiação pode ser executada convenientemente à temperatura ambiente, embora temperaturas mais altas e mais baixas, por exemplo 0°C a cerca de 60°C, também possam ser empregadas. Preferivelmente, a irradiação é executada após a conformação ou fabricação do artigo. Também, em uma configuração preferida, o interpolímero de etileno que foi incorporado com um aditivo pró-irradiação é irradiado com radiação de feixe de elétrons em cerca de 8 a cerca de 20 megarads.

[00163] A reticulação pode ser promovida com um catalisador de reticulação, e qualquer catalisador que proveja esta função pode ser usado. Catalisadores adequados geralmente incluem bases orgânicas, ácidos carboxílicos, e compostos organometálicos incluindo titanatos orgânicos e complexos ou carboxilatos de chumbo, cobalto, ferro, níquel, zinco e estanho. Dilaurato de dibutilestanho, maleato de dioctilestanho, diacetato de dibutilestanho, dioctoato de dibutilestanho, acetato estanhoso, octoato estanhoso, naftenato de chumbo, caprilato de zinco, naftenato de cobalto; e similares. Carboxilatos de estanho, especialmente

dilaurato de dibutilestanho e maleato de dioctilestanho, são particularmente efetivos para esta invenção. O catalisador (ou mistura de catalisadores) está presente em uma quantidade catalítica, tipicamente entre cerca de 0,015 e cerca de 0,035 phr.

[00164] Aditivos pró-irradiação representativos incluem, mas não estão limitados a, compostos azo, peróxidos orgânicos e compostos vinil ou alil polifuncionais tais como, por exemplo, cianurato de trialila, isocianurato de trialila, tetrametacrilato de pentaeritritol, glutaraldeído, dimetacrilato de etileno glicol, maleato de dialila, maleato de dipropargila, cianurato de dipropargil monoalila, peróxido de dicumila, peróxido de di-tert-butila, perbenzoato de t-butila, peróxido de benzoila, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de t-butila, peróxido de metil etil cetona, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil peroxi)hexano, peróxido de laurila, peracetato de tert-butila, nitreto de azobisisobutila e similares e combinações dos mesmos. Aditivos pró-irradiação preferidos para uso na presente invenção são compostos os quais têm parcelas polifuncionais (isto é, pelo menos duas) tais como C=C, C=N ou C=O.

[00165] Pelo menos um aditivo pró-irradiação pode ser introduzido no interpolímero de etileno por qualquer método conhecido na técnica. Entretanto, preferivelmente o(s) aditivo(s) pró-irradiação é(são) introduzido(s) via um concentrado de batelada mestra compreendendo a mesma resina base ou diferente que o interpolímero de etileno. Preferivelmente, a concentração do aditivo pró-irradiação para a batelada mestra é relativamente alta p.ex., cerca de 25 por cento em peso (baseada no peso total do concentrado).

[00166] Pelo menos um aditivo pró-irradiação é introduzido no polímero de etileno em qualquer quantidade efetiva. Preferivelmente, a pelo menos uma quantidade de introdução de aditivo pró-irradiação é de cerca de 0,001 a cerca de 5 por cento em peso, mais preferivelmente de cerca de 0,005 a cerca de 2,5 por cento em peso e o mais preferivelmente de cerca de 0,015 a cerca de 1 por cento em peso (baseado no peso total do interpolímero de etileno).

[00167] Em adição a irradiação de feixe de elétrons, a reticulação também pode ser efetuada por irradiação de UV. A patente U.S. nº. 6.709.742 divulga um método de reticulação por irradiação de UV que pode ser usado em configurações da invenção. O método compreende misturar um foto-iniciador, com ou sem um foto-reticulador, com um polímero antes, durante, ou após uma fibra ser formada e então expor a fibra com o foto-iniciador a suficiente radiação UV para reticular o polímero para o nível desejado. Os foto-iniciadores usados na prática da invenção são cetonas aromáticas, p.ex., benzofenonas ou monoacetais de 1,2-dicetonas. A foto-reação primária dos monoacetais é a clivagem homolítica da ligação α para proporcionar radicais acila e dialcoxialquila. Este tipo de α -clivagem é conhecido com uma reação Norrish Tipo I a qual é mais completamente descrita em W. Horpool e D. Armesto, *Organic Photochemistry: A Comprehensive Treatment* [Foto-química orgânica: um tratamento comprehensivo], Ellis Horwood Limited, Chichester, Inglaterra, 1992; J. Kopecky, *Organic Photochemistry: A Visual Approach* [Foto-química orgânica: uma solução visual], VCH Publishers, Inc., Nova York, NY 1992; N.J. Turro, e outros, *Acc. Chem. Res.*, 1972, 5, 92; e J.T. Banks, e outros, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115,

2473. A síntese de monoacetais de 1,2-dicetonas aromáticas, Ar-COO-C(OR)₂-Ar' é descrita na patente U.S. 4.190.602 e Ger. Offen 2.337.813. O composto preferido desta classe é 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, C₆H₅-CO-C(OCH₃)₂-C₆H₅, que está comercialmente disponível de Ciba-Geigy como Irgacure 651. Exemplos de outras cetonas aromáticas úteis na prática desta invenção como foto-iniciadores são Irgacure 184, 369, 819, 907 e 2959, todos disponíveis de Ciba-Geigy.

[00168] Em algumas configurações da invenção, o foto-iniciador é usado em combinação com um foto-reticulador. Qualquer foto-reticulador que ligará mediante a geração de radicais livres, duas ou mais cadeias de poliolefinas gaxetas através da formação de ligações covalentes com as cadeias principais pode ser usado nesta invenção. Preferivelmente estes foto-reticuladores são polifuncionais, isto é, eles compreendem dois ou mais sítios que com a ativação formarão uma ligação covalente com um sítio na cadeia principal do copolímero. Foto-reticuladores representativos incluem, mas não estão limitados a compostos de vinila ou alila polifuncionais tais como, por exemplo, cianurato de trialila, isocianurato de trialila, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de etileno glicol, maleato de dialila, maleato de dipropargila, cianurato de dipropargil monoalila e similares. Foto-reticuladores preferidos para uso na presente invenção são compostos que têm parcelas (isto é, pelo menos duas) polifuncionais. Foto-reticuladores particularmente preferidos são trialilcianurato (TAC) e trialilisocianurato (TAIC).

[00169] Certos compostos atuam tanto como um foto-iniciador quanto um foto-reticulador na prática desta invenção. Estes

compostos são caracterizados pela capacidade em gerar duas ou mais espécies reativas (p.ex., radicais livres, carbenos, nitrenos, etc.) mediante a exposição a luz UV e para subseqüentemente se ligarem com duas cadeias poliméricas. Qualquer composto que possa executar estas duas funções pode ser usado na prática desta invenção, e compostos representativos incluem as sulfonil azidas descritas nas patentes U.S. n°s 6.211.302 e 6.284.842.

[00170] Em uma outra configuração desta invenção, o copolímero é submetido a reticulação secundária, isto é, reticulação outra que em adição à foto-reticulação. Nesta configuração, o foto-iniciador é usado ou em combinação com um não foto-reticulador, p.ex., um silano, ou o copolímero é submetido a um procedimento de reticulação secundária, p.ex., exposição à irradiação de feixe de elétrons. Exemplos representativos de reticuladores de silano são descritos na patente US n°. 5.824.718, e reticulação através da exposição a irradiação de feixe E é descrita nas patentes US n°s 5.525.257 e 5.324.576. O uso de um foto-reticulador nesta configuração é opcional.

[00171] Pelo menos um foto-aditivo, isto é, foto-iniciador e foto-reticulador opcional, pode ser introduzido no copolímero por qualquer método conhecido na técnica. Entretanto, preferivelmente o(s) foto-aditivo(s) é(são) introduzido(s) via um concentrado de batelada mestra compreendendo a mesma ou diferente resina base que o copolímero. Preferivelmente, a concentração do foto-aditivo é relativamente alta p.ex., cerca de 25 por cento em peso (baseada no peso total do concentrado).

[00172] O pelo menos um foto-aditivo é introduzido no

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

[00173] O(s) foto-iniciador(es) e foto-reticulador(es) opcional(is) pode(m) ser adicionado(s) durante diferentes estágios do processo de fabricação da fibra ou película. Se os foto-aditivos podem suportar a temperatura de extrusão, a resina de poliolefina pode ser misturada com aditivos antes de ser alimentada na extrusora, p.ex., via uma adição de batelada mestra. Alternativamente, os aditivos podem ser introduzidos na extrusora logo antes da matriz de fenda, mas neste caso a mistura eficiente de componentes antes da extrusão é importante. Em uma outra solução, as fibras de poliolefina podem ser extraídas sem foto-aditivos, e um foto-iniciador e/ou foto-reticulador pode ser aplicado à fibra extrudada via um cilindro de contato, spray, imersão em uma solução com aditivos, ou usando outros métodos industriais para pós-tratamento. A fibra resultante com foto-aditivo(s) é então curada via radiação eletromagnética em um processo contínuo ou de batelada. Os foto-aditivos podem ser misturados com a poliolefina usando equipamento de mistura convencional, incluindo extrusoras de fuso simples e duplos.

[00174] A potência da radiação eletromagnética e o tempo de irradiação são escolhidos de modo a permitir reticulação eficiente sem degradação do polímero e/ou defeitos dimensionais. O processo preferido é descrito em EP 0 490 854 B1. Foto-aditivo(s) com estabilidade térmica suficiente

é(são) pré-misturados com uma resina de poliolefina, extrudados em uma fibra, e irradiados em um processo contínuo usando uma fonte de energia ou várias unidades ligadas em série. Existem várias vantagens em usar um processo contínuo comparado com um processo em batelada para curar uma fibra ou folha de um tecido tricotado que são coletados em uma bobina. [00175] A irradiação pode ser realizada pelo uso de radiação UV. Preferivelmente, a radiação UV é empregada até a intensidade de 100 J/cm². A fonte de irradiação pode ser qualquer gerador de luz UV operando em uma faixa de cerca de 50 watts a cerca de 25000 watts com uma saída de potência capaz de fornecer a dosagem desejada. A wattagem pode ser ajustada a níveis apropriados que podem ser, por exemplo, 1000 watts ou 4800 watts ou 6000 watts ou mais alta ou mais baixa. Muitos outros aparelhos para irradiar com UV materiais poliméricos são conhecidos na técnica. A irradiação é usualmente executada em uma dosagem entre cerca de 3 J/cm², preferivelmente entre cerca de 5 J/cm² a cerca de 100 J/cm². Adicionalmente, a irradiação pode ser executada convenientemente à temperatura ambiente, embora temperaturas mais altas e mais baixas, por exemplo, 0°C a cerca de 60°C, também possam ser empregadas. O processo de foto-reticulação é mais rápido em temperaturas mais altas. Preferivelmente, a irradiação é executada após a conformação ou fabricação do artigo. Em uma configuração preferida, o copolímero que foi incorporado com um foto-aditivo é irradiado com radiação UV a cerca de 10 J/cm² a cerca de 50 J/cm².

Preparação das misturas poliméricas

[00176] Os componentes das misturas poliméricas, isto é, o interpolímero de etileno/α-olefina, a poliolefina e os

aditivos opcionais, podem ser agitados ou misturados usando métodos conhecidos por uma pessoa de experiência ordinária na técnica, preferivelmente métodos que possam prover uma distribuição substancialmente homogênea da poliolefina e/ou dos aditivos no interpolímero de etileno/α-olefina. Exemplos não limitantes de métodos de mistura adequados incluem mistura fundida, mistura com solvente, extrusão, e similares.

[00177] Em algumas configurações, os ingredientes das misturas poliméricas são misturados fundidos por um método como descrito por Guerin e outros na patente U.S. nº. 4.152.189. Primeiro, todos os solventes, se existir algum, são removidos dos ingredientes por aquecimento até uma temperatura elevada apropriada de cerca de 100°C a cerca de 200°C ou cerca de 150°C a cerca de 175 °C a uma pressão de cerca de 667 Pa (5 torr) a cerca de 1333 Pa (10 torr). A seguir, os ingredientes são pesados em um vaso nas proporções desejadas e a mistura polimérica é formada aquecendo os conteúdos do vaso para um estado fundido enquanto agitando.

[00178] Em outras configurações, os ingredientes das misturas poliméricas são processados usando mistura com solvente. Primeiro, os ingredientes da mistura polimérica desejada são dissolvidos em um solvente adequado e a mistura é então agitada ou misturada. A seguir, o solvente é removido para prover a mistura polimérica.

[00179] Em configurações adicionais, dispositivos de mistura físicos que provêem mistura dispersiva, mistura distributiva, ou uma combinação de mistura dispersiva e distributiva podem ser úteis na preparação de misturas homogêneas. Métodos tanto em bateladas quanto contínuos de mistura física podem ser usados. Exemplos não limitantes de

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

[00180] Quando um ou mais aditivos são requeridos nas misturas poliméricas, as quantidades desejadas dos aditivos podem ser adicionadas em uma carga ou múltiplas cargas ao interpolímero de etileno/α-olefina, a poliolefina ou à mistura polimérica. Adicionalmente, a adição pode ocorrer em qualquer ordem. Em algumas configurações, os aditivos são primeiro adicionados e agitados ou misturados com o interpolímero de etileno/α-olefina e então o interpolímero contendo aditivo é misturado com a poliolefina. Em outras configurações, os aditivos são primeiro adicionados e agitados ou misturados com a poliolefina e então a poliolefina contendo aditivo é misturada com o interpolímero de etileno/α-olefina. Em configurações adicionais, o

interpolímero de etileno/α-olefina é misturado com a poliolefina primeiro e então os aditivos são misturados com a mistura polimérica.

[00181] Alternativamente, bateladas mestras contendo altas concentrações dos aditivos podem ser usadas. Em geral, as bateladas mestras podem ser preparadas misturando seja o interpolímero de etileno/α-olefina, a poliolefina ou a mistura polimérica com altas concentrações de aditivos. As bateladas mestras podem ter concentrações de aditivos de cerca de 1 a cerca de 50 por cento em peso, de cerca de 1 a cerca de 40 por cento em peso, de cerca de 1 a cerca de 30 por cento em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 20 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. As bateladas mestras podem então ser adicionadas às misturas poliméricas em uma quantidade determinada a prover as concentrações desejadas de aditivos nos produtos finais. Em algumas configurações, a batelada mestra contém um agente de deslizamento, um agente antibloqueio, um plastificante, um antioxidante, um estabilizante de UV, um corante ou pigmento, uma carga, um lubrificante, um agente antiembacamento, um auxiliar de fluxo, um agente de acoplamento, um agente de reticulação, um agente de nucleação, um tensoativo, um solvente, um retardante de chama, um agente antiestática, ou uma combinação dos mesmos. Em outra configuração, a batelada mestra contém um agente de deslizamento, um agente antibloqueio ou uma combinação dos mesmos. Em outra configuração, a batelada mestra contém um agente de deslizamento.

