



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

(11) PI 0609817-7 B1



(22) Data do Depósito: 15/03/2006

(45) Data de Concessão: 24/09/2019

(54) Título: MISTURA DE POLÍMEROS E ARTIGO MOLDADO FLEXÍVEL

(51) Int.Cl.: C08L 23/08; C08F 210/16; C08F 295/00; C08F 297/08; C08L 23/04; (...).

(52) CPC: C08L 23/0807; C08F 210/16; C08F 295/00; C08F 297/08; C08L 23/04; (...).

(30) Prioridade Unionista: 16/09/2005 US 60/718,245; 17/03/2005 US PCT/US2005/008917.

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

(72) Inventor(es): STEPHEN MARK HOENIG; YUNWA WILSON CHEUNG; DAN MOLDOVAN; WENBIN LIANG; CHUIWAY ALICE CHEUNG; RAY AVERY LEWIS; JOHN NEWTON.

(86) Pedido PCT: PCT US2006009856 de 15/03/2006

(87) Publicação PCT: WO 2006/102154 de 28/09/2006

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

(57) Resumo: MISTURA DE POLÍMEROS E ARTIGO MOLDADO FLEXÍVEL. Misturas de polímeros compreendendo 1) pelo menos 1 copolímero de etileno/244>-olefina e 2) pelo menos uma poliolefina, ou pelo menos um copolímero em bloco estirênico, ou combinações destes. Tais poliolefinas incluem, mas não estão limitadas a, polietileno de alta densidade de alto ponto de fusão e polipropileno de alta densidade de alto ponto de fusão. Os interpolímeros de etileno/244>-olefina são copolímeros em bloco aleatórios compreendendo pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco macio. As poliolefinas podem ser homopolímeros ou interpolímeros. As misturas de polímeros resultantes poderão ser usadas para fazer artigos moldados flexíveis.

"MISTURA DE POLÍMEROS E ARTIGO MOLDADO FLEXÍVEL".

Campo da invenção

[001] Esta invenção refere-se a misturas de polímeros compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina e pelo menos uma poliolefina, métodos para fazer tais misturas e produtos moldados feitos a partir de tais misturas.

Antecedentes da invenção

[002] A manufatura de bens duráveis nos Estados Unidos por si só envolve o consumo de milhões de toneladas por ano de plásticos. Bens duráveis são produtos manufaturados capazes de longa utilidade que são encontrados em diversos mercados, tais como automotivo, da construção civil, médico, alimentício e de bebidas, elétrico, de eletrodomésticos, de máquinas para escritórios, e de consumo. Algumas aplicações nesses mercados requerem os usos de polímeros flexíveis ou de misturas de polímeros. Essas aplicações incluem, mas não estão limitadas a, brinquedos, prendedores, cabos de toque macio, protetores de borracha para pára-choques, pisos, tapetes para automóveis, rodas, roldanas, móveis e pés para eletrodomésticos, etiquetas, selos, gaxetas, tais como gaxetas estáticas e dinâmicas, portas automotivas, frisos de pára-choques, componentes de grelhas, painéis de balancins, mangueiras, alinhavos, suprimentos para escritórios, selos, forrações, diafragmas, tubos, tampas, rolhas, pontas de êmbolos, sistemas de liberação, artigos de cozinha, sapatos, palmilhas de sapatos, e solados de sapatos.

[003] Para uso em aplicações em bens duráveis, deseja-se que polímeros e misturas de polímeros possuam boa

processabilidade (p. ex., moldabilidade) aparência atraente (p. ex., clara ou colorível) propriedades superficiais adequadas (p. ex., boa adesão a substratos, sensação de toque borrachosa, não-pegajosidade, e boa pintabilidade), e uma boa combinação de propriedades mecânicas (p. ex., flexibilidade, resistência térmica, resistência à abrasão e/ou ao arranhamento, tenacidade, resistência tensil, e bom limite máximo de deformação por compressão). Tais polímeros possuem propriedades adequadas para bens duráveis incluem poli(cloreto de vinila) flexível (PVC-f), poli(estireno-butadieno-estireno) (SBS), poli(estireno-etileno/butadieno-estireno) (SEBS), vulcanizados termoplásticos (TPV), poli(uretano) termoplástico (TPU), e poliolefinas, tais como homopolímeros de poliolefinas e interpolímeros de poliolefinas.

[004] Algumas poliolefinas, tais como polipropileno (PP) e polietileno de baixa densidade (PEBD) encontraram grande aceitação para uso em aplicações em bens duráveis pela sua facilidade de moldagem, boa resistência térmica e propriedades mecânicas. Ademais, muitas formulações baseadas em misturas de poliolefinas e outros polímeros foram desenvolvidos para encontrar as demandas requeridas para a produção de peças para bens duráveis. Por exemplo, uma mistura de polipropileno e polietileno poderá ser usada para manufaturar fibras para aplicações em turfa artificial.

[005] Ademais, alguns polímeros flexíveis incluindo alguns homopolímeros de poliolefinas ou interpolímeros de poliolefinas poderão ser pegajosos, o que é uma propriedade indesejável em algumas aplicações de processos. Em geral,

aditivos tais como amidas de ácidos graxos, ceras ou outros polímeros não pegajosos poderão ser misturados com tais polímeros flexíveis para reduzir sua pegajosidade. Entretanto, tais aditivos são eficazes apenas até um certo grau e são conhecidos por terem algumas propriedades indesejáveis próprias.

[006] A despeito da disponibilidade de uma variedade de poliolefinas e suas misturas, existe uma necessidade contínua de novos polímeros ou novas misturas de polímeros que tenham propriedades e características de desempenho melhoradas.

Sumário da invenção

[007] As necessidades mencionadas acima são atingidas por diversos aspectos das invenções. Em um aspecto, a invenção refere-se a uma mistura de polímeros compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina e um ou mais polímeros adicionais. Os polímeros adicionais poderão ser poliolefinas, copolímeros em bloco estirênicos, poli(cloreto de vinila), poliuretano termoplástico, etc. Em uma concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina de etileno/ α -olefina tem 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 uma densidade, d , em gramas por centímetro cúbico, onde os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

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

[008] Em uma outra concretização, o copolímero e $t1/\alpha$ -olefina tem um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e é identificado por um calor de fusão, ΔH em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC mais alto e o

pico de CRYSTAF mais alto, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

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

$\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH maior que 130 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 tiverem um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF é de 30°C .

[009] Em uma outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina é identificado por uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300 por cento de tensão e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem à seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina está substancialmente isento de uma fase reticulada:

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

[010] Em uma outra concretização, o polímero de etileno/ α -olefina tem uma fração de peso molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, identificada pela fração ter um teor molar de comonômero de pelo menos 5 por cento superior àquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero (com base no pré-polímero todo) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina.

[011] Em uma outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, onde 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.

[012] Em uma outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina o interpolímero de etileno/ α -olefina tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, identificada pela fração ter 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. Em uma outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina um índice de bloco médio 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.

[013] Em uma outra concretização, 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 destes.

[014] Em uma outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina está presente na faixa de cerca de 5% a cerca de 95% em peso da composição total.

[015] Em uma outra concretização, a poliolefina é um homopolímero de olefina, um copolímero de olefina, um terpolímero de olefina ou uma combinação destes.

[016] Em uma outra concretização, o polímero adicional inclui, mas não está limitado a, um polipropileno de alta resistência de fundido, um polietileno de alta densidade de alta resistência de fundido, um copolímero de

etileno/propileno, um copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno, um terpolímero de etileno/propileno/dieno, um copolímero em bloco de estireno-etileno-co-(buteno)-estireno ou uma combinação destes.

[017] Em uma outra concretização, a mistura de polímeros compreende ainda pelo menos um aditivo, que em algumas instâncias poderá ser um agente de deslizamento, um agente anti-bloqueio, um plastificante, um óleo, um antioxidante, um estabilizante de UV, um corante ou pigmento, uma carga, um lubrificante, um agente anti-embaçamento, um adjuvante de fluxo, um agente de acoplamento, um agente reticulante, um agente nucleante, um tensoativo, um solvente, um retardante de chamas, um agente antiestático ou uma combinação destes.

[018] Em um outro aspecto, a invenção refere-se a um artigo moldado flexível compreendendo a mistura de polímeros divulgada aqui.

[019] Em algumas concretizações, o artigo moldado flexível inclui brinquedos, empunhaduras, cabos de pega macios, protetores de pára-choques, pisos, tapetes para chão de automóveis, rodas, roldanas, pés para móveis e eletrodomésticos, rótulos, selos, gaxetas, tais como gaxetas estáticas e dinâmicas, portas automotivas, componentes de grelhas, faixas de pára-choques, painéis de balancins, mangueiras, alinhavos, artigos para escritórios, selos, forros, diafragmas, tubos, tampas, rolhas, pontas de êmbolos, sistemas de entrega, artigos de cozinha, calçados, palmilhas, solas de calçados, e combinações destes.

Breve descrição dos desenhos

[020] A seguir, a invenção será descrita com relação aos

desenhos em anexo, nos quais:

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

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

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

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

[025] A figura 5 é uma plotagem de teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionados por TREF contra 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 F* e os triângulos representam o exemplo 5.

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

[027] A figura 7 mostra uma plotagem de TMA (1 mm) versus o módulo fletor para alguns polímeros inventivos (representados por losangos), comparativamente com alguns polímeros conhecidos. Os triângulos representam diversos polímeros VERSIFY® da Dow; os círculos representam diversos copolímeros aleatórios de etileno/estireno; e os quadrados representam diversos polímeros AFFINITY® da Dow.

[028] A figura 8 mostra a recuperação tensil de misturas bi-componentes contendo um Componente A (i. é, KRATON® G1652, um SEBS) e um Componente B (i.é, AFFINITY® EG8100 da Dow ou um polímero inventivo 19a, 19b ou 19i). Os ciclos representam misturas contendo KRATON® G1652 e AFFINITY® EG8100 (i. é, exemplos comparativos Y1-Y5 tendo respectivamente 0%, 25%, 50% e 75% de AFFINITY® EG8100 da Dow). Os losangos representam misturas contendo KRATON® G1652 e o polímero inventivo 19a (i. é, exemplos 34-37 tendo, respectivamente, 25%, 50%, 75% e 100% de polímero 19a). Os triângulos

representam as misturas contendo KRATON® G1652 e o polímero inventivo 19b (i. é, exemplos 38-41 tendo respectivamente 25%, 50%, 75% e 100% de polímero 19b). Os quadrados representam misturas contendo KRATON® G1652 e o polímero inventivo 19i (i. é, exemplos 42-45 tendo respectivamente 25%, 50%, 75% e 100% de polímero 19i).

[029] A figura 9 mostra propriedades de resistência (i. é, temperaturas de TMA) de misturas bi-componentes contendo um Componente A (i. é, KRATON® G1652, um SEBS) e um Componente B (i.é, AFFINITY® EG8100 da Dow ou um polímero inventivo 19a, 19b ou 19i). Os ciclos representam misturas contendo KRATON® G1652 e AFFINITY® EG8100 (i. é, exemplos comparativos Y1-Y5 tendo respectivamente 0%, 25%, 50% e 75% de AFFINITY® EG8100 da Dow). Os losangos representam misturas contendo KRATON® G1652 e o polímero inventivo 19a (i. é, exemplos 34-37 tendo, respectivamente, 25%, 50%, 75% e 100% de polímero 19a). Os triângulos representam as misturas contendo KRATON® G1652 e o polímero inventivo 19b (i. é, exemplos 38-41 tendo respectivamente 25%, 50%, 75% e 100% de polímero 19b). Os quadrados representam misturas contendo KRATON® G1652 e o polímero inventivo 19i (i. é, exemplos 42-45 tendo respectivamente 25%, 50%, 75% e 100% de polímero 19i).

Descrição detalhada da invenção

Definições Gerais

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

"interpolímero".

[031] "Interpolímero" significa um polímero preparado por polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui os termos "copolímero" (que é geralmente empregado para referir-se a um polímero preparado a partir de dois diferentes monômeros) bem como o termo "terpolímero" (que é geralmente empregado para referir-se a um polímero preparado a partir de três diferentes tipos de monômeros). Ele também engloba polímeros preparados polimerizando quatro ou mais tipos de monômeros.

[032] O termo "interpolímero de etileno/ α -olefina" geralmente se refere a polímeros compreendendo etileno e uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Preferivelmente, o etileno compreende a fração molar preponderante de todo o polímero, i. é, o etileno compreende pelo menos cerca de 50 moles por cento de todo o polímero. Mais preferivelmente, o etileno compreende pelo menos cerca de 60 moles por cento, pelo menos cerca de 70 moles por cento, ou pelo menos cerca de 80 moles por cento, com o substancial remanescente de todo o polímero compreendendo pelo menos um outro comonômero que seja 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 de todo o polímero e um teor de octeno de cerca de 10 a cerca de 15, preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 20 moles por cento de todo o polímero. Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina não incluem aqueles produzidos segundo baixos rendimentos ou em

uma quantidade minoritária ou como um sub-produto de um processo químico. Enquanto os interpolímeros de etileno/ α -olefina podem ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de etileno/ α -olefina conforme produzidos são substancialmente puros e freqüentemente compreendem um componente predominante do produto de reação de um processo de polimerização.

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

$$(AB)_n$$

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 superior, "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento macio. Preferivelmente, As e Bs são ligados de uma maneira substancialmente linear, em oposição a uma maneira substancialmente ramificada ou substancialmente em formato de estrela. Em outras concretizações, blocos A e blocos B são aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em bloco geralmente não têm

uma estrutura conforme segue.

AAA-AA-BBB-BB

[034] Em ainda outras concretizações, os copolímeros em bloco não têm usualmente um terceiro tipo de bloco, que compreenda monômero(s) diferente(s). Em ainda outras concretizações, cada qual dentre o bloco A e o bloco B tem monômeros ou comonômeros distribuídos de maneira substancialmente aleatória dentro do bloco. Em outras palavras, nem o bloco A nem o bloco B compreende dois ou mais sub-segmentos(ou sub-blocos) de composição distinta, tal como um segmento de ponta, que tenha composição substancialmente diferente do restante do bloco.