Aplicações de misturas poliméricas

[00182] As misturas poliméricas divulgadas aqui podem ser

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

[00183] As misturas poliméricas podem ser usadas para preparar estas partes ou artigos duráveis com processos de polímero conhecidos tais como extrusão (p.ex., extrusão de folha e extrusão de perfil), moldagem por injeção, moldagem, moldagem rotacional, e moldagem por sopro. Em geral, a extrusão é um processo pelo qual um polímero é propelido continuamente ao longo de um fuso por regiões de alta temperatura e pressão onde ele é fundido e compactado e finalmente forçado através de uma matriz. A extrusora pode

ser uma extrusora de fuso simples, uma extrusora de múltiplos fusos, uma extrusora de disco ou uma extrusora de êmbolo. A matriz pode ser uma matriz de película, matriz de película soprada, matriz de folha, matriz de tubo, matriz de tubulação ou matriz de extrusão de perfil. A extrusão de polímeros foi descrita em C. Rauwendall, "Polymer Extrusion", Hanser Publishers, Nova York, NY (1986); e M.J. Stevens, "Extruder Principles and Operation" [Fundamentos da extrusão e operação], Elsevier Applied Science Publishers, Nova York, NY (1985), ambos os quais são incorporados aqui por referência em sua totalidade.

[00184] Moldagem de extrusão de perfil é um método popular para produzir itens termoplásticos uniformes tendo freqüentemente seções transversais complexas para uso como, por exemplo, friso exterior de automóvel. O perfil assume o formato da matriz de extrusão de escolha, e é cortado e capeado na extremidade para formar tais artigos como moldagens laterais de corpo. Um único perfil pode ser projetado para se encaixar em muitos modelos de carros, tornando extrusão de perfil um processo popular pós-mercado. Uma ampla faixa de processamento de materiais termoplásticos permite altas produções em extrusão de perfil. A operação contínua de uma extrusora permite a produção uniforme de produtos plásticos. A temperatura requerida ao longo do barril, adaptador e matriz da extrusora depende do processo específico de extrusão sendo conduzido e da natureza do plástico usado.

[00185] Em um processo de extrusão típico, pellets de resina são ou alimentados por gravidade ou alimentados a força de uma tremonha para dentro de extrusoras de fusos

simples ou duplos e são transportados ao longo da superfície dos fusos. Aditivos sólidos e líquidos, tais como aditivos de reforço e cargas, são freqüentemente incorporados na mistura, e devem ser homogeneousmente combinados via mistura distributiva ou dispersiva pelo fuso. As patentes U.S. nº. 6.682.811, nº. 5.783.620, nº. 5.951.930, nº. 5.382.395, nº. 4.256.685 e nº. 5.468.530 ensinam vários métodos de extrusão de perfil que podem ser usados em certas configurações da invenção. As divulgações das patentes são incorporadas por referência aqui em sua totalidade.

[00186] A moldagem por injeção também é amplamente usada para fabricar uma variedade de partes plásticas para várias aplicações. Em geral, a moldagem por injeção é um processo pelo qual um polímero é fundido e injetado em alta pressão dentro de um molde, o qual é o inverso do formato desejado, para formar partes de formato e tamanho desejados. O molde pode ser produzido de metal, tal como aço e alumínio. A moldagem por injeção de polímeros foi descrita por Beaumont e outros, "Successful Injection Molding: Process, Design, and Simulation" [Moldagem por injeção com sucesso: processo, design e simulação], Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (2002), que é incorporado aqui por referência em sua totalidade.

[00187] A moldagem é geralmente um processo pelo qual um polímero é fundido e levado para dentro de um molde, o qual é o inverso do formato desejado, para formar partes do formato e tamanho desejados. A moldagem pode ser sem pressão ou assistida por pressão. A moldagem de polímeros é descrita em Hans-Georg Elias "An Introduction to Plastics" [Uma introdução aos plásticos], Wiley-VCH, Weinhei, Alemanha,

págs. 161-165 (2003), o qual é incorporado aqui por referência.

[00188] A moldagem rotacional é um processo geralmente usado para produzir produtos plásticos ocos. Usando operações pós-moldagem adicionais, componentes complexos podem ser produzidos tão efetivamente com em outras técnicas de moldagem e extrusão. A moldagem rotacional difere de outros métodos de processamento em que os estágios de aquecimento, fusão, conformação, e resfriamento todos ocorrem após o polímero ser colocado no molde, portanto nenhuma pressão externa é aplicada durante a conformação. A moldagem rotacional de polímeros foi descrita em Glenn Beall, "Rotational Molding: Design, Materials & Processing" [Moldagem rotacional: design, materiais e processamento], Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (1998), que é incorporado aqui por referência em sua totalidade.

[00189] A moldagem por sopro pode ser usada para produzir recipientes plásticos ocos. O processo inclui colocar um polímero amolecido no centro de um molde, inflar o polímero contra as paredes do molde com um pino de sopro, e solidificar o produto por resfriamento. Existem três tipos gerais de moldagem por sopro: moldagem por sopro de extrusão, moldagem por sopro de injeção, e moldagem por sopro de esticamento. A moldagem por sopro de injeção pode ser usada para processar polímeros que não podem ser extrudados. A moldagem por sopro de esticamento pode ser usada para polímeros cristalinos e cristalizáveis difíceis para soprar tais como polipropileno. A moldagem por sopro de polímeros foi descrita em Norman C. Lee, "Understanding Blow Molding" [Entendendo a moldagem por sopro], Hanser Gardner

Publications, Cincinnati, Ohio (2000), que é incorporado aqui por referência em sua totalidade.

[00190] Os exemplos seguintes são apresentados para exemplificar configurações da invenção. Todos os valores numéricos são aproximados. Quando faixas numéricas são dadas, deve ser entendido que configurações fora das faixas declaradas podem ainda cair dentro do escopo da invenção. Detalhes específicos descritos em cada exemplo não devem ser interpretados com características necessárias da invenção.

EXEMPLOS

Métodos de teste

[00191] Nos exemplos a seguir, são empregadas as técnicas analíticas seguintes:

Método GPG para as Amostras 1-4 e A-C

[00192] Um robô automatizado para manuseio de líquido equipado com uma agulha aquecida ajustada em 160°C é utilizado para adicionar 1,2,4-triclorobenzeno suficiente estabilizado com 300 ppm de Ionol para cada amostra de polímero secado para dar uma concentração final de 30 mg/ml. Uma pequena haste de agitação em vidro é colocada em cada tubo e as amostras aquecidas até 160°C durante 2 horas num agitador orbital aquecido girando a 250 rpm. A solução polimérica concentrada é então diluída em 1mg/ml utilizando o robô automatizado para manuseio de líquido e a agulha aquecida ajustada em 160°C.

[00193] 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 colocadas em série e aquecidas até 160°C. Um detector Polymer Labs ELS 1000 é utilizado com o Evaporador ajustado em 250°C, o Nebulizado é ajustado em 165°C e a taxa de fluxo de nitrogênio ajustada em 1,8 SLM a uma pressão de 60-80 psi (400-600 kPa) N_2 . As amostras de polímero são aquecidas até 160°C e cada amostra injetada num laço de 250 μl utilizando o robô de manuseio de líquido e uma agulha aquecida. São utilizadas análise em série das amostras de polímero utilizando dois laços ligados e injeções de sobreposição. Os dados de amostra são coletados e analisados utilizando-se Software Symyx Epoch™. Os picos são manualmente integrados e as informações sobre peso molecular reportadas não corrigidas contra uma curva de calibração padrão de poliestireno.

Método CRYSTAF Padrão

[00194] As distribuições de ramificação são determinadas através de fracionamento por análise de cristalização (CRYSTAF) utilizando uma unidade CRYSTAF 200 da PolymerChar, Valencia, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66mg/mL) durante 1 hora e estabilizadas a 95°C durante 45 minutos. As temperaturas de amostragem variam de 95 a 30°C a uma taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Um detector infravermelho é utilizado para medir as concentrações da solução de polímero. A concentração solúvel cumulativa é medida à medida que o polímero cristaliza enquanto a temperatura é reduzida. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

[00195] A temperatura de pico CRYSTAF e a área identificada pelo módulo de análise de pico incluída no software CRYSTAF

(Versão 2001.b, PolymerChar, Valencia, Espanha). A rotina de identificação de pico CRYSTAF identifica uma temperatura de pico como um máximo na curva dW/dT e a área entre as maiores inflexões positivas em qualquer lado do pico identificado na curva de derivação. Para calcular a curva CRYSTAF, os parâmetros de processamento preferidos estão com um limite de temperatura de 70°C e com parâmetros de suavização acima do limite de temperatura de 0,1, e abaixo do limite de temperatura de 0,3.

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

[00196] Os resultados da Calorimetria Diferencial Exploratória são determinados utilizando um equipamento Q1000 DSC modelo TAI equipado com um acessório de resfriamento RCS e um amostrador automático. É utilizado um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 ml/min. A amostra é prensada numa película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e então resfriada a ar até temperatura ambiente (25°C). 3-10 mg de material é então cortado num disco de 6mm de diâmetro, pesado com precisão, colocado num recipiente de alumínio leve (ca 50 mg) e então fechado. O comportamento térmico da amostra é investigado com o perfil de temperatura seguinte. A amostra é rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotérmica durante 3 minutos para remover qualquer histórico térmico anterior. A amostra é então resfriada até -40° C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min e mantida a -40°C durante 3 minutos. A amostra é então aquecida até 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas de resfriamento e de segundo aquecimento são registradas.

[00197] O pico de fusão DSC é medido como o máximo na taxa de fluxo de aquecimento (W/g) com respeito à linha de

referência linear traçada entre -30°C e o final da fusão. O calor de fusão é medido como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o final da fusão utilizando uma linha de referência linear.

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

[00198] 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 carrosel 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 gramas de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). As amostras são preparadas agitando-se levemente durante 2 horas a 160°C. O volume de injeção utilizado é de 100 microlitros e a taxa de escoamento é de 1,0 ml/minuto.

[00199] A calibração do conjunto de coluna GPC é realizada com 21 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, dispostos em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma década de separação entre os pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados a 0,025 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 e 0,05 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com leve agitação durante 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são executadas primeiro e na

ordem de peso molecular decrescente mais alto para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno utilizando a seguinte equação (conforme descrita em Williams e Ward, J.Polym.Sci., Polym.Let. 6, 621 (1968)):

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

[00200] Os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno são realizados utilizando o software Viscotek TriSEC versão 3.0.

Deformação Permanente à Compressão

[00201] 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

[00202] As amostras para medição de densidade são preparadas de acordo com ASTM D 1928. As medições são efetuadas no prazo de uma hora de prensagem da amostra utilizando o Método B ASTM D792.

Módulo de Flexão/Secante/Módulo de Armazenamento

[00203] 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

[00204] As películas com 0,4mm de espessura são moldadas por compressão utilizando uma prensa quente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de politetrafluoroetileno, aquecidas até 190°C a 55 psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido de 1,3 MPa durante 3 minutos, e então 2,6 MPa durante 3 minutos. A película é então resfriada na prensa com água corrente fria a 1,3 MPa durante 1 minuto. As películas moldadas por compressão são usadas para medições ópticas, comportação de tração, recuperação e relaxamento de tensão.

[00205] A transparência é medida utilizando um BYK Gardner Haze-gard conforme especificado em ASTM D 1746.

[00206] O brilho a 45° é medido utilizando um Medidor de Brilho Microgloss 45° da BYK Garner conforme especificado em ASTM D-2457.

[00207] A opacidade interna é medida utilizando um BYK Gardner Haze-gard baseado no Procedimento A de ASTM D 1003. Óleo mineral é aplicado à superfície da película para remover riscos superficiais.

Propriedades Mecânicas - Tração, Histerese e Ruptura

[00208] O comportamento tensão-deformação em tensão uniaxial é medido utilizando amostras de microtração segundo ASTM D 1708. As amostras são distendidas com um Instron a 500% min⁻¹ a 21°C. A resistência à tração e alongamento na ruptura são reportados de uma média de 5 amostras.

[00209] A histerese a 100% e 300% é determinada a partir de carga cíclica até 100% e 300% de deformações utilizando amostras de microtração ASTM D 1708 com um instrumento InstronTM. A amostra é carregada e descarregada a 267 min⁻¹

durante 3 ciclos a 21°C. Os experimentos cílicos a 300% e 80°C são conduzidos utilizando uma câmara ambiental. No experimento a 80°C, a amostra é deixada equilibrar durante 45 minutos à temperatura de teste antes do teste. No experimento cílico 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 cílica e ε_s é a deformação na qual a carga retorna à linha de referência durante o primeiro ciclo de descarga.

[00210] 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 distendida 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 a fórmula:

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

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

[00211] 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 INSTRONTM. 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 ruptura é calculada como a área sob a curva de tensão-alongamento até deformação na carga máxima. É reportada uma média de pelo menos 3 amostras.

TMA

[00212] A Análise Mecânica Térmica (Temperatura de Penetração) é conduzida em discos moldados por compressão com 30mm de diâmetro x 3,3mm de espessura, formados a 180°C e sob pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados rapidamente a ar. O instrumento utilizado é o TMA 7 da Perkin Elmer. No teste, uma sonda com ponta de 1,5mm de raio (P/N N519-0416) é aplicada à superfície do disco de amostra com força de 1N. A temperatura é elevada em 5°C/ min a partir de 25°C. A distância de penetração da sonda é medida como função de temperatura. O experimento termina quando a sonda tiver penetrado 1mm para dentro da amostra.

DMA

[00213] A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) é medida em discos moldados por compressão formados numa prensa quente a 180°C a uma pressão de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados a água na prensa a 90°C/min. O teste é conduzido utilizando um reômetro de tensão controlada (TA Instruments) equipado com fixações em cantiléver duplo para teste de torsão.

[00214] Uma placa de 1,5mm é prensada e cortada numa barra de dimensões 32x12mm. A amostra é fixada em ambas as extremidades entre fixações separadas em 10mm (separação de

pega 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 freqüência 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.

[00215] Uma força estática inicial de 10g é mantida (modo de auto-tensão) para evitar afrouxamento na amostra quando a expansão térmica ocorrer. Como consequência, a separação de pega 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 as fixações atinge 65 mm.

Índice de Fusão

[00216] 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

[00217] A análise de Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura Analítico (ATREF) é conduzida de acordo com o método descrito em USP 4.798.081 e Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci.*, 20, 441-455 (1982), que são aqui incorporados por referência em sua totalidade. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e deixada cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (esfera de aço inoxidável) reduzindo-se lentamente a temperatura para 20°C a uma taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é

equipada com um detector infravermelho. Uma curva de cromatograma ATREF é então gerada eluindo-se a amostra cristalizada de polímero da coluna aumentando-se lentamente a temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120°C a uma taxa de 1,5°C/min.

Análise ^{13}C NMR

[00218] As amostras são preparadas adicionando-se aproximadamente 3g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano-d²/ortodiclorobenzeno a uma amostra de 0,4 g num tubo NMR 10mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo-se o tubo e seu conteúdo até 150°C. Os dados são coletados utilizando um espectrômetro JEOL ECLIPSE™ 400 MHZ ou um espectrômetro Varian Unity PLUS™ 400 MHz, correspondendo a uma freqüência 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, os arquivos de dados múltiplos são adicionados. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de pontos de dados de 32K. As amostras são analisadas a 130°C numa sonda de banda larga de 10mm. A incorporação de comonômero é determinada utilizando um método triade 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

[00219] O fracionamento TREF em larga escala é conduzido dissolvendo-se 15-20g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) agitando-se por 4 horas a 160°C. A solução de polímero é forçada com 15 psig (100 kPa) de nitrogênio numa coluna de aço de 3 polegadas por 4 pés (7,6cm

x 12 cm) carregada com uma mistura 60:40 (v:v) de glóbulos de vidro esféricos de qualidade técnica de malha 30-40 (600-425 μm) (da Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801) e uma esfera de fio cortado em aço inoxidável com 0,028" diâmetro (0,7mm) (da Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY 14120). A coluna foi imersa numa camisa de óleo termicamente controlada, ajustada inicialmente em 160°C. A coluna é primeiramente resfriada balisticamente em até 125°C, e então lentamente resfriada para 20°C a 0,04°C por minuto e mantida durante 1 hora. TCB fresco é introduzido a cerca de 65 ml/min enquanto a temperatura é aumentada em 0,167°C por minuto.

[00220] Porções de eluente de aproximadamente 2000 ml da coluna TREF preparatória são coletadas num coletor de fração aquecida com 16 estações. O polímero é concentrado em cada fração utilizando um evaporador rotativo até que permaneça cerca de 50 a 100 ml da solução de polímero. As soluções concentradas são deixadas repousar da noite para o dia antes da adição de metanol excedente, filtração e enxágüe (aprox.300-500 ml de metanol incluindo o enxágüe final). A etapa de filtração é realizada numa estação de filtração de 3 posições assistida por vácuo utilizando papel de filtro revestido com 5,0 μm de politetrafluoroetileno (da Osmonics Inc., Cat.# Z50WP04750). As frações filtradas são secadas da noite para o dia num forno a vácuo a 60°C e pesadas numa balança analítica antes de teste adicional.

Resistência de Fundido

[00221] A Resistência de Fundido (MS) é medida utilizando-se um reômetro capilar ajustado a uma matriz 20:1 com diâmetro de 2,1mm com um ângulo de entrada de aproximadamente

45 graus. Após equilibrar as amostras a 190°C durante 10 minutos, o pistão é operado a uma velocidade de 1 polegada/minuto (2,54 cm/minuto). A temperatura padrão de teste é de 190°C. A amostra é puxada uniaxialmente para um conjunto de espaços de aceleração localizados 100mm abaixo da matriz com uma aceleração de 2,4mm/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 tração, a força de tração antes do início da ressonância de tração foi considerada como resistência de fundido. A resistência de fundido é registrada em centiNewtons ("cN").

Catalisadores

[00222] O termo "da noite para o dia" refere-se a um tempo de aproximadamente 16-18 horas, o termo "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de 20-25°C e o termo "alcanos mistos" refere-se a uma mistura comercialmente obtida de hidrocarbonetos alifáticos 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 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.

[00223] MMAO refere-se a metilalumoxano modificado, um

metilalumoxano modificado com triisobutilalumínio comercializado pela Akzo Nobel Corporation.

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

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

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

[00224] Uma solução de (1-metiletil) (2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605mg, 2,2 mmol) em 5 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de $Zr(CH_2Ph)_4$ (500 mg, 1,1 mmol) em 50 ml de tolueno. A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 30 minutos. O solvente é removido sob pressão reduzida para dar o produto desejado na forma de um sólido marrom-avermelhado.

A preparação do catalisador (B2) é conduzida como segue

a). Preparação de (1-(20metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina 2-metilciclohexilamina (8,44 ml, 64,0 mmol) é dissolvida em metanol (90 ml) e di-t-butilsalicilaldeído (10,00g, 42,67 mmol) é adicionado. A mistura de reação é agitada durante três horas e então resfriada até -25° C durante 12 horas. O precipitado sólido amarelo resultante é coletado por filtração e lavado com metanol frio (2 x 15 ml) e então secado sob pressão reduzida. O rendimento é de 11,17 g de um sólido amarelo. ^1H NMR 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

[00225] Uma solução de bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63g, 23,2 mmol) em 200 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de $Zr(CH_2Ph)_4$ (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.

[00226] Cocatalisador 1. Uma mistura de sais de tetracis(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.

[00227] 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.

[00228] Agentes de Translado. Os agentes de translado empregados incluem dietilzinc (DEZ, SA1), di(i-butil)zinc (SA2), di(n-hexil)zinc (SA3), trietilalumínio (TEA, SA4), trioctilalumínio (SA5), trietilgálio (SA6), i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano) (SA7), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida) (SA8), di(piridina-2-metóxido)de n-octilalumínio (SA9), bis(n-octadecil)i-butilalumínio (SA10), i-butilalumínio bis(di(n-pentil)amida) (SA11), bis(2,6-di-t-butilfenóxido)de n-octilalumínio (SA12), n-

octilalumínio di(etil(1-naftil)amida) (SA13), bis(t-butildimetilsilóxido)de etilalumínio (SA14), etilalumínio di(bis(trimetilsilil)amida) (SA15), etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA16), n-octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azaciclohetanoamida) (SA17), bis(dimetyl(t-butil)silóxido de n-octilalumínio (SA18), (2,6-difenilfenóxido) de etilzinc (SA19) e (t-butóxido) de etilzinc (SA20).

Exemplos 1-4, Comparativo A-C

Condições Gerais de Polimerização Paralela de Alta

Produtividade

[00229] As polimerizações são conduzidas utilizando um reator de polimerização paralela de alta produtividade (PPR) da Symyx Technologies, Inc. e operado substancialmente de acordo com USP's 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658 e 6.316.663. As copolimerização de etileno são conduzidas a 130°C e 200 psi (1,4 MPa) com etileno sob demanda utilizando 1,2 equivalentes de cocatalisador 1 com base no catalisador total utilizado (1,1 equivalentes quando MMAO está presente). Uma série de polimerizações são conduzidas num reator de pressão paralelo (PPR) contendo 48 células individuais de reator numa série de 6x8 que são equipados com um tubo de vidro pré-pesado. O volume de trabalho em cada célula de reator é de 6000 µl. Cada célula tem pressão e temperatura controlados com agitação provida por palhetas de agitação individuais. O gás de monômero e gás de resfriamento rápido são injetados diretamente na unidade PPR e controlados por válvulas automáticas. Os reagentes líquidos são roboticamente adicionados em cada célula de reator através de seringas e o solvente do reservatório é alcano misto. A ordem de adição é

solvente de alcanos mistos (4ml), etileno, comonômero de 1-octeno (1ml), cocatalisador 1 ou mistura de cocatalisador 1/MMAO, agente de translado e catalisador ou mistura de catalisador. Quando uma mistura de cocatalisador 1 e MMAO ou uma mistura de dois catalisadores é utilizada, os reagentes são premisturados num frasco pequeno imediatamente antes da adição ao reator. Quando um reagente é omitido num experimento, a ordem de adição acima é mantida. As polimerizações são conduzidas por aproximadamente 1-2 minutos, até que os consumos predeterminados de etileno sejam alcançados. Após resfriamento rápido com CO, os reatores são resfriados e os tubos de vidro descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade de centrífuga/secagem a vácuo e secados durante 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e a diferença entre esse peso o peso vazio dá o rendimento líquido do polímero. Os resultados estão contidos na Tabela 2. Na Tabela 2 e em outra parte do pedido, os compostos comparativos são indicados com um asterisco (*).

[00230] Os Exemplos 1-4 demonstram a síntese de copolímero lineares em bloco através da presente invenção conforme evidenciado pela formação de um copolímero de MWD muito estreito, essencialmente monomodal quando DEZ está presente e de um produto de distribuição de peso molecular amplo, bimodal (uma mistura de polímeros produzidos separadamente) na ausência de DEZ. Devido ao fato de o Catalisador (A1) ser conhecido por incorporar mais octeno do que o Catalisador (B1), os blocos e segmentos diferentes dos copolímeros resultantes da invenção são distinguíveis com base na ramificação ou densidade.

Tabela 1

Ex.	Cat. (A1) (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 maior por 1000 carbonos

² distribuição de peso molecular bimodal

[00231] Pode-se observar que os polímeros produzidos de acordo com a invenção possuem uma polidispersidade (M_w/M_n) relativamente estreita e teor de copolímero em bloco maior (trímero, tetrâmero ou maior) do que os polímeros preparados na ausência de agente de translado.

[00232] Dados mais caracterizantes para os polímeros da Tabela 1 são determinados por referência às Figuras. Mais especificamente, os resultados DSC e ATREF mostram o seguinte:

[00233] 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 TCrystaf é de 81,2°C.

[00234] 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 TCrystaf é de 63,5°C.

[00235] 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 TCrystaf é de 54,6°C.

[00236] 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 TCrystaf é de 74,5°C.

[00237] A curva DSC para o Exemplo 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. A diferença entre DSC T_m e TCrystaf é de 41,8°C.

[00238] A curva DSC para o Exemplo 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.

[00239] A curva DSC para o Exemplo 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.

[00240] Exemplos 5-19 - Exemplos Comparativos D*-F*, Polimerização em Solução Contínua, Catalisador A1/B2+DEZ

[00241] As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificado (ISOPARTM da Exxon Mobil Chemical Company), etileno a 2,70 libras/hora (1,22 kg/hora), 1-octeno, e hidrogênio (se utilizado) são supridos para um reator de 3,8L equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a

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

Tabela 2

Detalhes de Processo para Preparação de polímeros representativos

Ex.	C ₈ H ₁₆ kg/hr	Solv. kg/hr	H ₂ Sccm ¹	T °C	Cat A1 ² ppm	Fluxo por catA1 kg/hr	Cat B2 ³ ppm	Fluxo B2 kg/hr	Conc. %	DEZ kg/hr	Fluxo DEZ ppm	Conc.cocat ppm	Fluxo Cocat kg/hr	[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 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α -naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil)metano] háfnio dimetila³ bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil) imino) zircônio dibenzila⁴ razão molar no reator⁵ taxa de produção de polímero⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator⁷ eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr

Tabela 3

Propriedades de Polímeros Representativos

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

*Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

[00242] Os polímeros resultantes são testados por DSC e ATREF como nos exemplos anteriores. Os resultados são os seguintes:

[00243] A curva DSC para o polímero do Exemplo 5 mostra um pico com um ponto de fusão de 119,6°C (Tm) com um calor de fusão de 60,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 47,6°C com uma área de pico de 59,5 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 72,0°C.

[00244] A curva DSC para o polímero do Exemplo 6 mostra um pico com um ponto de fusão de 115,2°C (Tm) com um calor de fusão de 60,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 44,2°C com uma área de pico de 62,7 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 71,0°C.

[00245] A curva DSC para o polímero do Exemplo 7 mostra um pico com um ponto de fusão de 121,3°C (Tm) com um calor de fusão de 69,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 49,2°C com uma área de pico de 29,4 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 72,1°C.

[00246] A curva DSC para o polímero do Exemplo 8 mostra um pico com um ponto de fusão de 123,5°C (Tm) com um calor de fusão de 67,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 80,1°C com uma área de pico de 12,7 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 43,4°C.

[00247] A curva DSC para o polímero do Exemplo 9 mostra um pico com um ponto de fusão de 124,6°C (Tm) com um calor de fusão de 73,5 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 80,8°C com uma área de pico de 16,0 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 43,8°C.

[00248] A curva DSC para o polímero do Exemplo 10 mostra um pico com um ponto de fusão de 115,6°C (Tm) com um calor de

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

[00249] A curva DSC para o polímero do Exemplo 11 mostra um pico com um ponto de fusão de 113,6°C (Tm) com um calor de fusão de 70,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 39,6°C com uma área de pico de 25,2 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 74,1°C.

[00250] A curva DSC para o polímero do Exemplo 12 mostra um pico com um ponto de fusão de 113,2°C (Tm) com um calor de fusão de 48,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente não mostra nenhum pico igual ou superior a 30°C (Tcrysataf para fins de cálculo adicional é, portanto, ajustado em 30°C). O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 83,2°C.

[00251] A curva DSC para o polímero do Exemplo 13 mostra um pico com um ponto de fusão de 114,4°C (Tm) com um calor de fusão de 49,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 33,8°C com uma área de pico de 7,7 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 84,4°C.

[00252] A curva DSC para o polímero do Exemplo 14 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,8°C (Tm) com um calor de fusão de 127,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 72,9°C com uma área de pico de 92,2 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 47,9°C.

[00253] A curva DSC para o polímero do Exemplo 15 mostra um pico com um ponto de fusão de 114,3°C (Tm) com um calor de fusão de 36,2 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 32,3°C com uma área de pico de 9,8 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 82,0°C.

[00254] A curva DSC para o polímero do Exemplo 16 mostra um

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

[00255] A curva DSC para o polímero do Exemplo 17 mostra um pico com um ponto de fusão de 116,0°C (T_m) com um calor de fusão de 47,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 43,1°C com uma área de pico de 56,8 por cento. O delta entre DSC T_m e TCrystaf é de 72,9°C.

[00256] A curva DSC para o polímero do Exemplo 18 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,5°C (T_m) com um calor de fusão de 141,8 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 70,0°C com uma área de pico de 94,0 por cento. O delta entre DSC T_m e TCrystaf é de 50,5°C.

[00257] A curva DSC para o polímero do Exemplo 19 mostra um pico com um ponto de fusão de 124,8°C (T_m) com um calor de fusão de 174,8 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 79,9°C com uma área de pico de 87,9 por cento. O delta entre DSC T_m e TCrystaf é de 45,0°C.

[00258] A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo D* mostra um pico com um ponto de fusão de 37,3°C (T_m) com um calor de fusão de 31,6 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 30,0°C. Esses dois valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é baixa. O delta entre DSC T_m e TCrystaf é de 7,3°C.

[00259] A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo E* mostra um pico com um ponto de fusão de 124,0°C (T_m) com um calor de fusão de 179,3 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 79,3°C com uma área de pico de 94,6 por cento. Esses dois valores são compatíveis

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

[00260] A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo F* mostra um pico com um ponto de fusão de 124,8°C (Tm) com um calor de fusão de 90,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 77,6°C com uma área de pico de 19,5 por cento. A separação entre os dois picos é compatível com a presença tanto de polímero de alta cristalinidade como de um polímero de baixa cristalinidade. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 47,2°C.

Teste de Propriedade Física

[00261] As amostras de polímero são avaliadas quanto às propriedades físicas tais como propriedades de resistência a alta temperatura, conforme comprovado pelo teste de temperatura TMA, resistência de blocagem de pelota, recuperação a alta temperatura, deformação permanente à compressão e relação de módulo de armazenamento, G'(25°C)/G'(100°C). Diversos polímeros disponíveis no comércio são incluídos nos testes: Comparativo G* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY®, da The Dow Chemical Company), Comparativo H* é um copolímero de etileno/1-octeno elastomérico, substancialmente linear (AFFINITY® EG8100, da The Dow Chemical Company), Exemplo Comparativo I* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY® PL1840, da The Dow Chemical Company), Exemplo Comparativo J* é um copolímero em tribloco de estireno/butadieno/estireno (KRATON™ G1652, da KRATON Polymers), Exemplo Comparativo K* é um vulcanizado termoplástico (TPV, uma mistura de poliolefina contendo nela disperso um elastômero reticulado). Os resultados são

apresentados na Tabela 4.