[035] Os polímeros em multi-bloco tipicamente compreendem diversas quantidades de segmentos "duros" e "macios". Segmentos "duros" refere-se a blocos de unidades polimerizadas nas quais o etileno esteja presente em uma quantidade maior que cerca de 95 por cento em peso, e preferivelmente maior que cerca de 98 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em outras palavras, o teor de comonômero (teor de monômeros outros que não etileno) nos segmentos duros é de menos que cerca de 5 por cento em peso, e preferivelmente de menos que cerca de 2 por cento em peso com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo o etileno. Segmentos "macios", por outro lado, refere-se a blocos de unidades polimerizadas nos quais o teor de comonômero (teor de monômeros outros que não o 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 com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, o teor de comonômero nos segmentos macios poderá ser maior que cerca de 20 por cento em peso maior que cerca de 25 por cento em peso, maior que cerca de 30 por cento em peso, maior que cerca de 35 por cento em peso, maior que cerca de 40 por cento em peso, maior que cerca de 45 por cento em peso, maior que cerca de 50 por cento em peso, ou maior que cerca de 60 por cento em peso.

[036] Os segmentos macios poderão freqüentemente estar presentes em um interpolímero em bloco de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco, preferivelmente 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, de cerca de 45 por cento em peso a cerca de 55 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco. Inversamente, os segmentos duros poderão estar presentes segundo faixas semelhantes. O percentual de segmentos macios e o percentual de segmentos duros poderão ser calculados com dados obtidos de DSC ou NMR. Tais métodos e cálculos são divulgados no pedido de patente concorrentemente depositado nº serial ____ (a ser inserido

quando conhecido), Documento de Procurador nº 385063-999558, intitulado "Interpolímeros em Bloco de Etileno/ α -Olefina", depositado em 15 de março de 2006, no nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al., e cedido à Dow Global Technologies Inc., a divulgação do qual sendo aqui incorporado por referência na sua íntegra.

[037] O termo "cristalino", caso empregado, refere-se a um polímero que possua um ponto de fusão (T_m) de primeira ordem ou cristalino conforme determinado por calorimetria de varredura diferencial (DSC) ou técnica equivalente. O termo poderá ser usado intercambiavelmente com o termo "semicristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero carecendo de um ponto de fusão cristalino conforme determinado por calorimetria de varredura diferencial (DSC) ou técnica equivalente.

[038] O termo "copolímero de multi-bloco" ou "polímero segmentado" refere-se a um polímero compreendendo dois ou mais segmentos ou regiões (referidos como "blocos") preferivelmente unidos de uma maneira linear, isto é, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas ponta-a-ponta com relação à funcionalidade etilênica, ao invés de uma maneira pendente ou enxertada. Em uma concretização preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporado aqui, a densidade, a quantidade de cristalinidade, o tamanho de cristalito atribuível ao polímero de tal composição, o tipo ou grau de taticidade (isotático ou sindiotático), régio regularidade ou régio irregularidade, a quantidade de ramificação, incluindo de ramificação ou hiper-ramificação de cadeia longa, a

homogeneidade, ou qualquer outra propriedade química ou física. Os copolímeros em multi-bloco são caracterizados por distribuições únicas de ambos o índice de polidispersidade (PDI ou M_w/M_n), distribuição de comprimento de bloco, e/ou número de distribuição de bloco devido a um único processo fazendo os copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos em um processo contínuo, os polímeros desejavelmente possuem um PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente de 1,8 a 2,5, mais preferivelmente de 1,8 a 2,2, e o mais preferivelmente de 1,8 a 2,1. Quando produzido em um processo em batelada ou semi-batelada, o polímero possui um PDI de 1,0 a 2,9, preferivelmente de 1,3 a 2,5, mais preferivelmente de 1,4 a 2,0, e o mais preferivelmente de 1,4 a 1,8.

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

acima também estão especificamente divulgados.

[040] Concretizações da invenção provêm misturas de polímeros compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina (a ser descrito abaixo) e um ou mais polímeros, que são diferentes do interpolímero de etileno/ α -olefina. Os polímeros adicionais incluem, mas não estão limitados a, polímeros termoplásticos, elastômeros e borrachas, tais como poliolefinas, copolímeros em bloco estirênicos, etc. O termo "diferente" quando ser referindo a dois polímeros significa que os dois polímeros diferem em composição (tipo de comonômero, teor de comonômero, etc.), estrutura, propriedade, ou uma combinação de destes. Por exemplo, um copolímero em bloco de etileno/octeno é diferente de um copolímero em bloco de etileno/octeno aleatório, mesmo que eles tenham a mesma quantidade de comonômeros. Um copolímero em bloco de etileno/octeno é diferente de um copolímero de etileno/buteno, independentemente de ser um copolímero em bloco ou aleatório ou de ter o mesmo teor de comonômero. Duas poliolefinas também são consideradas diferentes se tiverem um peso molecular diferente, mesmo se tiverem a mesma estrutura e composição. Ademais, um copolímero de etileno/octeno homogêneo aleatório é diferente de um copolímero de etileno/octeno heterogêneo aleatório, mesmo se os outros parâmetros forem iguais.

[041] As misturas de polímeros possuem propriedades físicas e mecânicas únicas adequadas para fazer artigos moldados para uma variedade de aplicações. As misturas têm um módulo relativamente baixo, enquanto que mantendo resistência térmica relativamente alta. Tal equilíbrio de propriedades

torna as misturas adequadas para fazer artigos moldados flexíveis. Os artigos moldados deverão ter uma temperatura de serviço superior de pelo menos 40°C, pelo menos 50°C, pelo menos 60°C, pelo menos 80°C, ou pelo menos 90°C. O módulo fletor das misturas deverá ser de menos que 20.000 psi, menos que 10.000 psi, menos que 5.000 psi, menos que 1.000 psi, menos que 500 psi.

Interpolímeros de Etileno/ α -Olefina

[042] 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.

[043] 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:

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

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

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

[044] 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.

[045] 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:

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

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

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

para ΔH até 130 J/g. Além disso, ΔT é igual a ou maior que 48°C para ΔH maior que 130 J/g. O pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo (ou seja, o pico deve representar pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo) e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura

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

[046] 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.

[047] 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:

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

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

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

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

[048] 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.

[049] 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 ≥ 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.

[050] 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.

[051] 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.

[052] 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).

[053] 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.

[054] 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.

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

[056] Em outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos múltiplos (ou seja, pelo menos dois blocos), ou segmentos de duas ou mais

unidades de monômero polimerizado que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo um pico (porém não apenas uma fração molecular) que elui entre 40°C e 130°C (porém sem coleta e/ou isolamento de frações individuais), caracterizado pelo fato de dito pico possuir um teor de comonômero avaliado por espectroscopia infravermelha quando expandido utilizando-se um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), possuir um teor de comonômero molar médio maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o do pico de interpolímero de etileno aleatório comparável à mesma temperatura de eluição e expandido utilizando um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui o mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso do interpolímero em bloco. O cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) é baseado na relação de área de resposta de metila para metileno [CH_3/CH_2] do detector infravermelho ATREF, sendo que o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, sendo então determinada a área FWHM. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como

a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo-se a altura de pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF. Uma curva de calibração para o teor de comonômero é feita utilizando-se copolímeros de etileno/ 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 $[CH_3/CH_2]$ do pico TREF.

[057] 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.

[058] 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.

[059] 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). Todas 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.

[060] 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.

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

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

[062] Preferivelmente, os interpolímeros acima são interpolímeros de etileno e pelo menos uma α -olefina, especialmente os interpolímeros 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 interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade $(-0,1356) T + 13,89$, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,1356) T + 14,93$, e o mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,2013) T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

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

[064] Em outro aspecto ainda, o polímero inventivo é um interpolímero olefínico, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma

polimerizada, caracterizado por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração com um teor de comonômero de pelo menos cerca de 6 moles por cento possui um ponto de fusão maior que cerca de 100°C. Para as frações que possuem um teor de comonômero de cerca de 3 moles por cento a cerca de 6 moles por cento, toda fração tem um ponto de fusão DSC de cerca de 110°C ou maior. Mais preferivelmente, ditas frações de polímero, tendo pelo menos 1 mol por cento de comonômero, possui um ponto de fusão DSC que corresponde à equação:

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

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

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

[067] 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

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

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

[070] O detector quando utilizado com instrumento ATREF provê tanto um resposta ao sinal de concentração (CH₂) 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).

[071] 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 T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF.

[072] 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.

[073] 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.

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

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

onde T_x é a temperatura de eluição TREF para a fração i th (preferivelmente expressa em Kelvin), P_x é a fração molar de etileno para a fração i th, que pode ser medida através de NMR ou IR conforme descrito acima. P_{AB} é a fração molar de etileno do interpolímero de etileno/ 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.

[075] 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:

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

[076] T_{XO} 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 $\ln P_{x0} = \alpha/T_x + \beta$.

[077] 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.

[078] 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.

[079] 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 .

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

[081] 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.

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

[083] 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.

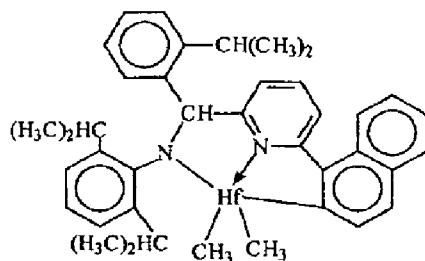
[084] O processo para fabricar os polímeros foi descrito nos pedidos de patente: Pedido provisório americano No. 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; Pedido provisório americano No. 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/662.939, depositado em 17 de 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.

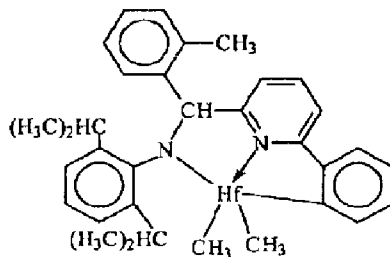
[085] Catalisadores representativos e agente de translado de cadeia são os seguintes:

- 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.

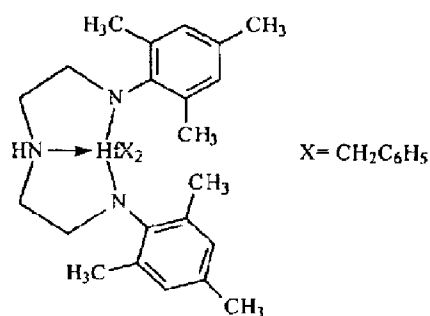


- Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-

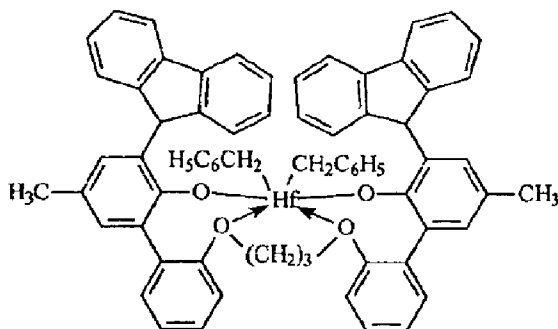
metiletil)fenil)amido) (2-metilfenil) (1,2-fenileno(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



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

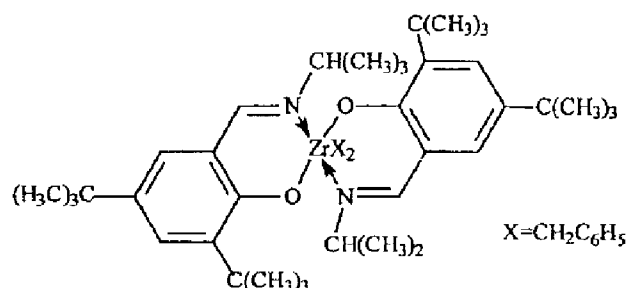


- Catalisador (A4) é dibenzil bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zircônio (IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.

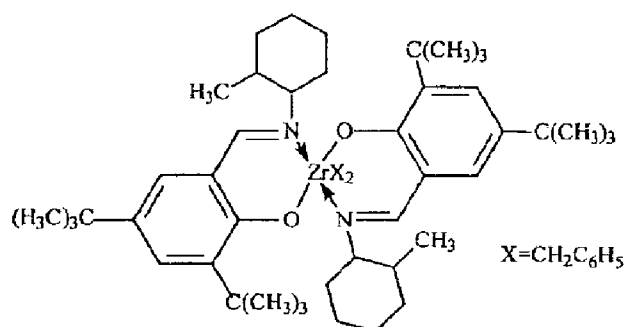


- Catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-

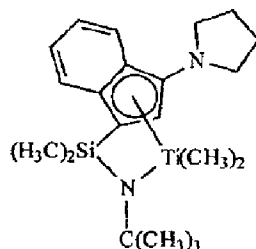
butilfenileno) (1-(N-(1-metiletil) imino) metil) (2-oxoil) zircônio



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

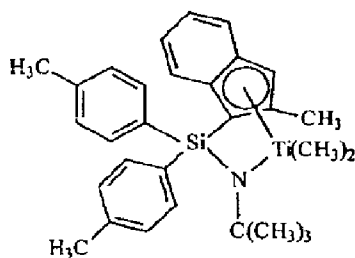


- Catalisador (C1) é dimetil (t-butilamido) dimetil (3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a, η-inden-1-il) silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de USP 6.268.444;

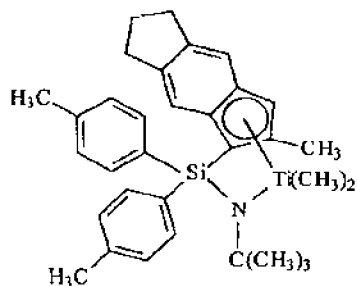


- Catalisador (C2) é dimetil (t-butilamido) di(4-metilfenil) (2-metil-1,2,3,3a,7a, η-inden-1-il) silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de

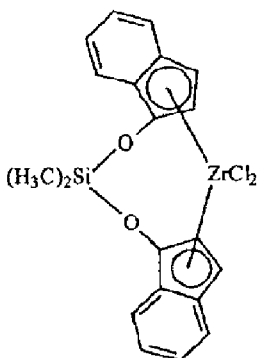
US-A-2003/004286;



- 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;



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



Agentes de Translado

[086] Os agentes de traslado empregados incluem dietilzinco, di (i-butil) zinco, di (n-hexil) zinco, trietilalumínio, trioctilalumínio, trietilgálio, i-butilalumínio bis(dimetil (t-butil) siloxano), i-butilalumínio

bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilalumínio di(piridino-2-metóxido), bis(n-octadecil) i-butylalumínio, bis(di(n-pentil)amida de o-butylalumínio, bis(2,6-di-t-butylfenóxido 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-butyl)silóxido de n-octilalumínio, (2,6-difenilfenóxido) de etilzinco, e (t-butóxido) de etilzinco.

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

[088] 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.

[089] 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.

[090] 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.

[091] Polímeros com extremidades de cadeia altamente cristalinas podem ser seletivamente preparados de acordo com concretizações da invenção. Em aplicações de elastômero, a redução da quantidade relativa de polímero que termina com bloco amorfo reduz o efeito de diluição intermolecular em regiões cristalinas. Esse resultado pode ser obtido selecionando-se agentes de translado de cadeia e catalisadores que possuem uma resposta apropriada a hidrogênio ou outros agentes terminador de cadeia. Especificamente, se o catalisador que produz polímero altamente cristalino for mais suscetível à terminação de cadeia (tal como mediante o uso de hidrogênio) do que o catalisador responsável em produzir o segmento polimérico

menos cristalino (tal como através de maior incorporação de comonômero, regio-erro, ou formação de polímero atático), então os segmentos polimérico altamente cristalino preferivelmente povoará as porções terminais do polímero. Não apenas os grupos com terminação resultantes são cristalinos, mas quando da terminação, o polímero altamente cristalino que forma o local do catalisador fica novamente disponível para reiniciar a formação de polímero. O polímero inicialmente formado é, portanto, outro segmento polimérico altamente cristalino. Conseqüentemente, ambas as extremidades do copolímero em multibloco resultante são preferivelmente altamente cristalinas.

[092] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina utilizados nas concretizações da invenção são preferivelmente interpolímeros de etileno com pelo menos uma α -olefina C_3-C_{20} . Copolímeros de etileno e uma α -olefina C_3-C_{20} são especialmente preferidos. Os interpolímeros podem ainda compreender diolefina C_4-C_{18} e/ou alquênilbenzeno. Comonômeros insaturados apropriados úteis para polimerização com etileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não-conjugados, polienos, alquênilbenzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas C_3-C_{20} tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e similares. 1-buteno e 1-octeno são especialmente preferidos. Outros monômeros incluem estireno, ou estirenos substituídos com alquila, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (ex: ciclopenteno, ciclohexeno, e cicloocteno).

[093] 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 cíclicos, tal como o ciclobuteno, ciclopenteno, dicitlopentadieno e norborneno, inclusive, porém não limitado a, norborneno substituído na posição 5 e 6 com grupos hidrocarbila ou ciclohidrocarbila C_1 - C_{20} . São também incluídas as misturas de tais olefinas, bem como as misturas de tais olefinas com compostos de diolefina C_4 - C_{40} .

[094] Exemplos de monômeros olefínicos incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etilideno, norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, dicitlopentadieno, cicloocteno, dienos C_4 - C_{20} , inclusive, porém não limitado a 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras α -olefinas C_4 - C_{20} e similares. Em certas concretizações, a α -olefina é propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma combinação dos mesmos. Embora

qualquer hidrocarboneto contendo um grupo vinila possa ser potencialmente utilizado nas concretizações da invenção, questões práticas tais como disponibilidade de monômero, custo e a capacidade de convenientemente remover monômero não reagido do polímero resultante podem tornar-se mais problemáticas, à medida que o peso molecular do monômero tornar-se alto demais.

[095] Os processos de polimerização aqui descritos são bastante adequados para a produção de polímeros olefínicos compreendendo monômeros de monovinilideno aromáticos incluindo estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, t-butilestireno, e similares. Em especial, os interpolímeros compreendendo etileno e estireno podem ser preparados seguindo-se os ensinamentos da presente invenção. Opcionalmente, os copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma alfa-olefina C_3-C_{20} , opcionalmente compreendendo um dieno C_4-C_{20} , com propriedades melhoradas podem ser preparados.

[096] Monômeros de dieno não-conjugados apropriados podem ser um dieno de hidrocarboneto de cadeia linear, de cadeia ramificada ou cíclico tendo de 6 a 15 átomos de carbono. Exemplos de dienos não-conjugados apropriados incluem, porém não se restringem a dienos acíclicos de cadeia linear, tais como o 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadeia ramificada, tais como o 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isômeros mistos de dihidromiriceno e dihidroocineno, dienos alicíclicos de anel simples, tais como o 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-

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

[097] 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 C_3-C_{20} , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno. α -olefinas preferidas para uso nesta concretização da presente invenção são designadas pela fórmula $CH_2=CHR^*$, onde R^* é um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de α -olefinas apropriadas incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente preferida é o propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente designados no estado da técnica como polímeros EP ou EPDM. Dienos adequados para uso na preparação de tais polímeros, especialmente dos

polímeros do tipo EPDM em multibloco, incluem dienos conjugados ou não-conjugados, de cadeia linear ou ramificada, cíclicos ou policíclicos compreendendo de 4 a 20 carbonos. Dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, dicitropentadieno, ciclohexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno especialmente preferido é o 5-etilideno-2-norborneno.

[098] 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.

[099] 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.

[100] 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.

[101] 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 interpolímro 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.

[102] A quantidade de interpolímero de etileno/ α -olefina na mistura de polímeros divulgada aqui poderá ser de cerca de 5 a cerca de 95% p/p, de cerca de 10 a cerca de 90% p/p, de cerca de 20 a cerca de 80% p/p, de cerca de 30 a cerca de 70% p/p, de cerca de 10a cerca de 50% p/p, de cerca de 50 a cerca de 90% p/p, de cerca de 60 a cerca de 90% p/p, ou de cerca de 70 a cerca de 90% p/p do peso total da mistura de polímeros.

[103] As misturas de polímeros divulgadas aqui poderão compreender pelo menos uma poliolefina. Preferivelmente, uma poliolefina adequada deverá ter uma resistência de fundido ("MS") de pelo menos cerca de 6 cN. Em algumas concretizações, a MS da poliolefina é de pelo menos cerca de 7 cN, pelo menos cerca de 8 cN, pelo menos cerca de 9 cN, pelo menos cerca de 10 cN, pelo menos cerca de 13 cN, pelo menos cerca de 15 cN, pelo menos cerca de 17 cN, ou pelo menos cerca de 20 cN. Geralmente, a MS da poliolefina é de menos que cerca de 200 cN, menos que cerca de 150 cN, menos

que cerca de 100 cN, ou menos que cerca de 50 cN. Tipicamente, o limite de deformação permanente por compressão a 70°C de tais olefinas é maior que cerca de 50 por cento. Em algumas concretizações, o limite de deformação permanente por compressão 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.

[104] A poliolefina é um polímero derivado de duas ou mais olefinas (i. é, alquenos). Uma olefina (i. é, alqueno) é um hidrocarboneto que tem pelo menos uma dupla ligação carbono-carbono. A olefina poderá ser um monoeno (i. é, uma olefina tendo uma única dupla ligação carbono-carbono), um dieno (i. é, uma olefina tendo duas duplas ligações carbono-carbono), um trieno (i. é, uma olefina tendo três duplas ligações carbono-carbono), um tetraeno (i. é, uma olefina tendo quatro duplas ligações carbono-carbono), e outros polienos. A olefina ou alqueno, tal como um monoeno, dieno, trieno, tetraeno, e outros polímeros, poderá ter 3 ou mais átomos de carbono, 3 ou mais átomos de carbono, 6 ou mais átomos de carbono, 8 ou mais átomos de carbono. Em algumas concretizações, a olefina tem de 3 a cerca de 100 átomos de carbono, de 4 a cerca de 100 átomos de carbono, de 6 a cerca de 100 átomos de carbono, de 8 a cerca de 100 átomos de carbono, de 3 a cerca de 50 átomos de carbono, de 3 a cerca de 25 átomos de carbono, de 4 a cerca de 25 átomos de carbono, de 6 a cerca de 25 átomos de carbono, de 8 a cerca de 25 átomos de carbono, ou de 3 a cerca de 10 átomos de carbono. Em algumas concretizações, a olefina é uma olefina linear ou ramificada, cíclica ou acíclica, tendo de 2 a cerca

de 20 átomos de carbono. Em outras concretizações, o alqueno é um dieno, tal como butadieno e 1,5-hexadieno. Em concretizações adicionais, pelo menos um dos átomos de hidrogênio do alqueno é substituído com um alquila ou arila. Em concretizações particulares, o alqueno é etileno, propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, butadieno, 1,5-hexadieno, estireno ou uma combinação destes.

[105] A quantidade da poliolefina na mistura de polímeros poderá ser de cerca de 0,5 a cerca de 99% p/p, de cerca de 1 a cerca de 95% p/p, de cerca de 10 a cerca de 90% p/p, de cerca de 20 a cerca de 80% p/p, de cerca de 30 a cerca de 70% p/p, de cerca de 5 a cerca de 50% p/p, de cerca de 50 a cerca de 95% p/p, de cerca de 10 a cerca de 50% p/p, de cerca de 10 a cerca de 30% p/p, de cerca de 50 a cerca de 90% p/p do peso total da mistura de polímeros. Em algumas concretizações, a quantidade da poliolefina na mistura de polímeros poderá ser de cerca de 1 a cerca de 25% p/p, de cerca de 5 a cerca de 15% p/p, de cerca de 7,5 a cerca de 12,5% p/p, ou cerca de 10% p/p do peso total da mistura de polímeros.

[106] Qualquer poliolefina conhecida da pessoa entendida no assunto poderá ser usada para preparar a mistura de polímeros divulgada aqui. As poliolefinas poderão ser homopolímeros de olefinas, copolímeros de olefinas, terpolímeros de olefinas, quaterpolímeros de olefinas e semelhantes, e combinações destas.

[107] Em algumas concretizações, a poliolefina é um homopolímero de olefina. O homopolímero de olefina poderá ser derivado de uma olefina. Qualquer homopolímero de olefina

conhecido da pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser usado. Exemplos não limitativos de homopolímeros de olefinas incluem polietileno, polipropileno, polibutileno, polipenteno-1, polihexeno-1, poliocteno-1, polideceno-1, poli-3-metilbuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, poliisopreno, polibutadieno, poli-1,3-hexadieno, estireno ou uma combinação destes.

[108] A quantidade da poliolefina na mistura de polímeros poderá ser de cerca de 0,5 a cerca de 99% p/p, de cerca de 1 a cerca de 95% p/p, de cerca de 10 a 90% p/p, de cerca de 20 a cerca de 80% p/p, de cerca de 30 a cerca de 70% p/p, de cerca de 5 a cerca de 50% p/p, de cerca de 50 a cerca de 95% p/p, de cerca de 10 a cerca de 50% p/p, de cerca de 10 a cerca de 30% p/p, ou de cerca de 50 a cerca de 90% p/p do peso total da mistura de polímeros. Em algumas concretizações, a quantidade da poliolefina na mistura de polímeros poderá ser de cerca de 1 a cerca de 25% p/p, de cerca de 5 a cerca de 15% p/p, de cerca de 7,5 a cerca de 12,5% p/p, ou de cerca de 10% p/p do peso total da mistura de polímeros.

[109] Qualquer poliolefina conhecida da pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser usada para preparar α -mistura de polímeros divulgada aqui. As poliolefinas poderão ser homopolímeros de olefinas, copolímeros de olefinas, terpolímeros de olefinas, quaterpolímeros de olefinas e similares, e combinações destes.

[110] Em algumas concretizações, a poliolefina é um homopolímero de olefina. O homopolímero de olefina poderá ser

derivado de uma olefina. Qualquer homopolímero de olefina conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser usado. Exemplos não limitativos de homopolímeros de olefinas incluem polietileno, polipropileno, polibutileno, polipenteno-1, polihexeno-1, poliocteno-1, polideceno-1, poli-3-metilbuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, poliisopreno, polibutadieno, poli-1,5-hexadieno.

[111] Em outras concretizações, o homopolímero de olefina é um polietileno. Qualquer polietileno conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser usado para preparar as misturas de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de polipropileno incluem polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), polietileno de média densidade (PEMD), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de alta densidade alta resistência de fundido (PEAD-ARF) e polietileno de ultra alta densidade (PEUAD), e similares, e combinações destes. Em algumas concretizações, o homopolímero de olefina é PEAD-ARF, tal como o Dow CONTINUUM® HDPE 2492 (comercialmente disponível da Dow Chemical, Midland, MI). Em outras concretizações, a quantidade de PEAD-ARF na mistura de polímeros poderá ser de cerca de 1 a cerca de 25% p/p, de cerca de 5 a cerca de 15% p/p, de cerca de 7,5 a cerca de 12,5% p/p, ou de cerca de 10% do peso total da mistura de polímeros.

[112] Em outras concretizações, o homopolímero de olefina é um polipropileno. Qualquer polipropileno conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser usado

para preparar as misturas de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de polipropileno incluem polipropileno de baixa densidade (PPBD), polipropileno de alta densidade (PPAD), propileno de alta resistência de fundido (PP-ARF), polipropileno de alto impacto (PPAI), polipropileno isotático (PPi) e similares, e combinações destes. Em algumas concretizações, polipropileno sindiotático (PPs) e similares, e combinações destes. Em algumas concretizações, o homopolímero de olefina é um PP-ARF, tal como o Dow INSPIRE[®] D114 (condição da Dow Chemical, Midland, MI), PROFAX[®] PF814 (comercialmente disponível da Basell Polyolefins, Elkton, MD), DAPLOY[®] WB130 e WB260 (comercialmente disponível da Borcalis A/S, Lyngby, Dinamarca). Em outras concretizações, a quantidade de PP-ARF na mistura de polímeros é de cerca de 1 a cerca de 25% p/p, de cerca de 5 a cerca de 15% p/p, de cerca de 7,5 a cerca de 12,5% p/p, ou de cerca de 10% do peso total da mistura de polímeros.