Tabela 4

Propriedades Mecânicas a alta temperatura

Ex.	Penetração TMA-1mm (°C)	Resistência de blocagem de pelota Ib/ft ² (kPa)	G' (25 °C) / G' (100 °C)	300% recuperação defor-mação (80 °C) (percen-tual)	Deformação permanente àcompressão (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

[00262] Na Tabela 4, o Exemplo Comparativo F* (que é uma mistura física dos dois polímeros resultantes de polimerizações simultâneas utilizando catalisador A1 e B1) possui uma temperatura de penetração de 1mm de cerca de 70°C, ao passo que os Exemplos 5-9 possuem uma temperatura de penetração de 1mm de 100°C ou maior. Além disso, os exemplos 10-19 possuem uma temperatura de penetração de 1mm maior que 85°C, sendo que a maioria tem uma temperatura TMA de 1mm

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

[00263] De forma similar, a Tabela 4 mostra uma relação de módulo de armazenamento baixa (boa), $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$ para os polímeros da invenção de 6 ou menos, sendo que uma mistura física (Exemplo Comparativo F*) possui uma relação de módulo de armazenamento de 9 e um copolímero de etileno/octeno aleatório (Exemplo Comparativo G*) de densidade similar possui uma relação de módulo de armazenamento de magnitude maior (89). É desejável que a relação de módulo de armazenamento de um polímero seja tão próxima de 1 quanto possível. Tais polímeros não serão relativamente afetados por temperatura, e os artigos fabricados feitos com tais polímeros podem ser proveitosamente empregados numa ampla faixa de temperatura. Essa característica de baixa relação de módulo de armazenamento e independência de temperatura é particularmente útil em aplicações de elastômero tal como em formulações adesivas sensíveis à pressão.

[00264] Os dados na Tabela 4 também mostram que os polímeros da invenção possuem resistência de blocagem de

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

[00265] A deformação permanente à compressão a alta temperatura (70°C) para os polímeros da invenção é geralmente boa, significando geralmente inferior a cerca de 80 por cento, preferivelmente inferior a cerca de 70 por cento, e especialmente inferior a cerca de 60 por cento. Ao contrário, os Exemplos Comparativos F*, G*, H* e J* possuem uma deformação permanente à compressão a 70°C de 100 por cento (o valor máximo possível, indicando nenhuma recuperação). A boa deformação permanente à compressão a alta temperatura (valores numéricos baixos) é especialmente necessária para aplicações, tais como gaxetas, perfis de janela, anéis "o-ring", e similares.

Tabela 5
Propriedades Mecânicas a Temperatura Ambiente

Ex	Módulo de flexão (Mpa)	Módulo de tração (Mpa)	Resist. à tração na ruptura ¹ (%)	Alongamento na ruptura ¹ (%)	Resist. à tração (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)	Abrasão: perda de volume (nm ³)	Resist. à ruptura com entalhe por tração (mJ)	100% Recuperação de formação 21°C (percentual)	300% Recuperação de formação 21°C (percentual)	Tensão retrativa a 150% deformação (kPa)	Deformação permanente à compressão 21°C (Percentual)	Relaxamento ² de tensão a 50% deformação
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/minuto

² Medido a 38°C durante 12 horas

[00266] A Tabela 5 mostra resultados das propriedades mecânicas para os novos polímeros, bem como para os diversos polímeros comparativos à temperatura ambiente. Pode-se observar que os polímeros da invenção possuem resistência à abrasão muito boa quando testados de acordo com ISO 4649, geralmente mostrando um volume inferior a cerca de 90 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 consequentemente, menor resistência à abrasão.

[00267] A resistência à ruptura, medida pela resistência a ruptura com entalhe por tração dos polímeros da invenção é geralmente de 1000 mJ ou maior, conforme mostra a Tabela 5. A resistência à tração para os polímeros da invenção pode ser tão alta quanto 3000 mJ, ou ainda tão alta quanto 5000 mJ. Os polímeros comparativos geralmente possuem resistências à tração não superiores a 750 mJ.

[00268] A Tabela 5 também mostra que os polímeros da invenção possuem melhor tensão retrativa a uma deformação de 150 por cento (demonstrada por valores de tensão retrativa mais altos) do que algumas amostras comparativas. Os Exemplos Comparativos F*, G* e H* possuem valor de tensão retrativa a uma deformação de 150 por cento de 400 kPa ou menos, ao passo que os polímeros da invenção possuem valores de tensão retrativa a uma deformação de 150 por cento de 500 kPa (Ex.11) a tão alta quanto cerca de 1100 kPa (Ex.17). Os polímeros com valores de tensão retrativa maiores que 150 por cento seria úteis nas aplicações elásticas, tais como fibras elásticas e tecidos, especialmente não tecidos. Outras aplicações incluem fraldas, artigos de higiene, aplicações de

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

[00269] A Tabela 5 também mostra que o relaxamento de tensão (a 50% de deformação) é também melhorado (menos) nos polímeros da invenção, se comparados, por exemplo, ao Exemplo Comparativo G*. Menor relaxamento de tensão significa que o polímero retém melhor sua força em aplicações tais como fraldas e outros vestuários onde se deseja retenção de propriedades elásticas em longos períodos de tempo a temperaturas corporais.

Teste Óptico

Tabela 6

Propriedades Ópticas de Polímero

Ex.	Opacidade interna (percentual)	Transparência (percentual)	Brilho a 45° (percentual)
F*	84	22	49
G*	5	73	56
5	13	72	60
6	33	69	53
7	28	57	59
8	20	65	62
9	61	38	49
10	15	73	67
11	13	69	67
12	8	75	72
13	7	74	69
14	59	15	62
15	11	74	66
16	39	70	65
17	29	73	66
18	61	22	60
19	74	11	52
G*	5	73	56
H*	12	76	59
I*	20	75	59

[00270] As propriedades ópticas reportadas na Tabela 6 baseiam-se em películas moldadas por compressão

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

Extração de Copolímeros em Multibloco

[00271] Os estudos de extração dos polímeros dos Exemplos 5, 7 e Exemplo Comparativo E* são conduzidos. Nos experimentos, a amostra de polímero é pesada dedal de extração de frita de vidro e adaptado a um extrator do tipo Kumagawa. O extrator com a amostra é purgado com nitrogênio, e um frasco de fundo redondo de 500 ml é carregado com 350 ml de dietil éter. O frasco é então adaptado ao extrator. O éter é aquecido durante a agitação. O tempo é anotado quando o éter começa a condensar no dedal, e a extração é deixada prosseguir sob nitrogênio durante 24 horas. Neste momento, o aquecimento é interrompido e a solução deixada esfriar. Qualquer éter remanescente no extrator é retornado para o frasco. O éter no frasco é evaporado sob vácuo à temperatura ambiente, e os sólidos resultantes são purgados a seco com nitrogênio. Qualquer resíduo é transferido para um frasco pesado utilizando lavagens sucessivas com hexano. As lavagens combinadas de hexano são então evaporadas com outra purga de nitrogênio, e o resíduo secado sob vácuo da noite para o dia a 40°C. Qualquer éter remanescente no extrator é purgado a seco com nitrogênio. Um segundo frasco limpo de fundo redondo carregado com 350 ml de hexano é então conectado ao extrator. O hexano é aquecido até refluxo com agitação e mantido sob refluxo durante 24 horas após se observar pela primeira vez condensação de hexano no dedal. O aquecimento é então interrompido e o frasco deixado esfriar. Qualquer hexano

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

[00272] 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 Mole por cento ¹	Solúvel em hexano (g)	Solúvel em haxano (percentual)	C ₈ mole por cento ¹	Resíduo C ₈ mole 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

Exemplos de polímeros adicionais 19A-F, polimerização contínua em solução, catalisador A1/B2 + DEZ

[00273] Polimerizações em solução contínuas são executadas em um reator bem misturado controlado por computador. Solvente de alcanos misturados purificado (Isopar® E disponível de ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (onde usado) são combinados e alimentados a um reator de 27 galões. As alimentações para o reator são medidas por controladores de fluxo de massa. A temperatura da corrente de alimentação é controlada pelo uso de um trocador de calor resfriado com glicol antes de entrar no reator. As soluções de componente catalisador são medidas usando bombas e medidores de fluxo de massa. O reator é operado cheio de líquido em pressão de aproximadamente 550 psig. Ao sair do reator, água e aditivo são injetados na solução polimérica. A água hidrolisa os catalisadores, e termina as reações de polimerização. A solução pós-reactor é então aquecida em preparação para uma desvolatilização de dois estágios. O solvente e monômeros não reagidos são removidos durante o processo de desvolatilização. O fundido polimérico é bombeado até uma matriz para corte de pellet subaquático.

[00274] Detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 8A. Propriedades selecionadas de polímero são providas na Tabela 8B e Tabela 8C.

Tabela 8A: Condições de polimerização para Polímeros 19a-j

Ex	C ₂ H ₄ 1b/h	C ₈ H ₁₆ 1b/h	Solv. 1b/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Conc.	Fluxo	Conc.	Fluxo	Conc.	Fluxo	Conc.	Fluxo	[Zn] ⁴ no polím.		
						Cat. A1 ² ppm	Cat. A1 lb/h	Cat. B2 ³ lb/h	Cat. B2 ppm	Conc. DEZ %p	Fluxo DEZ lb/h	Cocat. 1 lb/h	Fluxo 1 ppm	Cocat. 2 lb/h	Fluxo 2 ppm	
19a	55,29	32,03	323,03	101	120	600	0,25	200	0,42	3,0	0,70	4500	0,65	525	0,33	248
19b	53,95	28,96	325,3	577	120	600	0,25	200	0,55	3,0	0,24	4500	0,63	525	0,11	90
19c	55,53	30,97	324,37	550	120	600	0,216	200	0,609	3,0	0,69	4500	0,61	525	0,33	246
19d	54,83	30,58	326,33	60	120	600	0,22	200	0,63	3,0	1,39	4500	0,66	525	0,66	491
19e	54,95	31,73	236,75	251	120	600	0,21	200	0,61	3,0	1,04	4500	0,64	525	0,49	368
19f	50,43	34,80	330,33	124	120	600	0,20	200	0,60	3,0	0,74	4500	0,52	525	0,35	257
19g	50,25	33,08	325,61	188	120	600	0,19	200	0,59	3,0	0,54	4500	0,51	525	0,16	194
19h	50,15	34,87	318,17	58	120	600	0,21	200	0,66	3,0	0,70	4500	0,52	525	0,70	259
19i	55,02	34,02	333,59	53	120	600	0,44	200	0,74	3,0	1,72	4500	0,70	525	1,65	600
19j	7,46	9,04	50,6	47	120	150	0,22	76,7	0,36	0,5	0,19	-	-	-	-	-

¹ standard em cm³/min² [N-(2,6-di(1-metiletínil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α -naftaleno-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)] hafônio dimetila³ bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)imino)zircônio dimetila⁴ ppm em produto final calculado por balanço de massa

Tabela 8A (cont.): Condições de polimerização para Polímeros 19a-j

Exemplo	Taxa de polímero ⁵ lb/h	Conversão ⁶ % em peso	Polímero % em peso	Eficiência ⁹
19a	83,94	88,0	17,28	297
19b	80,72	88,1	17,2	295
19c	84,13	88,9	17,16	293
19d	82,56	88,1	17,07	280
19e	84,11	88,4	17,43	288
19f	85,31	87,5	17,09	319
19g	83,72	87,5	17,34	333
19h	83,21	88,0	17,46	312
19i	86,63	88,0	17,6	275
19j	-	-	-	-

⁵ taxa de produção de polímero⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator⁷ eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Z

Tabela 8B: Propriedades físicas do polímero

Ex. de Polímero n°.	Dens. (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	Calor de fusão (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	T _{cristaf} (°C)	T _{m - cristaf} (°C)	Área de pico de CRYSTAF (% p)
19g	0,8649	0,9	6,4	7,1	135000	64800	2,1	26	120	92	30	90	90
19h	0,8654	1,0	7,0	7,1	131600	66900	2,0	26	118	88	-	-	-

Tabela 8C : Índice de bloco médio para polímeros exemplares¹

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

1. Informações adicionais com relação ao cálculo dos índices de bloco para vários polímeros são divulgadas no pedido de patente U.S. série nº. No. 11/376,835, intitulado "Interpolímeros de etileno/α-olefina", depositado em 15 de março de 2006, no nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, e outros cedido a Dow Global Technologies Inc., a divulgação do qual é incorporada por referência aqui em sua totalidade.
2. $Zn/C_2 * 1000 = (\text{fluxo de alimentação de Zn} * \text{concentração de Zn} / 1000000 / M_w \text{ do Zn}) / (\text{Fluxo de alimentação total de etileno} * (1 - \text{taxa de conversão de etileno fracional}) / M_w \text{ de Etileno}) * 1000$. Por favor note que "Zn" em "Zn/C₂ * 1000" refere-se à quantidade de zinco em dietil zinco ("DEZ") usada no processo de polimerização, e "C₂" refere-se à quantidade de etileno usada no processo de polimerização.

Exemplos de mistura e extrusão

[00275] Composições de mistura de vários copolímeros de etileno/α-olefina de alta resistência de fundido e um copolímero em blocos inventivo foram preparadas, avaliadas e testadas quanto às propriedades. As composições de mistura foram misturadas em uma extrusora de fuso simples de L/D de 30 para 1, de 0,75 polegada. A extrusora foi equipada com três zonas de temperatura e matriz. A extrusora foi equipada com uma Matriz Garvey. As composições de mistura foram extrudadas em uma temperatura de fundido de 180°C. Os dados da pressão da matriz e torque foram monitorados em três diferentes velocidades de fuso, 10 rpm, 20 rpm e 30 rpm. O artigo extrudado foi examinado quanto a fratura de fundido, lisura superficial, e retenção de formato em todas as três velocidades de fuso da extrusora. O extrudado também foi testado quanto às propriedades físicas incluindo resistência de fundido, propriedades mecânicas, térmicas, e propriedades reológicas. As composições de mistura variaram de cerca de 15 por cento em peso a 85 por cento em peso do copolímero em blocos inventivo. O saldo restante foi um copolímero de etileno/α-olefina de alta resistência de fundido ou PEAD. A Tabela 9 dá informações sobre os polímeros usados nos exemplos.

Resistência de fundido (MS, medida em cN) e Extensibilidade de fundido (ME, medida em mm/s)

[00276] Estas medições foram conduzidas puxando tiras de polímeros ou de mistura fundidas em aceleração constante até que a ruptura ocorresse. A preparação experimental consistiu de um reômetro capilar e um aparelho Rheotens como o dispositivo de coleta. A força requerida para estender

uniaxialmente as tiras foi registrada como uma função da velocidade de coleta. A força máxima atingida antes de quer ressonância de extrusão ou ruptura ocorresse, foi definida como a Resistência de Fundido. A velocidade correspondente na qual a ressonância de extrusão ou ruptura ocorreu foi definida como a Extensibilidade de Fundido.

[00277] Ressonância de extrusão, que terminou em ruptura, foi indicada pelo início de uma oscilação periódica de amplitude crescente no perfil de força medido. Na ausência de qualquer ressonância de extrusão observável, a resistência de fundido foi definida como a força na ruptura. Estes testes foram operados sob as seguintes condições:

Temperatura 1: 190°C para misturas baseadas em PEBD

Temperatura 2: 200°C para misturas baseadas em HMS PP

Comprimento capilar: 30,0 mm

Diâmetro capilar: 2,0 mm

Diâmetro do pistão: 12,0 mm

Velocidade do pistão: 0,265 mm/s

Taxa de cisalhamento: 38,2 s⁻¹

Distância para baixo da extrusão (saída da matriz até as rodas de coleta): 100 mm

Condições de resfriamento: ar ambiente

Aceleração: 2,4 mm/s²

Tabela 9. Informações de resina

Designação do polímero	Grau/Tipo	Tipo de comonômero	Densidade (g/cm ³)	Índice de fundido (190°C, I ₂)
Polímero L* ¹	SLEP ⁶	Buteno	0,910	0,12
Polímero K* ²	SLEP	Buteno	0,870	0,18
Polímero J* ³	SLEP	Buteno	0,875	0,11
Polímero M* ⁴	PEAD	nenhum	0,949	0,08
Polímero 7a ⁵	Copolímero em blocos	Octeno	0,878	0,88

O "Polímero L*" é um polímero disponível de The Dow Chemical

Company sob "Engage® 7086".