[113] Em outras concretizações, a poliolefina é um copolímero de olefina. O copolímero de olefina poderá ser derivado de quaisquer duas olefinas diferentes. Qualquer copolímero de olefina conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser usado nas misturas de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de copolímeros de olefinas incluem copolímeros derivados de etileno e um monoeno tendo 3 ou mais átomos de carbono. Exemplos não limitativos do monoeno tendo 3 ou mais átomos de carbono incluem propeno; butenos (p. ex., 1-buteno, 2-buteno e isobuteno) e butenos substituídos com alquila; pentenos (p.

ex., 1-penteno e 2-penteno) e pentenos substituídos com alquila (p. ex., 4-metil-1-penteno); hexenos (p. ex., 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno) e hexenos substituídos com alquila; heptenos (p. ex., 1-hepteno e 3-hepteno) e heptenos substituídos com alquila; octenos (p. ex., 1-octeno, 2-octeno, 3-octeno e 4-octeno) e octenos substituídos com alquila; nonenos (p. ex., 1-noneno, 2-noneno, 3-noneno e 4-noneno) e nonenos substituídos com alquila; decenos (p. ex., 1-deceno, 2-deceno, 3-deceno, 4-deceno e 5-deceno) e decenos substituídos com alquila; dodecenos e dodecenos substituídos com alquila; e butadieno. Em algumas concretizações, o copolímero de olefina é um copolímero de etileno/ α -olefina (EAO) ou um copolímero de etileno/propileno (EPM).

[114] Em outras concretizações, a poliolefina é um terpolímero de olefina. O terpolímero de olefina poderá ser derivado de três olefinas diferentes. Qualquer terpolímero conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser usado nas misturas de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de terpolímeros de olefinas incluem terpolímeros derivados de (i) etileno; (ii) um monoeno tendo 3 ou mais átomos de carbono; e (iii) um dieno. Em algumas concretizações, o terpolímero de olefina é um terpolímero de etileno/ α -olefina/dieno (EAODM) e terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM).

[115] Algumas das propriedades importantes para poliolefinas adequadas incluem limite de resistência à tração, módulo, temperatura de serviço superior, resistência ao arranhamento e manchamento, e outras. A combinação de altos limite de resistência à tração, resistência térmica e

processabilidade de homopolímero de polipropileno, copolímero de propileno/ α -olefina, copolímero de propileno de impacto, polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade, polietileno de baixa densidade linear, e copolímero de etileno/ α -olefina torna esses polímeros componentes de misturas preferidos. Ademais, copolímeros em bloco estirênicos (estireno-etileno-butenos-estireno) poderão ser misturados para obter um balanço único de recuperação elástica e resistência térmica (vide abaixo).

Copolímeros de Bloco Estirênicos

[116] Adicionalmente ou ao invés da pelo menos uma poliolefina descrita acima, a mistura de polímeros poderá também compreender pelo menos um copolímero em bloco estirênico. A quantidade de um copolímero em bloco na mistura de polímeros poderá ser de cerca de 0,5 a cerca de 99% p/p, de cerca de 20 a cerca de 80% p/p, de cerca de 30 a cerca de 70% p/p, de cerca de 5 a cerca de 50% p/p, de cerca de 50 a cerca de 95% p/p, de cerca de 10 a cerca de 50% p/p, de cerca de 10 a cerca de 30% p/p, ou de cerca de 50 a cerca de 90% p/p do peso total da mistura de polímeros. Em algumas concretizações, a quantidade de copolímero em bloco estirênico poderá ser de cerca de 1 a cerca de 25% p/p, de cerca de 5 a cerca de 15% p/p, de cerca de 7,5 a cerca de 12,5% p/p, ou de cerca de 10% p/p do peso total da mistura de polímeros.

[117] Geralmente falando, copolímeros em bloco estirênicos incluem pelo menos dois blocos de monoalquênico areno, preferivelmente dois blocos de poliestireno, separados por um bloco de um dieno conjugado saturado, preferivelmente

um bloco de polibutadieno saturado. Os copolímeros em bloco estirênicos preferidos têm uma estrutura linear, apesar de que polímeros ramificados ou radiais ou copolímeros em bloco funcionalizados fazem compostos úteis. O peso molecular médio numérico total do copolímero em bloco estirênico é preferivelmente de 30.000 a cerca de 250.000, caso o copolímero tenha uma estrutura linear. Tais copolímeros em bloco poderão ter um teor médio de poliestireno de 10% em peso a 40% em peso.

[118] Copolímeros em bloco insaturados incluem, mas não estão limitados a, aqueles representados pelas seguintes fórmulas:



ou



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

[119] Métodos para a preparação de tais copolímeros em bloco são conhecidos na técnica. Vide, p. ex., a patente U.S. nº 5.418.290. Catalisadores adequados para a preparação de copolímeros em bloco úteis incluem catalisadores baseados em lítio e especialmente alquil-lítios. A patente U.S. nº

3.595.942 descreve métodos adequados para a hidrogenação de copolímeros em bloco com unidades de monômero de borracha saturadas. A estrutura dos polímeros é determinada pelos seus métodos de polimerização. Por exemplo, polímeros lineares resultam por introdução seqüencial do monômero de borracha desejado ao vaso reator quando usando iniciadores tais como alquil-lítios ou dilitioestilbeno e similares, ou acoplando um copolímero em bloco de dois segmentos com um agente de acoplamento difuncional. Estruturas ramificadas, por outro lado, poderão ser obtidas pelo uso de agentes de acoplamento adequados tendo uma funcionalidade com relação aos copolímeros em bloco com unidades de monômero de borracha insaturadas de três ou mais. O acoplamento poderá ser efetuado com agentes de acoplamento multi-funcionais, tais como dihaloalcanos ou alquenos e divinil benzeno bem como com certos compostos polares tais como haletos de silício, siloxanos, ou ésteres de álcoois monohídricos com ácidos carboxílicos. A presença de quaisquer resíduos de acoplamento no polímero poderá ser ignorada para uma descrição adequada dos copolímeros em bloco.

[120] Copolímeros em bloco adequados tendo unidades de monômeros de borracha insaturadas incluem, mas não estão limitadas a, estireno-butadieno (SB), estireno-etileno/butadieno (SEB), estireno-isopreno (SI), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), α -metilestireno-butadieno- α -metil-estireno e α -metilestireno-isopreno- α -metilestireno.

[121] A porção estirênica do copolímero em bloco é preferivelmente um polímero ou um interpolímero de estireno e

seus análogos e homólogos incluindo α -metilestireno e estirenos substituídos no anel, particularmente estirenos metilados no anel. Os estirênicos preferidos são estireno e α -metilestireno, e estireno sendo particularmente preferido.

[122] Copolímeros em bloco com unidades de monômero de borracha insaturadas poderão compreender homopolímeros de butadieno ou isopreno ou eles poderão compreender copolímeros de um ou ambos estes dois dienos com uma quantidade minoritária de monômero estirênico. Em algumas concretizações, os copolímeros em bloco são derivados de (i) uma olefina C_{3-20} substituída com um grupo alquila ou arila (p. ex., 4-metil-1-penteno e estireno) e (ii) um dieno (p. ex., butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno e 1,9-decadieno). Um exemplo não limitativo de um tal copolímero de olefina inclui um copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS).

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

[124] A hidrogenação de copolímeros em bloco com unidades de monômero de borracha insaturadas é preferivelmente efetuada usando um catalisador compreendendo os produtos de

reação de um composto de alquil alumínio com carboxilatos ou alcóxidos de níquel ou cobalto sob condições tais a hidrogenar de maneira substancialmente completa pelo menos 80 por cento das duplas ligações alifáticas enquanto que hidrogenando não mais que 25% p/p das duplas ligações aromáticas estirênicas. Copolímeros em bloco preferidos são aqueles onde pelo menos 99 por cento das duplas ligações alifáticas são hidrogenadas.

[125] A proporção dos blocos estirênicos é geralmente entre 8 e 65 por cento em peso do peso total do copolímero em bloco. Preferivelmente, os copolímeros em bloco contêm de 10 a 35 por cento em peso de segmentos de blocos estirênicos e de 90 a 65 por cento em peso de segmentos de blocos de monômero de borracha, com base no peso total do copolímero em bloco.

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

[127] Ademais, os diversos copolímeros em bloco adequados para uso em concretizações da invenção poderão ser modificados através de incorporação por enxertia de

quantidades minoritárias de grupos funcionais, tais como. por exemplo, anidrido maleico por quaisquer métodos bem conhecidos na técnica.

[128] Copolímeros em bloco adequados incluem, mas não estão limitados a, aqueles comercialmente disponíveis, tais como KRATON[®] fornecido pela KRATON Polymers LLC em Houston, Texas, VECTOR[®] fornecido pela Dexco Polymers, L.P. em Houston, Texas.

Aditivos

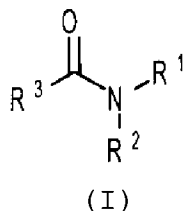
[129] Opcionalmente, as misturas de polímeros divulgadas aqui poderão compreender pelo menos um aditivo para a finalidade de melhorar e/ou controlar a processabilidade, aparência, propriedades físicas, químicas e/ou mecânicas das misturas de polímeros. Quaisquer aditivos para plásticos conhecidos de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderão ser usados nas misturas de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de aditivos adequados incluem agentes de deslizamento, agentes anti-bloqueio, plastificantes, óleos, antioxidantes, estabilizantes de UV, corantes ou pigmentos, cargas, lubrificantes, agentes anti-névoa, adjuvantes de fluxo, agentes de acoplamento, agentes reticulantes, agentes nucleantes, tensoativos, solventes, retardantes de chamas, agentes antiestáticos, e combinações destes. A quantidade total dos aditivos poderá variar de cerca 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 de polímeros. Alguns aditivos de polímeros foram descritos em

Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição (2001), que é aqui integralmente incorporado por referência.

[130] Em algumas concretizações, as misturas de polímeros divulgadas aqui compreendem um agente de deslizamento. Em outras concretizações, as misturas de polímeros divulgadas aqui não compreendem um agente de deslizamento. Deslizamento é o escorregamento de superfícies de películas umas sobre as outras, ou sobre outros substratos. O desempenho de deslizamento de películas poderá ser medido por ASTM D 1894, *Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheet*", que é aqui incorporado por referência. Em geral, o agente de deslizamento poderá conferir propriedades de deslizamento modificando as propriedades superficiais das películas, e reduzindo o atrito entre camadas de películas e entre as películas e outras superfícies com as quais elas entram em contato.

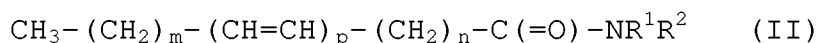
[131] Qualquer agente de deslizamento conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser adicionado às misturas de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de agentes de deslizamento incluem amidas primárias tendo cerca de 12 a cerca de 40 átomos de carbono (p. ex., erucamida, oleamida, estearamida, e behenamida); amidas secundárias tendo cerca de 18 a cerca de 80 átomos de carbono (p. ex., estearil erucamida, behenil 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 etil-bis-oleamida); e combinações destas. Em uma concretização particular, o agente de deslizamento

para as misturas de polímeros divulgadas aqui é uma amida representada pela fórmula (I) abaixo:



onde cada qual dentre R^1 e R^2 é independentemente H, alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila, ou arila; e R^3 é alquila ou alquenila, cada qual 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 concretizações, R^3 é alquila ou alquenila, cada qual tendo pelo menos 19 até cerca de 39 átomos de carbono. Em outras concretizações, R^3 é pentadecila, heptadecila, nonadecila, heneicosila, tricosanila, pentacosanila, heptacosanila, nonacosanila, hentriacosanila, tritriacosanila, nonatriacontanila, ou uma combinação destes. Em concretizações adicionais, R^3 é pentadecenila, heptadecenila, nonadecenila, heneicosanila, tricosanenila, pentacosanenila, heptacosanenila, nonacosanenila, hentriacontanenila, tritriacontanenila, nonatriacontanenila, ou uma combinação destes.

[132] Em uma concretização adicional, o agente de deslizamento para as misturas de polímeros divulgadas aqui é uma amida representada pela fórmula (II) abaixo:



onde cada qual dentre 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 qual dentre 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 concretizações, cada qual dentre 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 átomos de carbono. Em concretizações adicionais, cada qual dentre R^1 e R^2 das fórmulas (I) e (II) é H. Em certas concretizações, a soma de m, n e p é pelo menos 18.

[133] A amida da fórmula (I) ou (II) poderá ser preparada pela reação de uma amina de fórmula $H-NR^1R^2$ onde cada R^1 e R^2 é independentemente H, alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila ou arila com um ácido carboxílico tendo uma fórmula de $R^3=CO_2H$ ou $CH_3-(CH_2)_m-(CH=CH)_p-(CH_2)_n-CO_2H$ onde R^3 é alquila ou alquenila, cada qual tendo pelo menos 19 a cerca de 39 átomos de carbono; cada qual dentre m e n é independentemente um número inteiro entre cerca de 1 e cerca de 37; e p é 0 ou 1. A amina de fórmula $H-NR^1R^2$ poderá ser amônia (i. é, cada qual dentre R^1 e R^2 é H), uma amina primária (i. é, R^1 é alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila ou arila e R^2 é H) ou uma amina secundária (i. é, cada qual dentre R^1 e R^2 é independentemente alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila ou arila). Alguns exemplos não limitativos de aminas primárias incluem metilamina, etilamina, octadecilamina, behenilamina, tetracosanilamina, hexacosanilamina, octacosanilamina, triacontilamina, dotriacontilamina, tetratriacontilamina, tetracontilamina, ciclohexilamina e combinações destas. Alguns exemplos não limitativos de aminas secundárias incluem

dimetilamina, dietilamina, dihexadecilamina, dioctadecilamina, deicosilamina, didocosilamina, dicetilamina, diestearilamina, diaraquidilamina, dibehenilamina, sebo amina dihidrogenada, e combinações destas. As aminas primárias e as aminas secundárias poderão ser preparadas por métodos conhecidos de uma pessoa medianamente entendida no assunto ou ser obtidas de um fornecedor comercial, tal como a Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI; ICC Chemical Corporation, Nova York, NY; Chemos GmbH, Regenstauf, Alemanha; ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Alemanha; e Acros Organics, Geel, Bélgica.

[134] As aminas primárias ou as aminas secundárias poderão ser preparadas por reação de aminação redutora. A aminação redutora é um processo pelo qual amônia ou uma amina primária é condensada com um aldeído ou uma cetona para formar a correspondente imina que é subsequentelemente reduzida a uma amina. A redução subsequente da imina com hidrogênio e um catalisador de hidrogenação adequado, tal como Níquel de Raney e óxido de platina, amálgama de alumínio-mercúrio, ou um hidreto, tal como hidreto de alumínio lítio, cianoborohidreto de sódio, e borohidreto de sódio. A aminação redutora é descrita na patente U.S. nº 3.187.047; e artigos por Haskelberg, "Aminative Reduction of Ketones", J. Am. Chem. Soc., 70(1948)2811-2; Mastagli et al., "Study of the Aminolysis of Some Ketones and Aldehydes", Bull. Soc. Chim. França (1950) 1045-8; B. J. Hazzard, "Practical Handbook of Organic Chemistry", Addison-Wesley Publishing Co. Inc., págs. 458-9 e 686 (1973); e Alexander et al., "A Low Pressure Reductive Alkylation Method for the Conversion of Ketones to

Primary Amines", J. Am. Soc., 70, 1315-6 (1948). A patente U.S. e os artigos acima são aqui incorporados por referência.

[135] Exemplos não limitativos de ácidos carboxílicos incluem ácidos graxos saturados de cadeia linear, tais como ácido tetradecanóico, ácido pentadecanóico, ácido hexadecanóico, ácido heptadecanóico, ácido octadecanóico, ácido nonadecanóico, ácido eicosanóico, ácido heneicosanóico, ácido docosanóico, ácido tricosanóico, ácido tetracosanóico, ácido pentacosanóico, ácido hexacosanóico, ácido heptacosanóico, ácido octacosanóico, ácido nonacosanóico, ácido triacontanóico, ácido hentriacontanóico, ácido dotriacontanóico, ácido tetratriacontanóico, ácido hexatriacontanóico, ácido octatriacontanóico e ácido tetracontanóico; ácidos graxos saturados, tais como ácido 16-metilheptadecanóico, ácido 3-metil-2-octilnonanóico, ácido 2,3-dimetiloctadecanóico, ácido 2-metiltetracosanóico, ácido 11-metiltetracosanóico, ácido 2-pentadecil-heptadecanóico; ácidos graxos insaturados, tais como ácido trans-3-octadecanóico, ácido trans-11-eicosanóico, ácido 2-metil-2-eicosanóico, ácido 2-metil-2-hexacosanóico, ácido β -eleosteárico,, ácido α -parinárico, ácido 9-nonadecanóico, e ácido 22-tricosenóico, ácido oleico e ácido erúico. Os ácidos carboxílicos poderão ser preparados por métodos conhecidos de uma pessoa medianamente entendida no assunto ou ser obtidos de um fornecedor comercial, tal como a Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI; ICC Chemical Corporation, Nova York, NY; Chemos GmbH, Regenstauf, Alemanha; ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Alemanha; e Acros Organics, Geel, Bélgica. Alguns métodos conhecidos para a preparação de ácidos

carboxílicos incluem a oxidação dos correspondentes álcoois primários com um agente de oxidação, tal como cromatos metálicos, dicromatos metálicos, e permanganato de potássio. A oxidação de álcoois a ácidos carboxílicos é descrita em Carey et al., *"Advance Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis"*, Plenum Press, Nova York, 2ª Edição, págs. 481-491 (1983), que é aqui incorporado por referência.

[136] A reação de amidação poderá ocorrer em um solvente que não seja reativo com relação ao ácido carboxílico. Exemplos não limitativos de solventes adequados incluem éteres (i. é, dietil éter e tetrahidrofurano), cetonas (i. é, acetona e metil etil cetona), acetonitrila, dimetil sulfóxido, dimetil formamida, e similares. A reação de amidação poderá ser promovida por um catalisador básico. Exemplos não limitativos do catalisador básico incluem bases inorgânicas, tais como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, hidrogeno carbonato de sódio, acetato de sódio, acetato de amônio, e similares, alcóxidos metálicos, tais como metóxido de sódio, etóxido de sódio, e similares, aminas, tais como trietilamina, diisopropiletilamina, e similares. Em algumas concretizações, o catalisador é uma amina ou um alcóxido metálico.

[137] Em algumas concretizações, 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., estearamida e behenamida). Em outras concretizações, o agente de deslizamento é uma amida primária com um grupo alifático insaturado contendo pelo menos uma dupla ligação carbono-

carbono e entre 18 e cerca de 40 átomos de carbono (p. ex., erucamida e oleamida). Em concretizações adicionais, o agente de deslizamento é uma amida primária tendo pelo menos 20 átomos de carbono. Em concretizações adicionais, o agente de deslizamento é erucamida, oleamida, estearamida, behenamida, etileno-bis-estearamida, etileno-bis-oleamida, estearil erucamida, behenil erucamida, ou combinações destas. Em uma concretização particular, o agente de deslizamento é erucamida. Em concretizações adicionais, o agente de deslizamento está comercialmente disponível tendo uma designação comercial tal como ATMER^{MR} SA da Uniqema, Everberg, Bélgica; ARMOSLIP[®] da Akzo Nobel Polymer Chemicals Chicago, IL; KEMAMIDE[®] da Witco, Greenwich, CT; e CRODAMIDE[®] da Croda, Edison, NJ. Quando usado, o agente de deslizamento na mistura de polímeros poderá ser de cerca de mais que 0 a cerca de 3% p/.p, de cerca de 0,0001 a cerca de 2% p/p, de cerca de 0,001 a cerca de 1% p/p, de cerca de 0,001 a cerca de 0,5% p/p, ou de cerca de 0,05 a cerca de 0,25% p/p do peso total da mistura de polímeros. Alguns agentes de deslizamento foram descritos em Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5^a edição, capítulo 8, páginas 601-608 (2001), que é aqui incorporado por referência.

[138] Opcionalmente, as misturas de polímeros divulgadas aqui compreendem um agente anti-bloqueio. Em algumas concretizações, as misturas de polímeros divulgadas aqui não compreendem um agente anti-bloqueio. O agente anti-bloqueio poderá ser usado para evitar a adesão indesejável entre camadas que se tocam de artigos das misturas de polímeros,

particularmente sob pressão moderada e calor durante o armazenamento, manufatura ou uso. Qualquer agente anti-bloqueio conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser adicionado às misturas de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de agentes anti-bloqueio incluem minerais (p. ex., argilas, cré, e carbonato de cálcio), sílica gel sintética (p. ex., SYLOBLOC® da Grace Davison, Columbia MD), sílica natural (p. ex., SUPER FLOSS® da Celite Corporation, Santa Barbara, CA), talco (p. ex., OPTIBLOC® da Luzenac, Centennial, CO), zeolitos (p. ex., SIPERNAT® da Degussa, Parsippany, NJ), aluminossilicatos (p. ex., SLTON® da Mizusawa Industrial Chemicals, Tóquio, Japão), calcário (p. ex., CARBOREX® da Omya, Atlanta, GA), partículas poliméricas esféricas (p. ex., EPOSTAR®, partículas de poli(metacrilato de metila) da Nippon Shokubai, Tóquio, Japão) e TOSPEARL®, partículas de silicone da GE Silicones, Wilton, CN), ceras, amidas (p. ex., erucamida, oleamida, estearamida, behenamida, etileno-bis-estearamida, etileno-bis-oleamida, estearil erucamida e outros agentes de deslizamento), peneiras moleculares, e combinações destes. As partículas minerais podem abaixar o bloqueio criando uma brecha física entre artigos, enquanto que os agentes anti-bloqueio orgânicos poderão migrar para a superfície para limitar a adesão. Onde usado, a quantidade de agente anti-bloqueio na mistura de polímeros poderá ser de maior que 0 a cerca de 3% p/p, de cerca de 0,0001 a cerca de 2% p/p, de cerca de 0,001 a cerca de 1% p/p, ou de cerca de 0,001 a cerca de 0,5% p/p do peso total da mistura de polímeros. Alguns agentes de anti-bloqueio foram descritos em Zweifel

Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 7, páginas 586-600 (2001), que é aqui incorporado por referência.

[139] Opcionalmente, as misturas de polímeros divulgadas aqui poderão compreender um plastificante. Em geral, um plastificante é um composto químico que poderá aumentar a flexibilidade e baixar a temperatura de transição vítrea dos polímeros. Qualquer plastificante conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser adicionado às misturas de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de plastificantes incluem óleos minerais, abietatos, adipatos, sulfonatos de alquila, azelatos, benzoatos, parafinas cloradas, citratos, epóxidos, glicol éteres e seus ésteres, glutaratos, óleos de hidrocarbonetos, isobutiratos, oleatos, derivados de pentaeritritol, fosfatos, ftalatos, ésteres, polibutenos, ricinoleatos, sebacatos, sulfonamidas, tri- e piromelitados, derivados de bifenila, estearatos, diésteres de difurano, plastificantes contendo flúor, ésteres de ácido hidroxibenzóico, adutos de isocianatos, compostos aromáticos de anéis múltiplos, derivados de produtos naturais, nitrilas, plastificantes baseados em siloxanos, produtos baseados em alcatrão, tioéteres, e combinações destes. Onde usado, a quantidade de plastificante na mistura de polímeros poderá ser maior que 0 a cerca de 15% p/p, de cerca de 0,5 a cerca de 10% p/p, ou de cerca de 1 a cerca de 5% p/p do peso total da mistura de polímeros. Alguns plastificantes foram descritos em George Wypych, "*Handbook of Plasticizers*", Chem-Tec Publishing,

Toronto-Scarborough, Ontario (2004), que é aqui incorporado por referência.

[140] Em algumas concretizações, as misturas de polímeros divulgadas aqui opcionalmente compreendem um antioxidante que poderá evitar a oxidação de componentes de polímeros e aditivos orgânicos nas misturas de polímeros. Qualquer antioxidante conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser adicionado às misturas de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de antioxidantes adequados incluem aminas aromáticas ou impedidas, tais como alquil difenilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- α -naftilamina substituída, p-fenileno diaminas alquiladas, tetrametil-diaminodifenilamina, e 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'-hidroxi-benzil)benzeno; tetraquis[(metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxi)hidrocinamato)] metano (p. ex., IRGANOX® 1010, da Ciba-Geigy, Nova York); fenóis modificados com acrilóila; octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxycinamato (p. ex., IRGANOX® 1076, comercialmente disponível da Ciba-Geigy); fosfitos e fosfonitos; hidroxilamina; derivados de benzofuranona; e combinações destes. Quando usado, a quantidade de antioxidante na mistura de polímeros poderá ser de cerca de mais que 0 a cerca de 5% p/p, 0,0001 a cerca de 2.5% p/p, de cerca de 0,001 a cerca de 1% p/p, ou de cerca de 0,001 a cerca de 0,5% p/p do peso total da mistura de polímeros. Alguns agentes de anti-bloqueio foram descritos em Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 1, páginas 1-140 (2001), que é aqui

incorporado por referência.

[141] Em outras concretizações, as misturas de polímeros divulgadas aqui opcionalmente compreendem um estabilizante de UV que poderá evitar ou reduzir a degradação das misturas de polímeros por radiações de UV. Qualquer estabilizante de UV conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser adicionado às misturas de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de estabilizantes de UV adequados incluem benzofenonas, benzotriazóis, aril ésteres, oxanilidas, ésteres acrílicos, formamidinas, negro-de-fumo, aminas impedidas, extintores de níquel, aminas impedidas, antioxidantes fenólicos, sais metálicos, compostos de zinco e combinações destes. Quando usado, a quantidade de estabilizante de UV na mistura de polímeros poderá ser de cerca de 0 a cerca de 5% p/p, de cerca de 0,01 a cerca de 3% p/p, ou de cerca de 0,1 a cerca de 2% p/p, ou cerca de 1% p/p do peso total da mistura de polímeros. Alguns estabilizantes de UV foram descritos em Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 2, páginas 141-426 (2001), que é aqui incorporado por referência.

[142] Em concretizações adicionais, as misturas de polímeros divulgadas aqui opcionalmente compreendem um corante ou pigmento que poderá modificar a aparência das misturas de polímeros aos olhos humanos. Qualquer corante ou pigmento conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser adicionado às misturas de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de corantes ou pigmentos adequados incluem pigmentos orgânicos, tais como

óxidos metálicos, tais como óxido de ferro, óxido de zinco, e dióxido de titânio, óxidos metálicos mistos, negro-de-fumo, pigmentos orgânicos, tais como antraquinonas, antantronas, azo ou monoazo compostos, arilamidas, benzimidazolonas, lacas BONA, dicetopirrólo-pirróis, dioxazinas, disazo compostos, compostos de diarilida, flavantronas, isoindolinonas, isoindolinas, complexos metálicos, monoazo sais, naftóis, b-naftóis, naftol AS, lacas de naftóis, perilenos, perinonas, ftalocianinas, pirantronas, quinacridonas, e quinoftalonas, e combinações destes. Quando usados, a quantidade de corantes ou pigmentos na mistura de polímeros poderá ser de mais que 0 a cerca de 10% p/p, de cerca de 0,1 a cerca de 5% p/p ou de cerca de 0,25 a cerca de 2% p/p da mistura de polímeros. Alguns corantes foram descritos em Zweifel Hans et al., *"Plastics Additives Handbook"*, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 15, páginas 813-882 (2001), que é aqui integralmente incorporado por referência.