O "Polímero K*" é um polímero disponível de The Dow Chemical Company sob "Engage® 7380".

O "Polímero J*" é um polímero disponível de The Dow Chemical Company sob "Engage® 6386".

O "Polímero M*" é um homopolímero de polietileno de alta densidade obtido de Chevron Phillips Chemical Company, L.P., The Woodlands, Texas.

1. A síntese deste polímero é descrita abaixo.

2. "SLEP" quer dizer polímero de etileno substancialmente linear.

Exemplo 7a

[00278] O polímero 7a foi preparado por polimerização contínua em solução, usando Catalisador A1/B2 + DEZ como segue.

[00279] Polimerizações contínuas em solução são executadas em um reator de loop controlado por computador consistindo de uma bomba de fuso circulatória e dois trocadores de calor. Solvente de alcanos misturados purificado (Isopar® E disponível de Exxon Mobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (onde usado) são fornecidos a um reator de loop de 27 galões equipado com um sistema de água temperada para controle de temperatura. As alimentações para o reator são medidas por controladores de fluxo de massa. O solvente é combinado com 1-octeno, etileno e hidrogênio (onde usado) e alimentado ao reator. A temperatura de alimentação da solução de solvente/monômero é controlada usando um trocador de calor resfriado com glicol antes de entrar no reator. Esta corrente entra em dois pontos de injeção do reator de loop. As soluções de componente catalisador são

medidas usando bombas e medidores de fluxo de massa e são introduzidas na linha próximas da sucção da bomba do reator de loop. O reator é operado cheio de líquido a aproximadamente 500 psig com uma recirculação interna rápida. Ao sair do reator, água e aditivo são injetados na solução polimérica. A água hidrolisa os catalisadores, terminando as reações de polimerização. Alguns dos aditivos são antioxidantes que permanecem com o polímero e atuam como estabilizantes para impedir degradação do polímero enquanto em armazenagem e durante a fabricação. A solução pós-reactor é superaquecida a partir da temperatura do reator ($>110^{\circ}\text{C}$) até $210\text{--}250^{\circ}\text{C}$ em preparação para uma desvolatilização em dois estágios. O solvente e monômeros não reagidos são removidos durante o processo de desvolatilização. O fundido polimérico é bombeado até uma matriz para corte de pellet subaquático.

[00280] Detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 9a.

Tabela 9a

Ex	C ₂ H ₄	C ₈ H ₁₆	Solv.	H ₂	T	Cat. A1	Fluxo Cat. A1	Cat. B2 ³	Fluxo Cat. B2	Conc. DEZ	Fluxo DEZ	Conc. Cocat. 1	Fluxo Cocat. 1
	kg/h	kg/h	kg/h	sccm ¹	°C	ppm	kg/h	ppm	kg/h	%	kg/h	ppm	kg/h
7a	25,08	14,53	146,52	101	120	600	0,11	200	0,19	3,0	0,32	4500	0,29

Ex	Conc. Cocat. 2	Fluxo Cocat. 2	Zn no polím.	Taxa Polim. ⁵	Conv. ⁶	Sólidos	Efic. ⁷
	ppm	kg/h	ppm	kg/h			
7a	525	0,15	248	38,07	88,0	17,28	297

¹ standard cm³/min

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

³ bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zircônio dimetila [00281] ⁴ ppm no produto final

⁵ taxa de produção do polímero

⁶ conversão porcentual de etileno no reator

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

Misturas poliméricas e comparativos

[00282] Os dados seguintes na Tabela 10 foram obtidos em composições de mistura contendo um polímero de etileno/α-olefina de alta resistência de fundido P*, ENGAGE® 6386 disponível de The Dow Chemical Company e o polímero 7a.

Tabela 10. Dados da extrusão

		Pressão na Matriz (PSI)		
Composição (% em peso)		10 RPM	20 RPM	30 RPM
Polímero 7a	Polímero J*			
100%	0%	68	76	85
85%	15%	23	47	72
70%	30%	19	38	51
50%	50%	23	38	50
30%	70%	25	47	59
15%	85%	31	49	59
0%	100%	66	83	96

		Torque da extrusora (m - g)		
Composição (% em peso)		10 RPM	20 RPM	30 RPM
Polímero 7a	Polímero J*			
100%	0%	3000	4300	5100
85%	15%	3100	4000	4800
70%	30%	3000	4000	4800
50%	50%	2800	3800	4400
30%	70%	2500	3600	4200
15%	85%	2600	3400	4000
0%	100%	2300	3100	3700

Superfície do extrudado (observações)

Composição (% em peso)		10 RPM	20 RPM	30 RPM
Polímero 7a	Polímero J*			
100%	0%	fratura de fundido	fratura de fundido	fratura de fundido
85%	15%		sem fratura de fundido	-
70%	30%		sem fratura de fundido	-
50%	50%		sem fratura de fundido	-
30%	70%		sem fratura de fundido	-
15%	85%		sem fratura de fundido	-
0%	100%	sem fratura de fundido	Leve fratura de fundido	fratura de fundido

[00283] Os seguintes dados de propriedades físicas nas Tabelas 11 e 12 foram obtidos em composições de mistura contendo um polímero de etileno/α-olefina (EAO) de alta resistência de fundido e o interpolímero inventivo (polímero 7a).

Tabela 11. Dados de resina

Amostra	Tipo de grau	Dens. g/cm ³	I ₂ dg/min	I ₁₀ /I ₂ dg/min	% comp. A (Vesúvio)	% comp. B
Polímero L*	EB	0,901	0,12	22,2	0	100
Polímero K*	EB	0,87	0,18	10,5	0	100
Polímero J*	EP	0,875	0,11	27,6	0	100
Polímero M*	PEAD	0,949	0,08	25	0	100
Polímero 7a	EO	0,878	0,88	7,1	100	0
<hr/>						
Misturas						
Polímero 7a	EO	0,878	0,88	7,1	100	0
Polímero L*		0,884	0,73	7,8	85	15
Pol. L* - Pol. 7a		0,886	0,6	8,5	70	30
Pol. L* - Pol. 7a		0,891	0,35	12,5	50	50
Pol. L* - Pol. 7a		0,893	0,35	11,2	30	70
Pol. L* - Pol. 7a		0,895	0,24	14,9	15	85
Polímero L*	EB	0,901	0,12	22,2	0	100
Polímero 7a	EO	0,878	0,88	7,1	100	0
Pol. K* - Pol. 7a		0,875	0,76	6,7	85	15
Pol. K* - Pol. 7a		0,874	0,59	7,6	70	30
Pol. K* - Pol. 7a		0,874	0,3	11,9	50	50
Pol. K* - Pol. 7a		0,872	0,3	9	30	70
Pol. K* - Pol. 7a		0,871	0,17	13	15	85
Polímero K*	EB	0,87	0,18	10,5	0	100
Polímero 7a	EO	0,878	0,88	7,1	100	0
Pol. J* - Pol. 7a		0,876	0,73	8,3	85	15
Pol. J* - Pol. 7a		0,876	0,52	11,3	70	30
Pol. J* - Pol. 7a		0,876	0,51	10,6	50	50
Pol. J* - Pol. 7a		0,878	0,31	16,1	30	70
Pol. J* - Pol. 7a		0,876	0,26	18,2	15	85
Polímero J*	EB	0,875	0,11	27,6	0	100
Polímero 7a	EO	0,878	0,88	7,1	100	0
Pol. M* - Pol. 7a		0,892	0,75	8,1	85	15
Pol. M* - Pol. 7a		0,898	0,59	8,5	70	30
Pol. M* - Pol. 7a		0,912	0,37	12,5	50	50
Pol. M* - Pol. 7a		0,914	0,28	13,8	30	70
Pol. M* - Pol. 7a		0,922	0,2	19,3	15	85
Polímero M*	EB	0,949	0,08	25	0	100

“EB” refere-se a um copolímero de etileno/buteno

“EO” refere-se a um copolímero de etileno/octano

“EP” refere-se a um copolímero de etileno/propileno,

“PEAD” refere-se a polietileno de alta densidade

“Polímero L*” é um polímero disponível de The Dow Chemical Company sob “Engage® 7086”.

“Polímero K*” é um polímero disponível de The Dow Chemical Company sob “Engage® 7380”.

“Polímero J*” é um polímero disponível de The Dow Chemical Company sob “Engage® 6386”.

“Polímero M*” é um homopolímero de polietileno de alta densidade obtido de Chevron Phillips Chemical Company, L.P., The Woodlands, Texas.

Tabela 12. Várias propriedades físicas de misturas

Amostra	Res. à tração (MPa)	SD (MPa)	Tensão na rupt. (%)	Tensão SD na rupt. (%)	Def. por comp. a 21°C	Def. por comp. a 70°C	Res. fundido (cN)	Extratibilidade mm/s	T _c (°C)	T _m (°C)	Calor de fusão (J/g)	Cryst. (% em peso)	Temp. pico Crystaf (°C)	Razão de reol. (0,1/100)
Polímero L*	33	2,0	839	86	33,0	86,6	9,2	130	83	93	90	31		28,9
Polímero K*	15	1,3	799	29	22,8	100,0	13	100	42	50	46	16		13
Polímero J*	8	0,3	977	13	38,1	100,0	9,2	107	51	53	55	19		52,1
Polímero M*	36	0,7	785	14	27,0	66,8	20	65	128	131	190	65		36,2
Polímero 7a	18	0,2	1086	6	22,4	44,7	3,5	175	98	120	57	20	47,3	4,6
<hr/>														
Misturas														
Polímero 7a	18	0,2	1086	6	22,4	44,7	3,5	175	98	120	57	20	47,3	4,6
Pol.L*-Pol.7a									90	89	85	29		6,3
Pol.L*-Pol.7a	25	1	992	12	18,7	63,5	5,2	150	103	88	82	28		8,6
Pol.L*-Pol.7a									104	119	86	30		9,6
Pol.L*-Pol.7a	34	1	887	3	26,1	76,3	6,7	94	104	119	84	29		16,6
Polímero L*									104	120	45	16		19,9
Polímero L*	33	2,0	839	86	33,0	86,6	9,2	130	83	93	90	31		28,9

Tabela 12 (continuação). Várias propriedades físicas de misturas

Amostra	Res. à tração (MPa)	SD (MPa)	Tensão na rupt. (%)	Tensão SD na rupt. (%)	Def. por comp. a 21°C	Def. por comp. a 70°C	Res. fundido (cN)	Extra-tibilidade mm/s			Calor de fusão (J/g)	Cryst. (% em peso)	Temp. pico Crystaf (°C)	Razão de reol. (0,1/100)
Polímero 7a	18	0,2	1086	6	22,4	44,7	3,5	175	98	120	57	20	47,3	4,6
Pol.K*-Pol.7a									78	119	49	17		5,5
Pol.K*-Pol.7a	16	1	955	17	16,4	53,8	5,5	160	101	119	63	21		6,2
Pol.K*-Pol.7a									103	120	53	18		6,5
Pol.K*-Pol.7a	17	1	875	22	29,3	93,2	8,6	106	102	120	53	18		9,5
Pol.K*-Pol.7a									103	119	55	19		10,7
Polímero K*	15	1,3	799	29	22,8	100,0	13	100	42	50	46	16		13
Polímero 7a	18	0,2	1086	6	22,4	44,7	3,5	175	98	120	57	20	47,3	4,6
Pol.J*-Pol.7a									95	119	51	18		7
Pol.J*-Pol.7a	15	1	1178	34	23,2	54,2	6,2	175	98	119	53	18		8,8
Pol.J*-Pol.7a									102	119	67	23		12,7
Pol.J*-Pol.7a	14	1	1234	42	35,9	81,9	7,5	140	104	119	66	23		25,3
Pol.J*-Pol.7a									105	119	45	16		31,9
Polímero J*	8	0,3	977	13	38,1	100,0	9,2	107	51	53	55	19		52,1

Tabela 12 (continuação). Várias propriedades físicas de misturas

Amostra	Res. à tração (MPa)	SD (MPa)	Tensão na rupt. (%)	Tensão SD na rupt. (%)	Def. por comp. a 21°C	Def. por comp. a 70°C	Res. fundido (cN)	Extratibilidade mm/s			Calor de fusão (J/g)	Cryst. (% em peso)	Temp. pico Crystaf (°C)	Razão de reol. (0,1/100)
Polímero 7a	18	0,2	1086	6	22,4	44,7	3,5	175	98	120	57	20	47,3	4,6
Pol.M*-Pol.7a									118	130	170	58		5,5
Pol.M*-Pol.7a	24	1	985	17	22,4	39,9	7,3	125	118	130	119	41		7,2
Pol.M*-Pol.7a														12,7
Pol.M*-Pol.7a	35	0	913	13	29,9	50,5	13	86	115	126	95	33		18,2
Pol.M*-Pol.7a									118	124	77	26		26,9
Polímero M*	36	0,7	785	14	27,0	66,8	20	65	128	131	190	65		36,2

[00284] Várias plotagens foram construídas baseadas nos dados acima. A figura 8 mostra as plotagens obtidas de medições de resistência de fundido para vários polímeros e misturas dos mesmos. A figura 9 mostra plotagens de resistência à tração como uma função do porcentual em peso de uma poliolefina adicionada (rotulada como "Modificador de Porcentual"). A figura mostra que a mistura do interpolímero inventivo com ENGAGE® 7086 e PEAD Marlex reforça significativamente a resistência da tração das misturas em comparação com o interpolímero inventivo puro. A figura 10 mostra plotagens de resistência de fundido como uma função da porcentagem em peso de uma poliolefina adicionada. A figura mostra que a mistura do interpolímero inventivo com PEAD e ENGAGE® reforça a resistência de fundido. PEAD reforça a resistência de fundido relativamente mais do que alcançado por mistura com polímeros ENGAGE®. A figura 11 mostra plotagens de deformação por compressão a 21°C como uma função do porcentual em peso de uma poliolefina adicionada. A figura 12 mostra plotagens de deformação por compressão a 70°C como uma função do porcentual em peso de uma poliolefina adicionada. As figuras sugerem que parece existir alguma sinergia entre o interpolímero inventivo e PEAD.

[00285] Como demonstrado acima, configurações da invenção provêm várias misturas poliméricas adequadas para extrusões de perfil para produzir perfis e gaxetas. Os perfis e gaxetas têm boa deformação por compressão e aumentam as temperaturas de serviço. As misturas provêm velocidades de linha melhoradas, superfícies lisas e reduzem fratura de fundido. Portanto, taxas de sucata devida a defeitos superficiais são reduzidas. A resistência de fundido reforçada provê maior

retenção de forma para perfis extrudados e gaxetas e permite taxa de produção mais alta. Vantagens e características adicionais são aparentes àqueles experientes na técnica.