[143] Opcionalmente, as misturas de polímeros divulgadas aqui poderão compreender uma carga que poderá ser usada para ajustar, dentre outros, o volume, peso, custos, e/ou desempenho técnico. Qualquer carga conhecida de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser adicionada às misturas de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de cargas adequadas incluem talco, carbonato de cálcio, cré, sulfato de cálcio, argila, caulim, sílica, vidro, sílica pirogênica, mica, wollastonita, feldspato, silicato de alumínio, silicato de cálcio, alumina, alumina hidratada, tal como alumina trihidratada, microesferas de vidro, microesferas cerâmicas, microesferas termoplásticas,

barita, serragem, fibras de vidro, fibras de carbono, pó de mármore, pó de cimento, óxido de magnésio, hidróxido de magnésio, óxido de antimônio, óxido de zinco, sulfato de bário, dióxido de titânio, titanatos e combinações destes. Em algumas concretizações, a carga é sulfato de bário, talco, carbonato de cálcio, sílica, vidro, fibra de vidro, dióxido de titânio, ou misturas destes. Em outras concretizações, a carga é talco, carbonato de cálcio, sulfato de bário, fibra de vidro ou misturas destes. Quando usadas, a quantidade de cargas na mistura de polímeros poderá ser de maior que 0 a cerca de 80% p/p, de cerca de 0,1 a cerca de 60% p/p, de cerca de 0,5 a cerca de 40% p/p, de cerca de 1 a cerca de 30% p/p, ou de cerca de 10 a cerca de 40% p/p do peso total da mistura de polímeros. Algumas cargas foram discutidas na patente U.S. nº 6.103.803 e Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 17, páginas 901-948 (2001), ambos os quais sendo aqui incorporados por referência.

[144] Opcionalmente, as misturas de polímeros divulgadas aqui poderão compreender um lubrificante. Em geral, o lubrificante poderá ser usado, dentre outros, para modificar a reologia das misturas de polímeros fundidas, para melhorar o acabamento superficial de artigos moldados, e/ou para facilitar a dispersão de cargas ou pigmentos. Qualquer lubrificante conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser adicionado às misturas de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de lubrificantes adequados incluem álcoois graxos e seus ésteres ácidos dicarboxílicos, ésteres de ácidos graxos de álcoois de cadeia

curta, ácidos graxos, amidas de ácidos graxos, sabões de metais, ésteres de ácidos graxos oligoméricos, ésteres de ácidos graxos de álcoois de cadeia longa, ceras de sebo, ceras de polietileno, ceras de polipropileno, ceras de parafinas naturais e sintéticas, fluorpolímeros, e combinações destes. Quando usado, a quantidade de lubrificante na mistura de polímeros poderá ser de maior que 0 a cerca de 5% p/p, de cerca de 0,1 a cerca de 4% p/p, ou de cerca de 0,1 a cerca de 3% p/p do peso total da mistura de polímeros. Alguns lubrificantes adequados foram divulgados por Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 5, páginas 511-552 (2001), que é aqui integralmente incorporado por referência.

[145] Opcionalmente, as misturas de polímeros divulgadas aqui poderão compreender um agente antiestático. Geralmente, o agente antiestático poderá aumentar a condutividade das misturas de polímeros e para evitar a acumulação de carga estática. Qualquer agente antiestático conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser adicionado às misturas de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de agentes antiestáticos incluem cargas condutoras (p. ex., negro-de-fumo, partículas de metal e outras partículas condutoras), ésteres de ácidos graxos (p. ex., monoestearato de glicerol), alquilaminas etoxiladas, dietanolamidas, álcoois etoxilados, sulfonatos de alquila, fosfatos de alquila, sais de amônio quaternário, betaínas de alquila, e combinações destes. Quando usado, a quantidade de agente antiestático na mistura de polímeros poderá ser de

maior que 0 a cerca de 5% p/p, de cerca de 0,01 a cerca de 3% p/p, ou de cerca de 0,1 a cerca de 2% p/p do peso total da mistura de polímeros. Alguns agentes antiestáticos adequados foram divulgados em Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 10, páginas 627-646 (2001), que é aqui integralmente incorporado por referência.

[146] Opcionalmente, as misturas de polímeros poderão ser reticuladas, parcialmente ou completamente. Quando for desejada uma reticulação, as misturas de polímeros divulgadas aqui compreendem um agente reticulante que poderá ser usado para efetuar a reticulação das misturas de polímeros, aumentando assim seu módulo e rigidez, dentre outras coisas. Qualquer agente reticulante conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser adicionado às misturas de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de agentes reticulantes adequados incluem peróxidos orgânicos (p. ex., peróxidos de alquila, peróxidos de arila, peroxiésteres, peroxicarbonatos, peróxidos de diacila, peroxicetais, e peróxidos cíclicos) e silanos (p. ex., viniltrimetoxissilano, viniltriethoxissilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, vinilacetoxissilano, vinilmetil-dimetoxissilano, e metacrililoiloxipropiltrimetoxissilano). Quando usado, a quantidade de agente reticulante na mistura de polímeros poderá ser de cerca de 0 a cerca de 20% p/p, de cerca de 0,1 a cerca de 15% p/p, de cerca de 1 a cerca de 10% p/p do peso total da mistura de polímeros. Alguns agentes reticulantes adequados foram divulgados em Zweifel Hans et al., "*Plastics*

Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 14, páginas 725-812 (2001), que é aqui integralmente incorporado por referência.

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

[148] A irradiação poderá ser realizada com o uso de alta energia, elétrons ionizantes, raios ultravioleta, raios- X, raios gama, raios beta, e similares e combinações destes. Preferivelmente, elétrons são empregados até dosagens de 70 megarads. A fonte de irradiação poderá ser qualquer gerador de feixe de elétrons operando em uma faixa de cerca de 150 quilovolts a cerca de 6 megavolts com uma saída de força capaz de suprir a desejada dosagem. A voltagem poderá ser ajustada a níveis apropriados que poderão ser de 100.000, 300.000, 1.000.000, 2.000.000, ou 3.000.000, ou 6.000.000, ou mais alta ou mais baixa. Muitos outros aparelhos para irradiar materiais poliméricos são conhecidos na técnica. A irradiação é geralmente realizada a uma dosagem entre cerca de 3 megarads a cerca de 35 megarads, preferivelmente entre cerca de 8 a cerca de 20 megarads. Ademais, a irradiação poderá ser realizada convenientemente à temperatura ambiente,

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

[149] A reticulação poderá ser realizada com um catalisador de reticulação, e qualquer catalisador que proveja esta função poderá ser usado. Catalisadores adequados geralmente incluirão bases orgânicas, ácidos carboxílicos, e compostos organometálicos incluindo titanatos orgânicos, e complexos ou carboxilatos de chumbo, cobalto, ferro, níquel, zinco e estanho. Dilaurato de dibutil estanho, maleato de dioctil estanho, diacetato de dibutil estanho, dioctoato de dibutil estanho, acetato estanoso, octoato estanoso, naftenato de chumbo, caprilato de zinco, naftenato de chumbo, caprilato de zinco, naftenato de cobalto; e similares. Carboxilato de estanho, especialmente dilaurato de dibutil estanho e maleato de dioctil estanho são particularmente eficazes 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.

[150] Aditivos pró-rad representativos incluem, mas não estão limitados a, azo compostos, peróxidos orgânicos e compostos de vinila ou alila polifuncionais tais como, por exemplo, cianurato de trialila, isocianurato de trialila, trimetacrilato de pentaeritritol, glutaraldeído, dimetacrilato de etileno glicol, maleato de trialila, maleato

de dipropargila, monoalil cianurato de dipropargila, peróxido de dicumila, peróxido de di-t-butila, perbenzoato de t-butila, peróxido de benzoíla, 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 ter-butila, nitrito de azobisisobutyla e semelhantes e combinações destes. Aditivos pró-rad preferidos para uso na presente invenção são compostos que têm parcelas poli-funcionais (i. é, pelo menos duas) tais como C=C, C=N ou C=O. Pelo menos um aditivo pró-rad poderá ser introduzido no interpolímero de etileno por qualquer método conhecido na técnica. Entretanto, o(s) aditivo(s) pró-rad são preferivelmente introduzidos através de um concentrado de lote padrão compreendendo a mesma ou outra resina base diferente como o interpolímero de etileno. Preferivelmente, a concentração do aditivo pró-rad para o lote padrão é relativamente alta, p. ex., de cerca de 25 por cento em peso (com base no peso total do concentrado).

[151] O pelo menos um aditivo pró-rad é introduzido no polímero de etileno em uma quantidade eficaz. Preferivelmente, a quantidade de introdução do pelo menos um aditivo pró-rad 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 (com base no peso total do interpolímero de etileno).

[152] Adicionalmente à irradiação com feixe de elétrons, a reticulação também poderá ser efetuada por radiação UV que também poderá ser usada em concretizações da invenção. O

método compreende misturar um fotoiniciador, com ou sem um reticulante, com um polímero antes, durante ou depois de uma fibra ser formada e então expondo a fibra com o fotoiniciador a suficiente radiação UV para reticular o polímero até o desejado nível. Os fotoiniciadores usados na prática da invenção são cetonas aromáticas, por exemplo, benzofenonas ou monoacetais de 1,2-dicetonas. A fotorreação primária dos monoacetais é na clivagem homolítica da ligação α - para dar radicais acila ou dialcoxalquila. Este tipo de clivagem α - é conhecido como reação de Norrish Tipo I, que é mais plenamente descrita em W. Horspool e D. Armesto, Organic Photochemistry: A Comprehensive Treatament Ellis Horwood Limited, Chichester, Inglaterra, 1992; J. Kopecky, Organic Photochemistry: A Visual Approach, VCH Publishers, Inc., Nova York, NY 1992; N. J. Turro et al., Acc. Chem. Res., 1972, 5, 92; e J. T. Banks, et al., J. Am. Chem Soc., 1993, 115, 2473. A síntese de monoacetais de 1,2-dicetonas aromáticas $\text{Ar-CO-C(OR)}_2\text{-Ar'}$ está descrita na patente U.S. nº 4.190.602 e Publicação de Pedido de Patente Alemão 2.337.813. O composto preferido desta classe é a 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C(OCH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$, que está comercialmente disponível da Ciba-Geigy como Irgacure 651. Exemplos de outras cetonas aromáticas úteis na prática desta invenção como fotoiniciadores são Irgacure 184, 369, 819, 907 e 2959, todos comercialmente disponíveis da Ciba-Geigy.

[153] Em uma concretização da invenção, o fotoiniciador é usado em combinação com um fotorreticulante. Qualquer fotorreticulante que, com a geração de radicais livres, vá ligar duas ou mais cadeias poliméricas de poliolefinas entre

si pela formação de ligações covalentes com as cadeias principais, poderá ser usado na presente invenção. Preferivelmente, esses fotorreticulantes são polifuncionais, i. é, eles compreendem dois ou mais sítios que por ativação formarão uma ligação covalente com um sítio na cadeia principal do polímero. Fotorreticulantes representativos incluem, mas não estão limitados a, compostos de vinila ou alquila polifuncionais tais como, por exemplo, cianurato de trialila, isocianurato de trialila, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de etileno glicol, maleato de dialila, maleato de dipropargila, monoalil cianurato de dipropargila e similares. Fotorreticulantes preferidos para uso na presente invenção são compostos que têm parcelas polifuncionais (i. é, pelo menos duas). Fotorreticulantes particularmente preferidos são cianurato de trialila (TAC) e isaocianurato de trialila (TAIC).

[154] Certos compostos atuam ambos como um fotoiniciador e um fotorreticulante na prática desta invenção. Estes compostos são caracterizados pela habilidade de gerar duas ou mais espécies reativas (p. ex., radicais livres, carbenos, nitrenos, etc.) por exposição a luz UV e para subsequente ligar covalentemente com duas cadeias poliméricas. Qualquer composto que possa desempenhar estas duas funções poderá ser usado na prática desta invenção, e compostos representativos incluem as sulfonil azidas descritas nas patentes U.S. n^{os} 6.211.302 e 6.284.842.

[155] Em uma outra concretização desta invenção, o copolímero é submetido a reticulação secundária, i. é, uma reticulação outra e adicional à fotorreticulação. Nesta

concretização, o fotoiniciador é usado ou em combinação com um não fotorreticulante p. ex., um silano, ou o copolímero é submetido a um procedimento de reticulação secundária, p. ex., exposição a irradiação com feixes-e. Exemplos representativos de reticulantes de silano estão descritos na patente U.S. nº 5.824.718 e a reticulação por exposição a radiação com feixes-e está descrita nas patentes U.S. nºs 5.525.257 e 5.324.576. O uso de um fotorreticulante nesta concretização é opcional.

[156] Pelo menos um fotoiniciador e fotorreticulante opcional poderão ser introduzidos no copolímero por qualquer método conhecido na técnica. Entretanto, preferivelmente o(s) iniciador(es) é(são) introduzido(s) através concentrado de lote padrão compreendendo uma resina base igual ou diferente do copolímero. Preferivelmente, a concentração do fotoaditivo para o lote padrão é relativamente alta, i. é, cerca de 25 por cento em peso (com base no peso total do concentrado). O pelo menos um fotoaditivo é introduzido no copolímero em qualquer quantidade eficaz. Preferivelmente, a introdução da quantidade do pelo menos um fotoaditivo é introduzida no copolímero em qualquer quantidade eficaz. Preferivelmente, a quantidade de introdução do pelo menos um fotoaditivo 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, % p/p (com base no peso total do copolímero).

[157] O(s) fotoiniciador(es) e reticulante(s) opcional(is) poderá(ão) ser adicionado(s) durante diferentes estágios do processo de manufatura de fibras ou películas. Os

fotoaditivos poderão suportar a temperatura de extrusão, uma poliolefina poderá ser misturada com aditivos antes de serem alimentados à extrusora, p. ex., via adição a lote padrão. Alternativamente, aditivos poderão ser introduzidos na extrusora imediatamente antes da matriz de ranhura, mas neste caso a mistura eficiente dos componentes antes da extrusão é importante. Em uma outra abordagem, fibras de poliolefinas poderão ser extraídas sem fotoaditivos, e/ou um fotoiniciador e/ou um fotorreticulante poderá ser aplicado à fibra extrudada com um rolo aplicador, por aspersão, por imersão em uma solução com aditivos, ou usando outros métodos industriais para pós-tratamento. A fibra resultante com fotoaditivo(s) é então curada por meio de radiação eletromagnética em um processo contínuo ou em batelada. Os fotoaditivos poderão ser misturados com a poliolefina usando equipamentos de formulação convencionais, incluindo extrusoras de rosca simples e de rosca dupla.

[158] A potência da radiação eletromagnética deverá ser escolhida de maneira tal a permitir reticulação eficiente sem degradação de polímero e/ou defeitos dimensionais. O processo preferido é descrito em EP 0 490 854 B1. Fotoaditivo(s) com suficiente estabilidade térmica é (são) pré-misturados com uma resina de poliolefina, extrudado(s) a uma fibra, e irradiado(s) em um processo contínuo usando uma fonte de energia ou diversas unidades ligadas em uma série. Existem diversas 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 um carretel.

[159] A irradiação poderá ser realizada com o uso de

radiação UV. Preferivelmente, a radiação UV é usada com uma intensidade de 100 J/cm^2 . A fonte de irradiação poderá ser qualquer gerador de luz UV operando na faixa de cerca de 50 watts até cerca de 25000 watts com uma saída de potência capaz de suprir a desejada dosagem. A potência poderá ser ajustada em 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 materiais poliméricos por UV são conhecidos na técnica. A irradiação é geralmente realizada a uma dosagem entre cerca de 3 J/cm^2 a cerca de 500 J/cm^2 , preferivelmente entre cerca de 5 J/cm^2 a cerca de 100 J/cm^2 . Ademais, a irradiação poderá ser realizada à temperatura ambiente, apesar de que temperaturas mais altas e mais baixas, por exemplo, 0°C a cerca de 60°C , também poderão ser empregadas. O processo de fotorreticulação é mais rápido a altas temperaturas. Preferivelmente, a irradiação é realizada após a conformação ou fabricação do artigo. Em uma concretização preferida, o copolímero que foi incorporado com um fotoaditivo é irradiado com radiação UV a cerca de 10 J/cm^2 a cerca de 50 J/cm^2 .

Preparação de Misturas de Polímeros

[160] Os ingredientes das misturas de polímeros, i. é, o interpolímero de etileno/ α -olefina a poliolefina e os aditivos opcionais, poderão ser misturados ou mesclados usando métodos conhecidos de uma pessoa medianamente entendida no assunto, preferivelmente métodos que possam prover uma distribuição substancialmente homogênea da poliolefina e/ou dos aditivos no interpolímero de etileno/ α -olefina. Exemplos não limitativos de métodos de misturação

adequados incluem misturação sob fusão, misturação em solvente, extrusão, e semelhantes.

[161] Em algumas concretizações, os ingredientes das misturas de polímeros são misturados sob fusão por um método conforme descrito por Gerin et al., na patente U.S. n° 4.152.189. Primeiro, todos os solventes, caso os haja, são removidos dos ingredientes aquecendo-os 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). Em seguida, os ingredientes são pesados para um vaso nas desejadas proporções e a mistura de polímeros é formada aquecendo o conteúdo do vaso até o estado fundido enquanto que agitando lentamente.

[162] Em certas concretizações, os ingredientes das misturas de polímeros são processados usando misturação em solventes. Primeiro, os ingredientes da desejada mistura de polímeros são dissolvidos em um solvente adequado e a mistura é então misturada ou mesclada. Em seguida, solvente é removido para prover a mistura de polímeros.

[163] Em concretizações adicionais, dispositivos de misturação física que provejam misturação dispersiva e distributiva poderão ser úteis para preparar misturas homogêneas. Tanto métodos de misturação física contínuos quanto descontínuos poderão ser usados. Exemplos não limitativos de métodos em batelada incluem aqueles métodos usando equipamentos de misturação BRABENDER® (p. ex., BRABENDER PREP CENTER®, comercialmente disponível da C. W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, NJ) ou

misturação interna ou misturação por rolo BANBURY® (comercialmente disponível da Farrel Company, Ansonia, Conn). Exemplos não limitativos de métodos contínuos incluem extrusão por rosca única e extrusão por rosca única, de cilindro com pinos ("pin barrel"). Em algumas concretizações, os aditivos poderão ser adicionados à extrusora através de uma moega de alimentação, ou um gargalo de alimentação, durante a extrusão do interpolímero de etileno/ α -olefina, a poliolefina ou a mistura de polímeros. A misturação ou mesclagem de polímeros por extrusão foi descrito em C. Rauwendaal, "*Polymer Extrusion*", Hanser Publishers, Nova York, NY, páginas 322-334 (1986), que é aqui incorporado por referência.

[164] Quando um ou mais aditivos forem requeridos nas misturas de polímeros, as quantidades desejadas dos aditivos poderão ser adicionados em uma carga ou múltiplas cargas ao interpolímero de etileno/ α -olefina, poliolefina ou mistura de polímeros. Ademais, a adição poderá ocorrer em qualquer ordem. Em algumas concretizações, os aditivos são primeiramente adicionados e misturados ou mesclados com o interpolímero de etileno/ α -olefina e então o interpolímero contendo aditivo é misturado com a poliolefina. Em outras concretizações, os aditivos são primeiro adicionados em misturados ou mesclados com a poliolefina e então a poliolefina contendo aditivo é misturada com o interpolímero de etileno/ α -olefina. Em concretizações adicionais, o interpolímero de etileno/ α -olefina é misturado com a poliolefina primeiro e então os aditivos são misturados com a mistura de polímeros. Misturas de polímeros poderão também

ser realizados nos equipamentos de fabricação como misturas secas (sem requerer pré-compostamento).

[165] Alternativamente, lotes padrão contendo altas concentrações dos aditivos poderão ser usados. Em geral, lotes padrão poderão ser preparados misturando ou o interpolímero de etileno/ α -olefina, a poliolefina e a mistura de polímeros com altas concentrações de aditivos. Os lotes padrão poderão ter concentrações de aditivos de cerca de 1 a cerca de 50% p/p, de cerca de 1 a cerca de 40% p/p, de cerca de 1 a cerca de 30% p/p, ou de cerca de 1 a cerca de 20% p/p, do peso total da mistura de polímeros. Os lotes padrão poderão então ser adicionados às misturas de polímeros em uma quantidade determinada para prover as desejadas concentrações de aditivos nos produtos finais. Em algumas concretizações, o lote padrão contém um agente de deslizamento, um agente anti-bloqueio, um plastificante, um antioxidante, um estabilizante de UV, um corante ou pigmento, uma carga, um lubrificante, um agente anti-embaçamento, um adjuvante de fluxo, um agente de acoplamento, um agente reticulante, um agente nucleante, um tensoativo, um solvente, um retardante de chamas, um agente antiestático ou uma combinação destes. Em uma outra concretização, o lote padrão contém um agente de deslizamento, um agente anti-bloqueio, ou uma combinação destes. Em outra concretização, o lote padrão contém um agente de deslizamento.

Aplicações das Misturas de Polímeros

[166] As misturas de polímeros divulgadas aqui poderão ser usadas para manufaturar artigos duráveis para os mercados automotivo, da construção civil, médico, de alimentos e

bebidas, elétrico, de eletrodomésticos, de máquinas para escritório, e de consumo. Em algumas concretizações, as misturas de polímeros são usadas para manufaturar peças ou artigos duráveis flexíveis selecionados dentre brinquedos, empunhaduras, cabos de pega macios, protetores de pára-choques, pisos, tapetes para chão de automóveis, rodas, roldanas, pés para móveis e eletrodomésticos, rótulos, selos, gaxetas, tais como gaxetas estáticas e dinâmicas, portas automotivas, componentes de grelhas, faixas de pára-choques, painéis de balancins, mangueiras, alinhavos, artigos para escritórios, selos, forros, diafragmas, tubos, tampas, rolhas, pontas de êmbolos, sistemas de entrega, artigos de cozinha, calçados, palmilhas, solas de calçados. Em outras concretizações, as misturas de polímeros poderão ser usadas para manufaturar peças ou artigos duráveis que requeiram uma alta resistência tensil e um baixo limite de deformação permanente por compressão. Em concretizações adicionais, as misturas de polímeros poderão ser usadas para manufaturar peças ou artigos duráveis que requeiram uma alta temperatura superior de serviço e um baixo módulo.

[167] As misturas de polímeros poderão ser usadas para preparar peças ou artigos duráveis com processos de polímeros conhecidos, tais como de extrusão (p. ex., extrusão de folhas e extrusão de perfis; moldagem (p. ex., moldagem por injeção, moldagem rotacional, e moldagem por sopro); fiação de fibras; e processos de obtenção de películas por sopro e por fundição. Em geral, a extrusão é um processo pelo qual um polímero é continuamente impelido ao longo de uma rosca através de regiões de altas temperatura e pressão onde é

fundido e compactado, e finalmente forçado através de uma matriz. A extrusora poderá ser uma extrusora de rosca única, uma extrusora de roscas múltiplas, uma extrusora de disco, ou uma extrusora de êmbolo. A matriz poderá ser uma matriz de película, uma matriz de película soprada, uma matriz de folha, uma matriz de tubos ou uma matriz de extrusão de perfis. A extrusão de polímeros foi descrita por C. Rauwendaal, "*Polymer Extrusion*", Hanser Publishers, Nova York, NY, (1986); e M. J. Stevens "*Extruder Principals and Operation*" Ellsevier Applied Science Publishers, Nova York, NY (1985), ambos os quais são aqui incorporados integralmente por referência.

[168] A moldagem por injeção também é amplamente usada para manufaturar uma variedade de peças plásticas para diversas aplicações. Em geral, a moldagem por injeção em um processo pelo qual um polímero é fundido e injetado a alta pressão para dentro de um molde, que é o inverso do formato desejado, Para formar peças dos desejados formato e tamanho. O molde poderá ser feito de um metal, tal como aço ou alumínio. A moldagem por injeção de polímeros foi descrita em Beaumont et al., "*Successful Injection Molding: Process, Design and Simulation*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (2002), que é aqui integralmente incorporado por referência.

[169] A moldagem é geralmente um processo pelo qual um polímero é fundido e conduzido para dentro de um molde, que é o inverso do formato desejado, para formar peças do formato e tamanho desejados. A moldagem poderá ser sem pressão ou assistida por pressão. A moldagem de polímeros é descrita em

Hans-Georg Elias *"An Introduction to Plastics"*, Wiley-VCH, Weinheim, Alemanha, págs. 161-165 (2003), que é aqui incorporado por referência.

[170] A moldagem rotacional é um processo geralmente usado para produzir produtos plásticos ociosos. Usando operações de pós-moldagem adequadas, componentes complexos poderão ser produzidos tão eficazmente quanto outras técnicas e moldagem ou extrusão. A moldagem rotacional difere de outros métodos de processamento em que os estágios de aquecimento, fusão, conformação e resfriamento ocorrem todos após o polímero ser colocado no molde, daí, nenhuma pressão externa é aplicada durante a formação. A moldagem rotacional de polímeros foi descrita em Glenn Beall, *"Rotational Molding: Design Materials & Processing"*, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (1998), que é aqui integralmente incorporado por referência.

[171] A moldagem por sopro poderá ser usada para fazer recipientes plásticos. 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 solidificando o produto por resfriamento. Há três tipos gerais de moldagem por sopro: moldagem por sopro de extrusão, moldagem por sopro de injeção, e moldagem por sopro com estiramento. A moldagem por sopro de injeção poderá ser usada para polímeros cristalinos ou cristalizáveis difíceis de soprar, tais como polipropileno. A moldagem de polímeros por sopro foi descrita em Norman C. Lee, *"Understanding Blow Molding"*, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, (2000), que é aqui integralmente incorporado por referência.

[172] Os seguintes exemplos são apresentados para exemplificar concretizações da invenção. Todos os valores numéricos são aproximados. Quando faixas numéricas são dadas, deve ser entendido que concretizações fora das faixas declaradas poderão ainda cair dentro da abrangência da invenção. Detalhes específicos descritos em cada exemplo não deverão ser considerados como características necessárias da invenção.

EXEMPLOS

Métodos de Teste

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

Método GPG para as Amostras 1-4 e A-C

[174] 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.

[175] 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)N₂. As amostras de polímero são aquecidas até 160°C e cada amostra injetada num laço de 250 μl utilizando o robô de manueio de líquido e uma agulha aquecida. São utilizadas análise em série das amostras de polímero utilizando dois laços ligados e injeções de sobreposição. Os dados de amostra são coletados e analisados utilizando-se Software Symyx EpochTM. 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

[176] 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.

[177] 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)

[178] 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.

[179] 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)

[180] O sistema cromatográfico de permeação de gel consiste de um instrumento Modelo PL-210 da Polymer Laboratories ou de um instrumento Modelo PL-220 da Polymer Laboratories. A coluna e os compartimentos de carrossel são operados a 140°C. São usadas três colunas Mixed-B de 10 microns da Polymer Laboratories. O solvente é o 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras são preparadas a uma concentração de 0,1 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.

[181] 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 (Shrospshire, 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)):

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

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

Deformação Permanente à Compressão

[183] 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

[184] 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

[185] 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

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

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

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

[189] 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

[190] 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.

[191] A histerese a 100% e 300% é determinada a partir de carga cíclica até 100% e 300% de deformações utilizando amostras de microtração ASTM D 1708 com um instrumento Instron™. A amostra é carregada e descarregada a 267 min^{-1} durante 3 ciclos a 21°C . Os experimentos cíclicos a 300% e 80°C são conduzidos utilizando 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 cíclico com 300% de deformação e a 21°C , a tensão de retração a uma deformação de 150% do primeiro ciclo de descarga é registrada. A recuperação percentual para todos os experimentos é calculada a partir do primeiro ciclo de descarga utilizando a deformação na qual a carga retornou à linha de referência. A recuperação percentual é definida como:

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

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

[193] 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 $333\% \text{ min}^{-1}$. A tensão foi registrada como função de tempo durante 12 horas. O relaxamento de tensão percentual após 12 horas foi

calculado utilizando a fórmula:

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

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.

[194] 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

[195] 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

[196] 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.

[197] 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 frequência angular de 10 rad/s, a amplitude de deformação sendo mantida entre 0,1 por cento e 4 por cento para garantir que o torque seja suficiente e que a medição permaneça no regime linear.