[00286] Embora a invenção tenha sido descrita com relação a um número de configurações, as características específicas de uma configuração não devem ser atribuídas a outras configurações da invenção. Nenhuma única configuração é representativa de todos os aspectos da invenção. Em algumas configurações, as composições ou métodos podem incluir numerosos compostos ou etapas não mencionadas aqui. Em outras configurações, as composições ou métodos não incluem, ou são substancialmente livres de quaisquer compostos ou etapas não enumeradas aqui. Variações e modificações a partir das configurações descritas existem. Finalmente, qualquer número divulgado aqui deve ser interpretado a significar aproximadamente, independente de se a palavra "cerca de" ou "aproximadamente" é usada ao descrever o número. As reivindicações anexas pretendem cobrir todas aquelas modificações e variações que caiam dentro do escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Mistura polimérica, caracterizada pelo fato de compreender:

(i) pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina, sendo que o interpolímero de etileno/α-olefina é um interpolímero multibloco compreendendo pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco macio distribuído aleatoriamente ao longo da cadeia de polímero e ligado de forma linear, o bloco duro é uma unidade polimerizada na qual o etileno está presente em uma quantidade superior a 95 por cento em peso, o bloco macio é uma unidade polimerizada compreendendo etileno e o conteúdo de comonômero é superior a 5 por cento em peso, o interpolímero de etileno/α-olefina consistindo de pelo menos 60 por cento em moles de etileno com base no peso total do interpolímero e uma α-olefina selecionada a partir do grupo consistindo de 1-buteno, 1-hexeno, e 1-octeno; e

(a) tem uma M_w/M_n de 1,7 a 2,9, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas/centímetros cúbicos, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

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

(ii) pelo menos uma poliolefina com uma resistência de fundido de pelo menos 6 centiNewtons (cN).

2. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina ter uma M_w/M_n de 1,7 a 2,9, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas/centímetros cúbicos, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

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

3. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina ter uma M_w/M_n de 1,7 a 2,9 e exibe um calor de fusão, ΔH em J/g, e um delta quantidade, ΔT , em graus Celsius definido como a diferença de temperatura entre o pico mais alto de DSC e o pico mais alto de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

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

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

sendo que o pico de CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF é 30°C .

4. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina ter recuperação elástica, Re , em porcentagem a 300 por cento da tensão e 1 ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/α-olefina, e tem uma densidade, d , em gramas/centímetros cúbicos, sendo que os valores de Re e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/α-olefina é livre de uma fase reticulada:

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

5. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de os valores numéricos de Re e d satisfazerem a seguinte relação:

$$Re > 1491 - 1629(d)$$

6. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de os valores numéricos de Re e d satisfaçarem a seguinte relação:

$$Re > 1501 - 1629(d)$$

7. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de os valores numéricos de Re e d satisfaçarem a seguinte relação:

$$Re > 1511 - 1629(d)$$

8. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina ter:

(a) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, a fração tendo um índice de bloco de pelo menos 0,5 e até 1 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de 1,7 a 2,9; ou

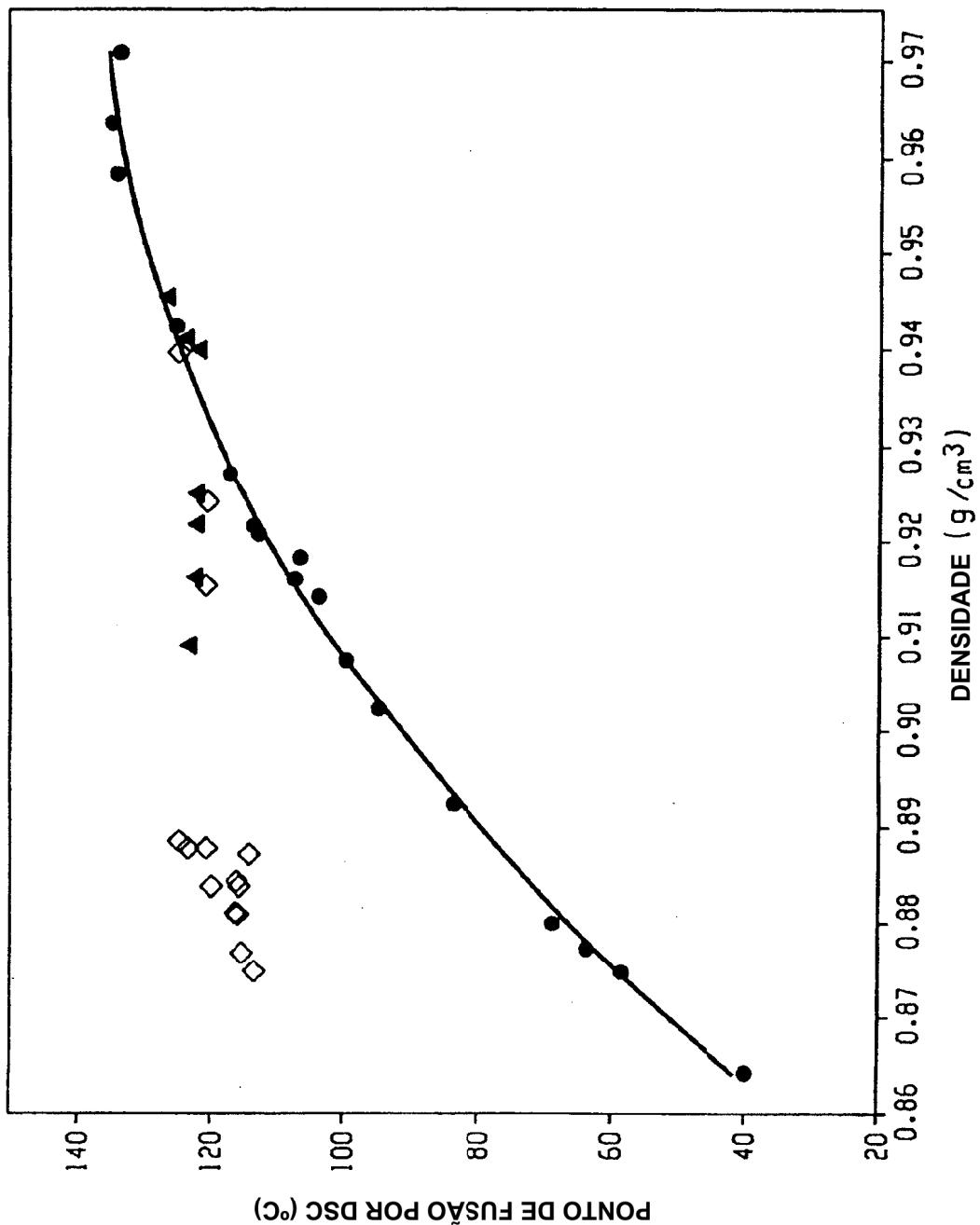
(b) um índice médio de bloco maior que zero e até 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , de 1,7 a 2,9.

9. Mistura polimérica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina ter um conteúdo comonômero de uma fração TREF que elui entre 40°C e 130°C maior que ou igual à quantidade $(-0.2013)T + 21.07$, em que T é o valor numérico da temperatura de eluição máxima medida em °C.

10. Mistura polimérica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina ter um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de 1:1 a 10:1.

11. Mistura polimérica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de a α-olefina ser 1-octeno.
12. Mistura polimérica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina estar presente na faixa de 5% a 95% em peso da composição total.
13. Mistura polimérica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de a poliolefina ser um homopolímero.
14. Mistura polimérica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de a poliolefina ser um polipropileno.
15. Mistura polimérica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de a poliolefina ser um polietileno.
16. Mistura polimérica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de a poliolefina ser um polietileno de alta densidade.
17. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de o polietileno estar presente na faixa de 5% a 95% em peso da composição total.
18. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de o polietileno estar presente na faixa de 10% a 50% em peso da composição total.
19. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de o polietileno estar presente na faixa de 10% a 30% em peso da composição total.

20. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de o polietileno ser um interpolímero de etileno/ α -olefina homogêneo linear.
21. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de o polietileno ser um interpolímero de etileno/ α -olefina homogêneo linear.
22. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de a poliolefina ser selecionada a partir de polietileno de baixa densidade (PEBD), interpolímero de etileno/ α -olefina heterogeneamente ramificado, polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD), polímeros de etileno lineares (SLEP), e polímero de etileno homogeneamente ramificado.
23. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de a poliolefina ser selecionada de polipropileno de baixa densidade e polipropileno de alta densidade.



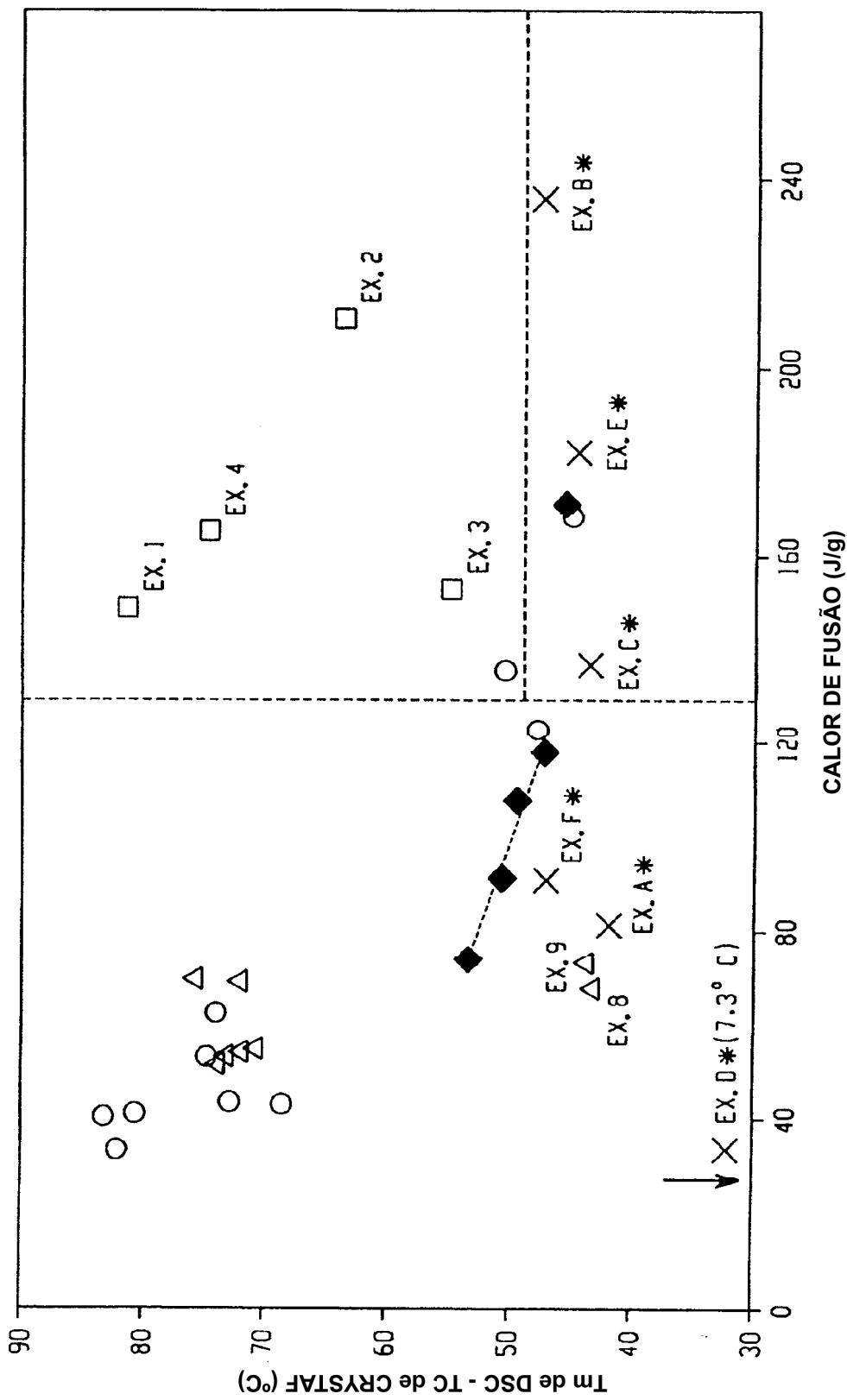
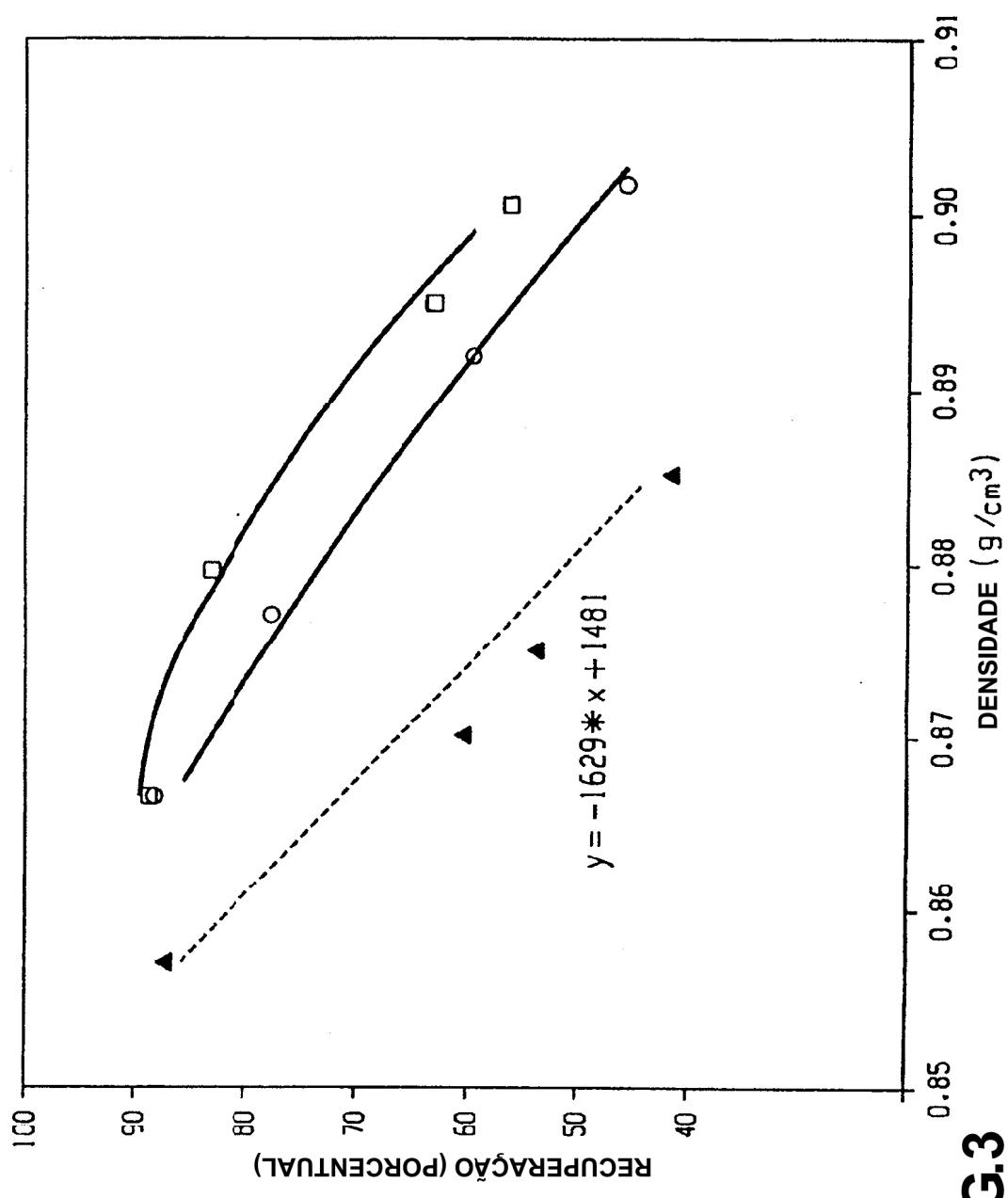
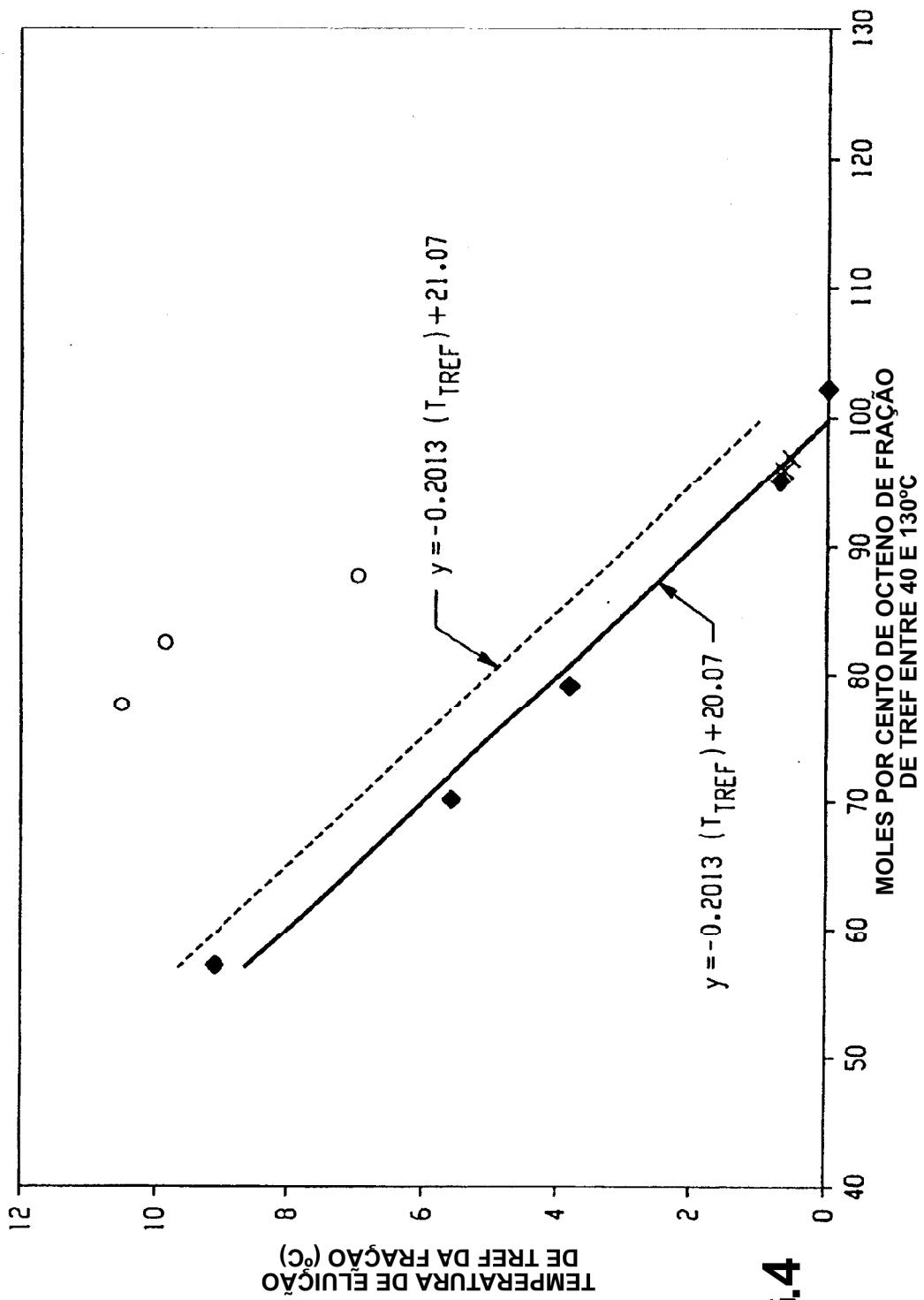


FIG.2

3/10



4/10



5/10

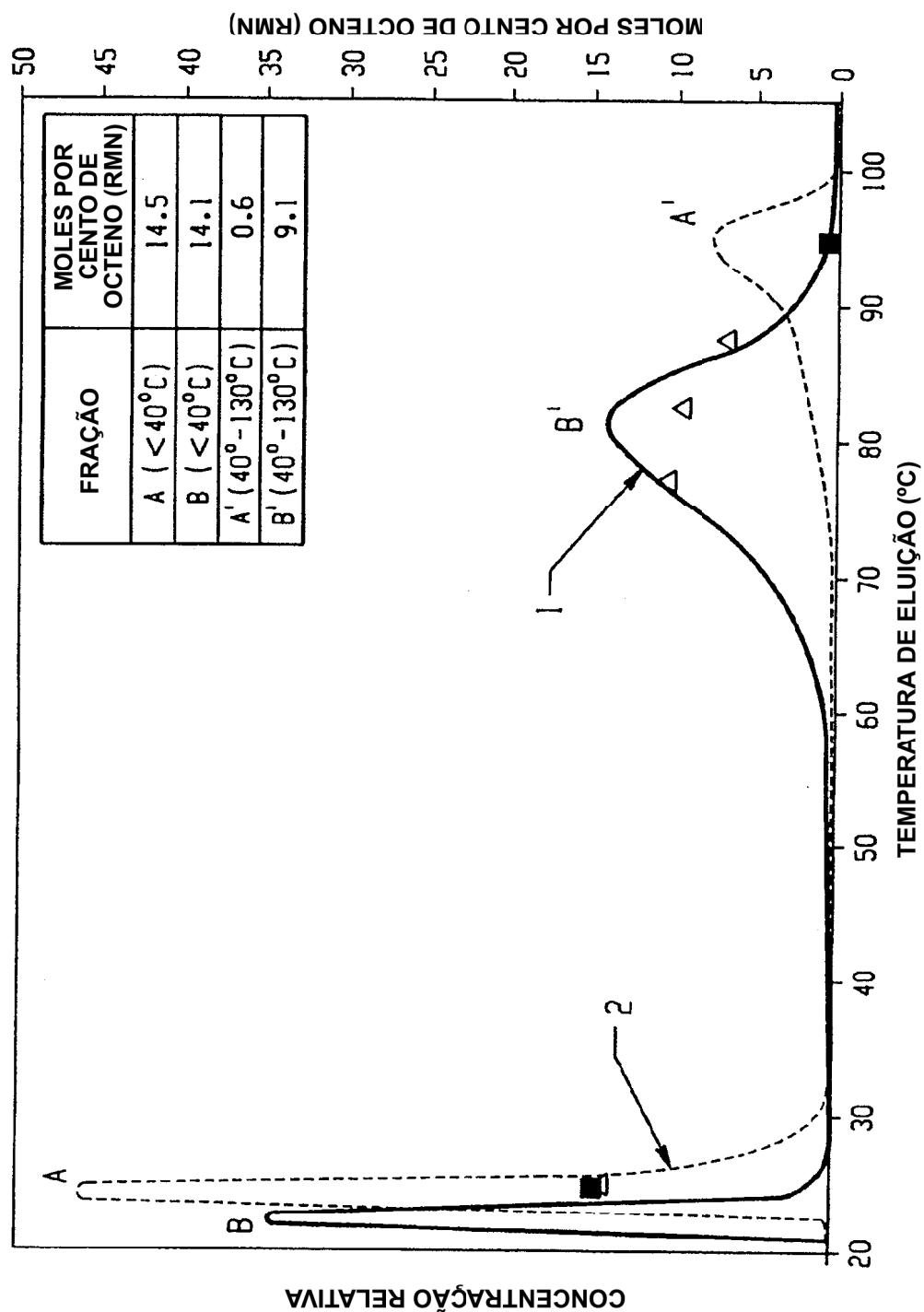


FIG.5

6/10

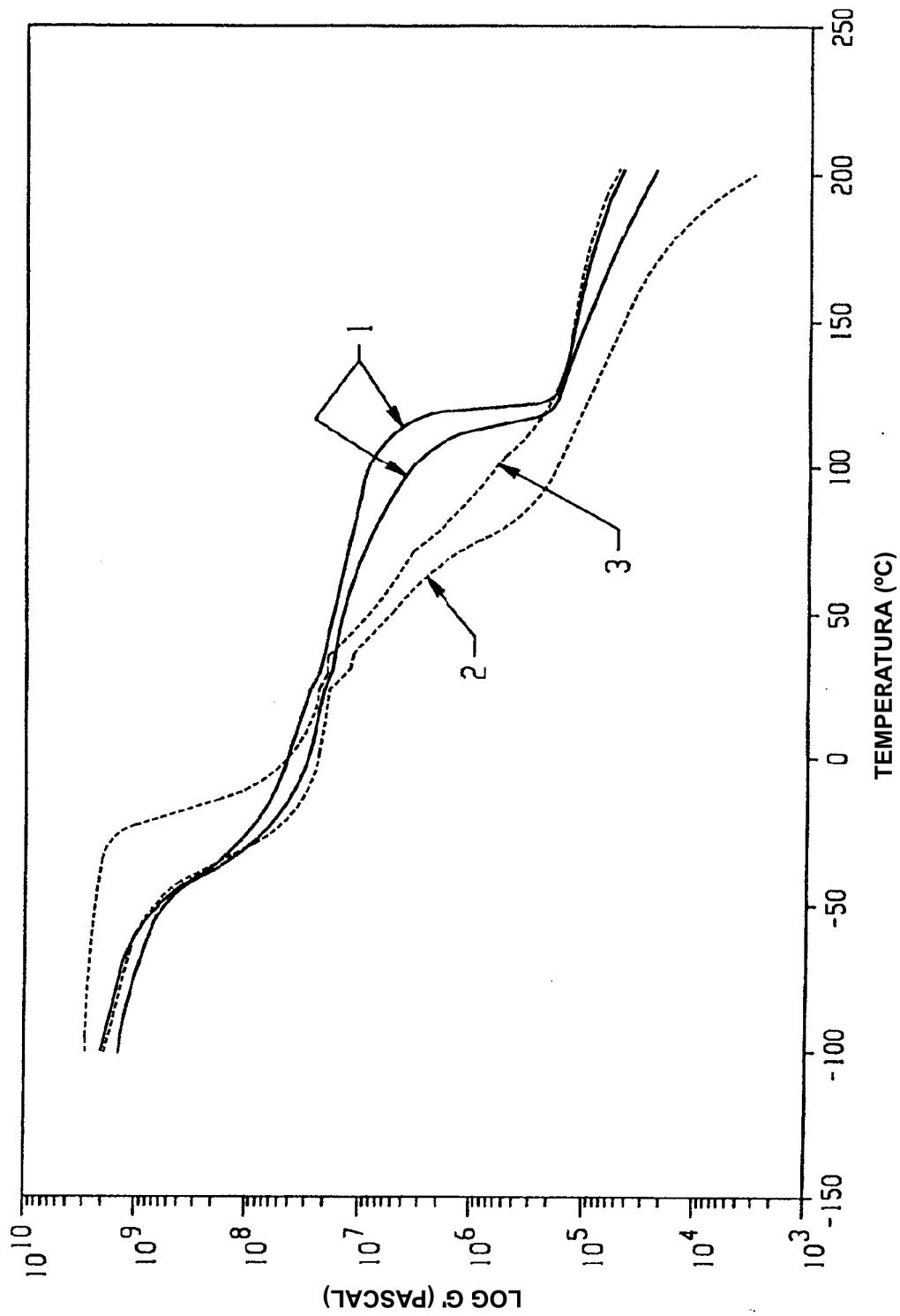
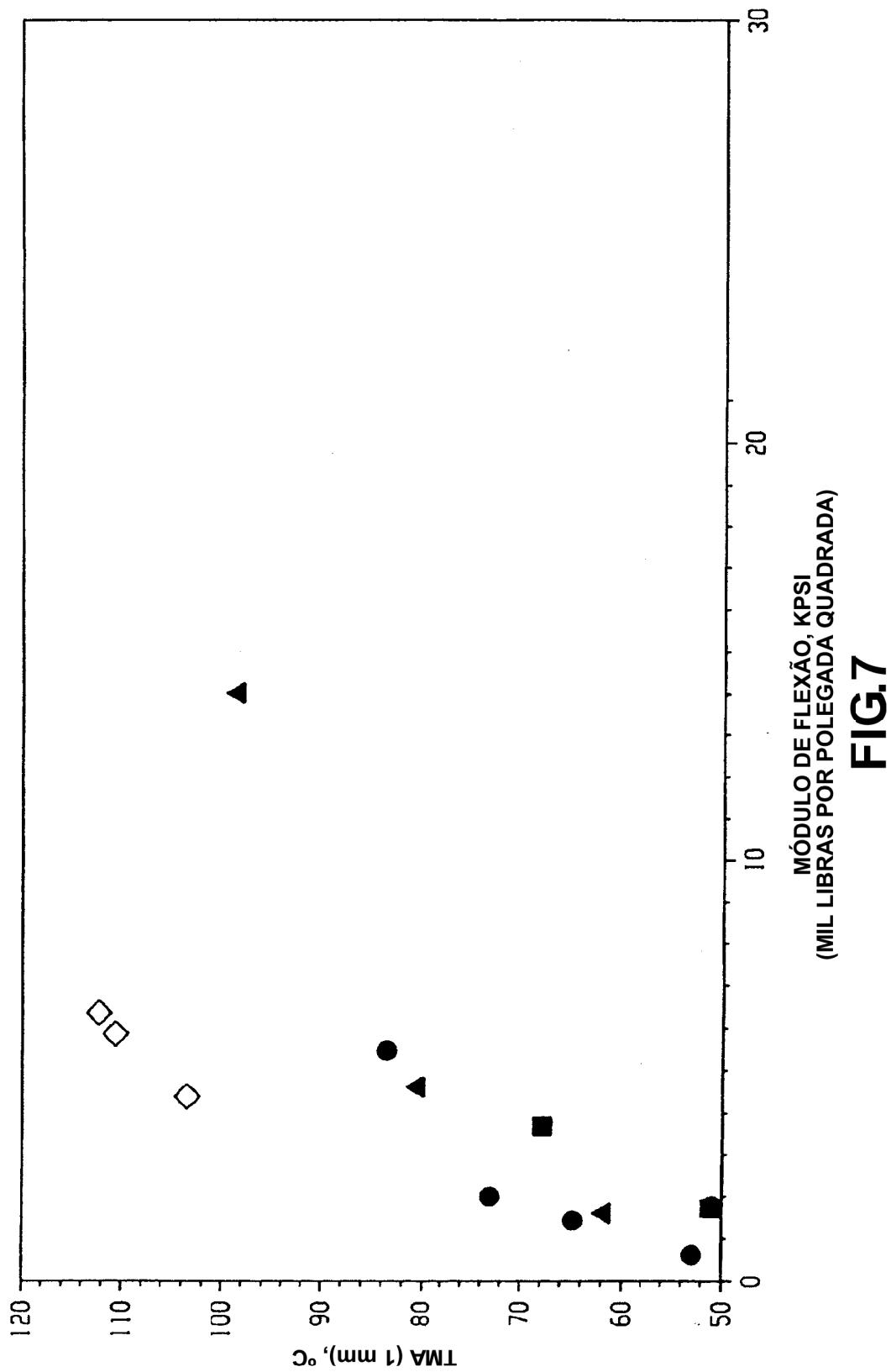


FIG.6

7/10



8/10

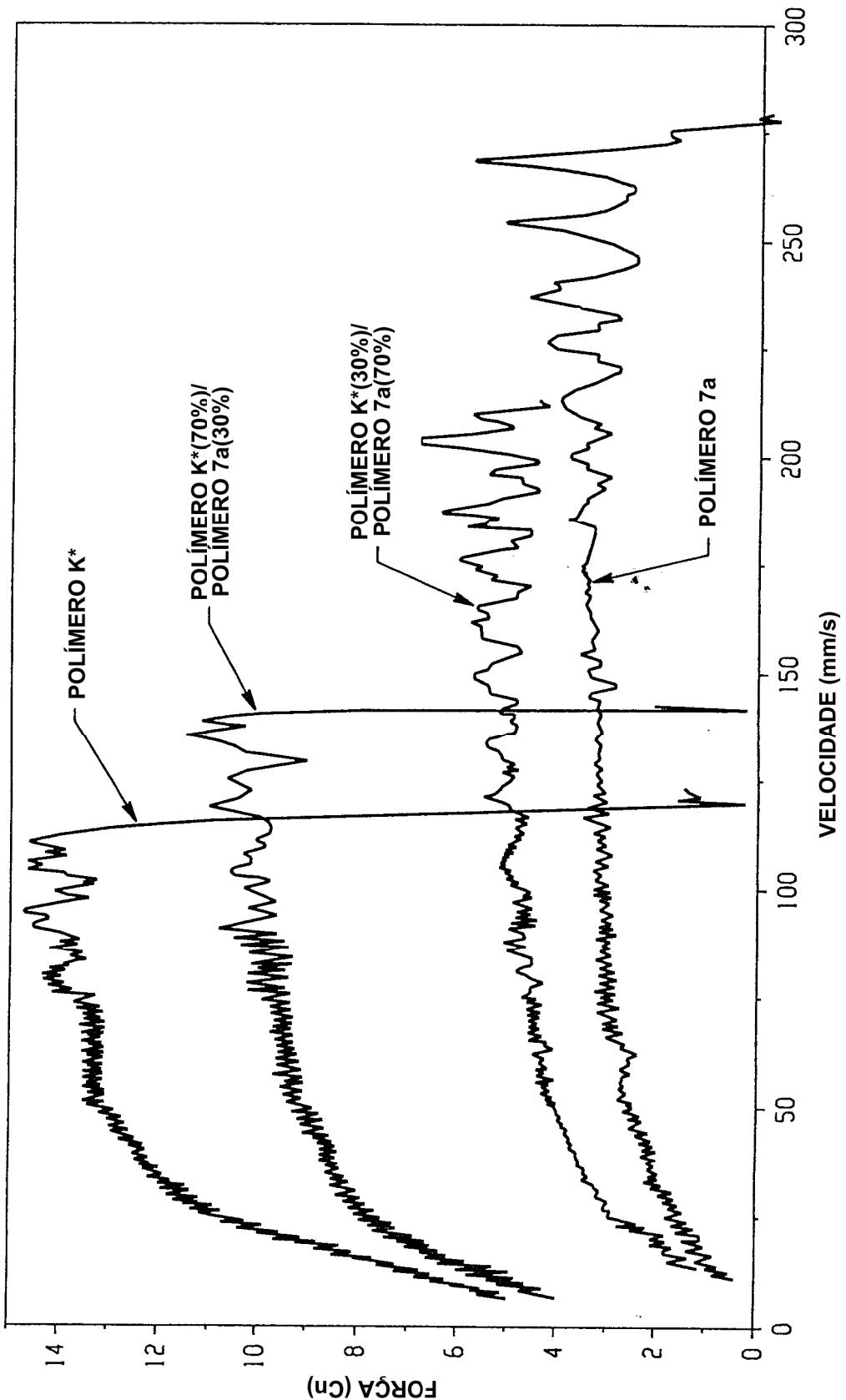


FIG.8

9/10

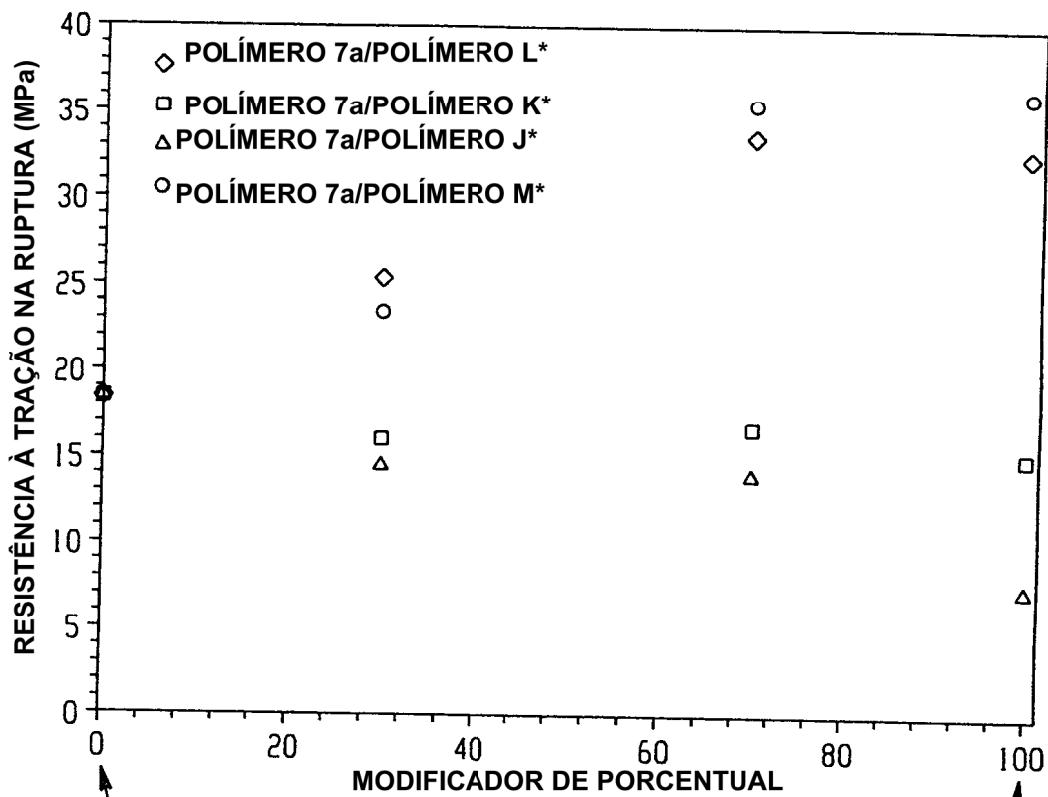


FIG.9

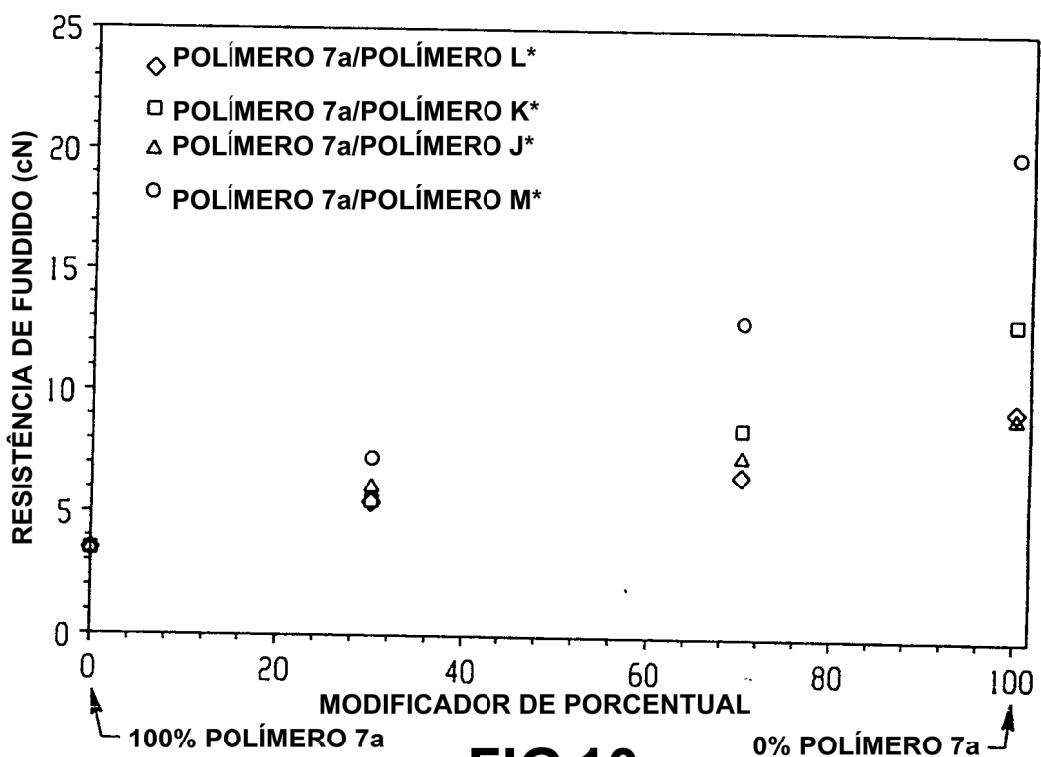


FIG.10

10/10

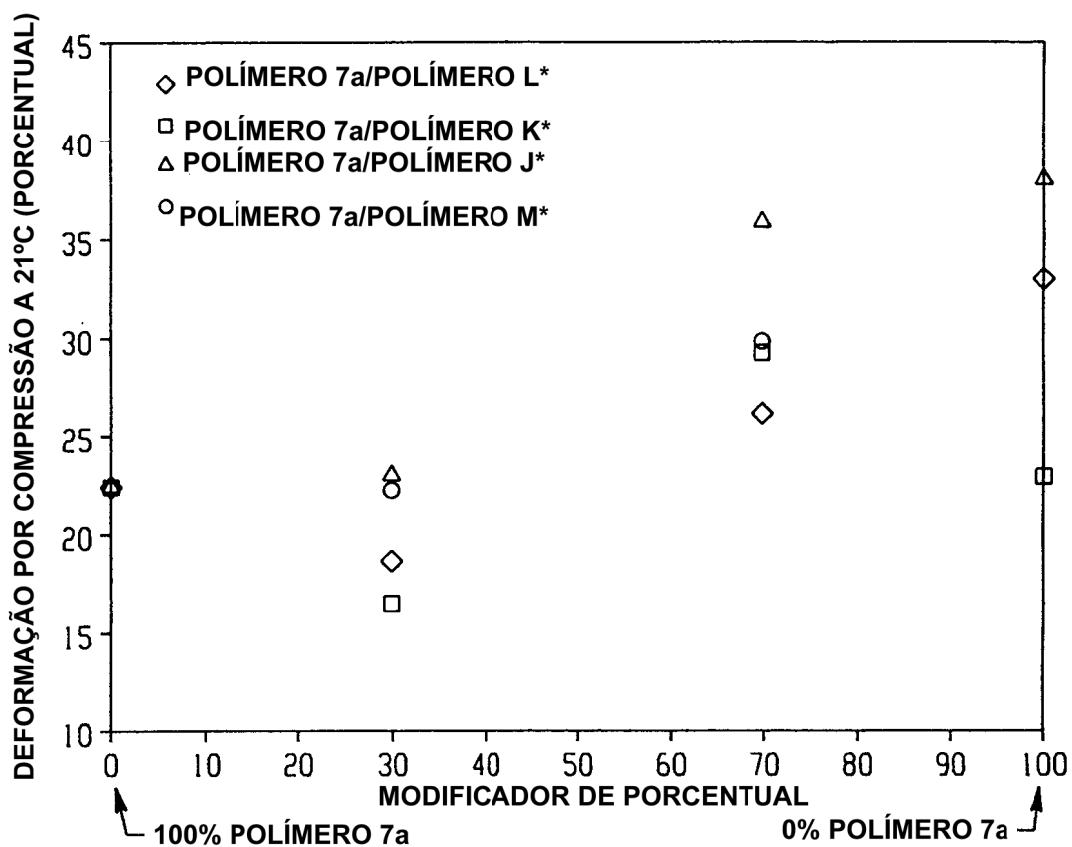


FIG.11

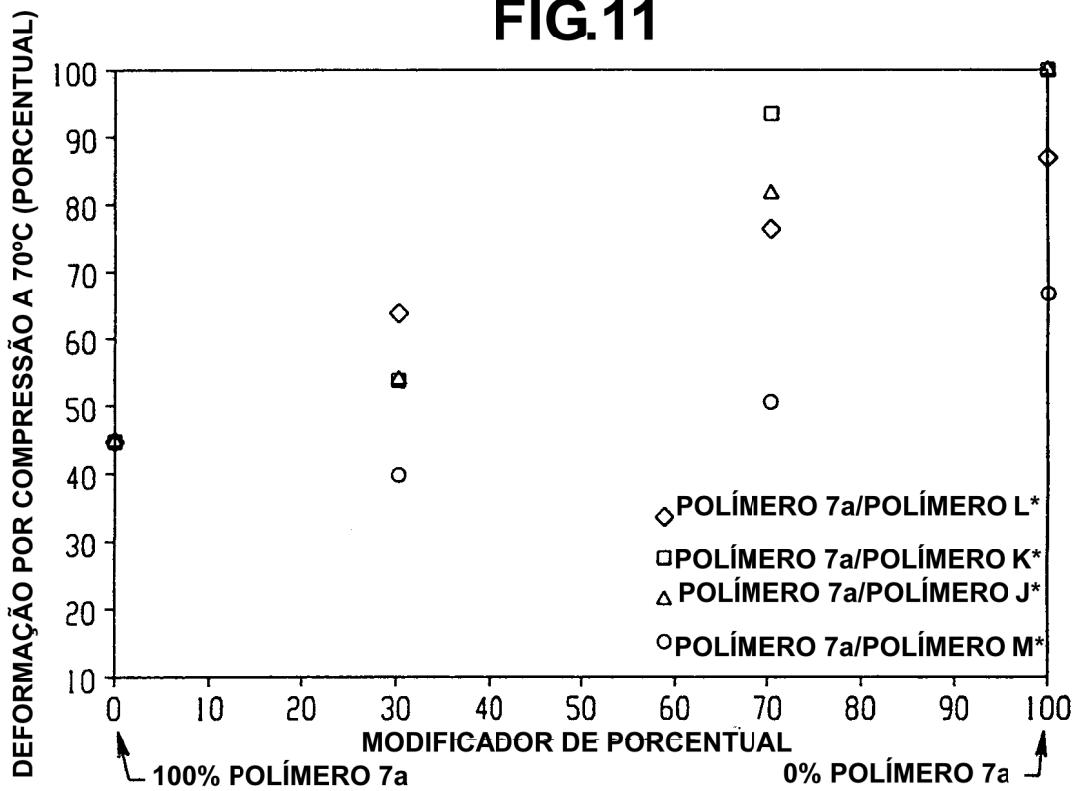


FIG.12