[198] 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

[199] 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

[200] 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

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

numa sonda de banda larga de 10mm. A incorporação de comonômero é determinada utilizando um método tríade Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev.Macromol.Chem.Phys., C29, 201-317 (1989) aqui incorporado por referência em sua totalidade.

Fracionamento de Polímero através de TREF

[202] 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.

[203] 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

[204] 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

[205] 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.

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

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

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

[208] 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

[209] 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(CH₂Ph)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.

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

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

[211] 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(CH₂Ph)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.

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

substancialmente conforme descrito em USP 5.919.9883, Ex. 2.

[213] 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.

[214] Agentes de Translado. Os agentes de translado empregados incluem dietilzinco (DEZ, SA1), di(i-butil)zinco (SA2), di(n-hexil)zinco (SA3), trietilalumínio (TEA, SA4), trioctilalumínio (SA5), trietilgálio (SA6), i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano) (SA7), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida) (SA8), di(piridina-2-metóxido)de n-octilalumínio (SA9), bis(n-octadecil)i-butilalumínio (SA10), i-butilalumínio bis(di(n-pentil)amida) (SA11), bis(2,6-di-t-butilfenóxido)de n-octilalumínio (SA12), n-octilalumínio di(etil(1-naftil)amida) (SA13), bis(t-butildimetilsilóxido)de etilalumínio (SA14), etilalumínio di(bis(trimetilsilil)amida) (SA15), etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA16), n-octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azaciclohetanoamida) (SA17), bis(dimetil(t-butil)silóxido) de n-octilalumínio (SA18), (2,6-difenilfenóxido) de etilzinco (SA19) e (t-butóxido) de etilzinco (SA20).

Exemplos 1-4, Comparativo A-C

[215] Condições Gerais de Polimerização Paralela de Alta Produtividade

[216] As polimerizações são conduzidas utilizando um reator de polimerização paralela de alta produtividade (PPR) da Symyx Technologies, Inc. e operado substancialmente de acordo com USP's 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658 e

6.316.663. As copolimerizações de etileno são conduzidas a 130°C e 200 psi (1,4 MPa) com etileno sob demanda utilizando 1,2 equivalentes de cocatalisador 1 com base no catalisador total utilizado (1,1 equivalentes quando MMAO está presente). Uma série de polimerizações são conduzidas num reator de pressão paralelo (PPR) contendo 48 células individuais de reator numa série de 6x8 que são 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 translação 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 (*).

[217] 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

[218] 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.

[219] 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:

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

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

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

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

[224] A curva DSC para o Exemplo Comparativo A* mostra um ponto de fusão de 90,0°C (Tm) 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 Tm e TCrystaf é de 41,8°C.

[225] A curva DSC para o Exemplo Comparativo B* mostra um ponto de fusão de 129,8°C (Tm) 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 Tm e TCrystaf é de 47,4°C.

[226] A curva DSC para o Exemplo Comparativo C* mostra um ponto de fusão de 125,3°C (Tm) 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 Tm e TCrystaf é de 43,5°C.

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

[228] 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 Scm ¹	T °C	Cat Al ² ppm	Fluxo por catAl ³ kg/hr	Cat B2 ³ ppm	Fluxo B2 kg/hr	Conc.DEZ %	Fluxo DEZ kg/hr	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/min

² [N-(2,6-di(1-metiletil) 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-butyl)fenil)imino) zircônio dibenzila

⁴ razão molar no reator

⁵ taxa de produção de polímero

⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

⁷ 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

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

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

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

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

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

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

[235] 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.

[236] 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.

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

[238] 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.

[239] 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.

[240] 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.

[241] A curva DSC para o polímero do Exemplo 16 mostra um pico com um ponto de fusão de 116,6°C (Tm) 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 Tm e TCrystaf é de 68,6°C.

[242] A curva DSC para o polímero do Exemplo 17 mostra um pico com um ponto de fusão de 116,0°C (Tm) 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 Tm e TCrystaf é de 72,9°C.

[243] A curva DSC para o polímero do Exemplo 18 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,5°C (Tm) 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 Tm e TCrystaf é de 50,5°C.

[244] A curva DSC para o polímero do Exemplo 19 mostra um pico com um ponto de fusão de 124,8°C (Tm) 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 Tm e TCrystaf é de 45,0°C.

[245] A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo D* mostra um pico com um ponto de fusão de 37,3°C (Tm) 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 Tm e TCrystaf é de 7,3°C.

[246] A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo E* mostra um pico com um ponto de fusão de 124,0°C (Tm) 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.

[247] 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

[248] As amostras de polímero são avaliadas quanto às propriedades físicas tais como propriedades de resistência a alta temperatura, conforme comprovado pelo teste de temperatura TMA, resistência de blocagem de pelota, recuperação a alta temperatura, deformação permanente à compressão e relação de módulo de armazenamento, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$. Diversos polímeros disponíveis no comércio são incluídos nos testes: Comparativo G* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY®, da The Dow Chemical Company), Comparativo H* é um copolímero de etileno/1-octeno elastomérico, substancialmente linear (AFFINITY® EG8100, da The Dow Chemical Company), Exemplo Comparativo I* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY® PL1840, da The Dow Chemical Company), Exemplo Comparativo J* é um copolímero em

tribloco de estireno/butadieno/estireno (KRATON™ G1652, da KRATON Polymers), Exemplo Comparativo K* é um vulcanizado termoplástico (TPV, uma mistura de poliolefina contendo nela disperso um elastômero reticulado). Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4

Propriedades Mecânicas a alta temperatura

Ex.	Penetração TMA-1mm (°C)	Resistência de blocagem de pelota Ib/ft ² (kPa)	G' (25 °C) / G' (100 °C)	300% recuperação de deformação (80 °C) (percentual)	Deformação permanente à compressão (70 °C) (percentual)
D*	51	–	9	Falha	–
E*	130	–	18	–	–
F*	70	141 (6.8)	9	Falha	100
5	104	0 (0)	6	81	49
6	110	–	5	–	52
7	113	–	4	84	43
8	111	–	4	Falha	41
9	97	–	4	–	66
10	108	–	5	81	55
11	100	–	8	–	68
12	88	–	8	–	79
13	95	–	6	84	71
14	125	–	7	–	–
15	96	–	5	–	58
16	113	–	4	–	42
17	108	0 (0)	4	82	47
18	125	–	10	–	–
19	133	–	9	–	–
G*	75	463 (22.2)	89	Falha	100
H*	70	213 (10.2)	29	Falha	100
I*	111	–	11	–	–
J*	107	–	5	Falha	100
K*	152	–	3	–	40

[249] 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.

[250] 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.

[251] 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.

[252] 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 fle-xão (Mpa)	Módulo de tra-ção (Mpa)	Resist. à - tração (Mpa) ¹	Alonga-mento na ruptura ¹ (%)	Resist. à tração (Mpa)	Alonga-mento na ruptura (%)	Abrasão: perda de volume (nm ³)	Resist. à ruptu-ra com entalhe por tração (mJ)	100% Recu-peração deforma-ção 21°C (percen-tual)	300% Recu-peração deforma-ção 21°C (percen-tual)	Tensão retrati-va a 150% defor-mação (kPa)	Deforma-ção per-manente à compres-são 21°C (Percen-tual)	Relaxa-mento ² de tensão a 50% de-formação
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

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

[253] 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 conseqüentemente, menor resistência à abrasão.

[254] 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 6. 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.

[255] 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.

[256] 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

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

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

Extração de Copolímeros em Multibloco

[258] 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.

[259] 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

[260] Exemplos de Polímeros Adicionais 19 a-j.
Polimerização em Solução Contínua. Catalisador Al/B2 + DEZ

[261] Polimerizações em solução contínuas são realizadas em um reator bem misturado controlado por computador. Solvente de alcanos mistos purificado (Isopar^{MR} E comercialmente disponível da ExxonMobil Chemical Company) etileno, 1-octeno, e hidrogênio (onde usado) são combinados e alimentados a um reator de 27 galões. As alimentações ao reator são medidas por controladores de massa-fluxo. As alimentações ao 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 dosadoras e medidores de fluxo de massa. O reator é operado cheio de líquido a aproximadamente 550 psig de pressão. Quando saindo do reator, água e aditivo são injetados na solução de polímero. A água hidrolisa os catalisadores, e termina as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida em preparação para uma desvolatilização em dois estágios. O solvente e monômeros não reagidos são removidos durante o processo de desvolatilização. O fundido de polímero é bombeado para uma matriz para corte de subaquático de pelotas.

[262] Detalhes de processo e resultados estão contidos na tabela 8. Propriedades selecionadas de polímero estão na tabela 9.

Tabela 8. Condições de Polimerização para Polímeros 19a-j

Ex.	C ₂ H ₄ lb/hr	C ₈ H ₁₆ lb/hr	Solv. lb/hr	H ₂ g/cm ³ ¹	T °C	Cat A1 ² Conc. ppm	Cat A1 Fluxo lb/hr	Cat B2 ³ Conc. ppm	Cat B2 Fluxo lb/hr	DEZ Conc. %p/p	DEZ Fluxo lb/hr	Cocat1 Conc. ppm	Cocat1 Fluxo lb/hr	Cocat2 Conc. ppm	Cocat2 Fluxo lb/hr	[Zn] ⁴ in poli- mero ppm	Pol. Taxa ⁵ lb/hr	Conv ⁶ %p/p	Polí- mero %p/p	Ef. ⁷
19A	55,29	32,03	323,03	101	120	600	0,25	200	0,42	3,0	0,70	4500	0,65	525	0,33	248	83,94	88,0	17,28	297
19B	53,95	28,96	325,3	577	120	600	0,25	200	0,55	3,0	0,24	4500	0,63	525	0,11	90	80,72	88,1	17,2	295
19C	55,53	30,97	324,37	550	120	600	0,216	200	0,609	3,0	0,69	4500	0,61	525	0,33	246	84,13	88,9	17,16	293
19D	54,83	30,58	326,33	60	120	600	0,22	200	0,63	3,0	1,39	4500	0,66	525	0,66	491	82,56	88,1	17,07	280
19E	54,95	31,73	326,75	251	120	600	0,21	200	0,61	3,0	1,04	4500	0,64	525	0,49	368	84,11	88,4	17,43	288
19F	50,43	34,80	330,33	124	120	600	0,20	200	0,60	30	0,74	4500	0,52	525	0,35	257	85,31	87,5	17,09	319
19G	50,25	33,08	326,61	188	120	600	0,19	200	0,59	3,0	0,54	4500	0,51	525	0,16	194	83,72	87,5	17,34	333
19H	50,15	34,87	318,17	58	120	600	0,21	200	0,66	3,0	0,70	4500	0,52	525	0,70	259	83,21	88,0	17,46	312
19I	55,02	34,02	323,59	53	120	600	0,44	200	0,74	3,0	1,72	4500	0,70	525	1,65	600	86,63	88,0	17,6	275
19J	7,46	9,04	50,6	47	120	150	0,22	76,7	0,36	0,5	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ cm³/min padrão² [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 dimetila⁴ ppm no produto final calculado por balanço de massa⁵ taxa de produção de polímero⁶ percentual em peso de conversão de etileno em reator⁷ eficiência,

kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Z

Tabela 9 Propriedades Físicas dos Polímeros

Ex. de Polímero N°	Densidade (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	Ponto de Fusão (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	TCRYS TAF (°C)	T _m - TCRYS AF	CRYSTAF Área Pico
19g	0,8649	0,9	6,4	7,1	135000	64800	2,1	26	120	92	30	90	90
19h	0,8654	1,0	7,0	7,1	131600	66900	2,0	26	118	88	–	–	–

Tabela 9A - Índice de Bloco Médio para Polímeros Exemplificativos¹

Exemplo	Zn/C ₂ ²	IB 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 diversos polímeros são divulgadas no pedido de patente US n° serial_____ (inserir quando conhecido), intitulado "Interpolímeros em Bloco de Etileno/ α -Olefina", depositado em 15 de março de 2006, no nome de Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al., e cedido à Dow Global Technologies Inc., a divulgação do qual é aqui integralmente incorporada por referência.

2. $Zn/C_2 \times 1000 = ((\text{Fluxo de alimentação de zinco} \times \text{concentração de Zn}/1000000 / \text{Mw de Zn}) (\text{Fluxo total de etileno} \times (\text{taxa de conversão de etileno fracional}-1) / \text{Mw do etileno}) \times 1000$. Note-se 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 Comparativos L-P

[263] O exemplo comparativo L era um f-PVC, i. é, um poli(cloreto de vinila) flexível (obtido da Wofoo Plastics, Hong Kong, China). O exemplo Comparativo M era um copolímero de SBS, VECTOR^{MR} 7400 (obtido da Dexco Polymers Houston, TX). O exemplo comparativo N era um TPV parcialmente reticulado, VYRM^{MR} TPV 9271-65 (obtido da Advanced Elastomer Systems, Akron, Ohio). O exemplo comparativo O era um copolímero de SEBS, KRATON[®] G2705 (obtido da Kraton Polymers, Houston, TX). O exemplo comparativo P era um copolímero de SBS, KRATON[®] G3202 (obtido da Kraton Polymers, Houston, TX).

Exemplos 20-26

[264] O exemplo 20 era 100% de exemplo 19f. O exemplo 21 era semelhante ao exemplo 20, exceto que 30% do exemplo 19f foram substituídos por um polietileno de alta densidade (PEAD), DMDA-8007 (da The Dow Chemical Company, Midland, MI). O exemplo 22 era semelhante ao exemplo 20, exceto que 20% do exemplo 19f foram substituídos por DMDA-8007. O exemplo 23 era semelhante ao exemplo 20, exceto que 10% do exemplo 19f foram substituídos por DMDA-8007. O exemplo 24 era semelhante ao exemplo 20, exceto que 30% do exemplo 19f foram substituídos por um polipropileno homopolímero, H700-12 (da The Dow Chemical Company, Midland, MI). O exemplo 25 era semelhante ao exemplo 20, exceto que 20% do exemplo 19f foram substituídos por H700-12. O exemplo 26 era semelhante ao exemplo 20, exceto que 10% do exemplo 19f foram substituídos por H700-12.

Exemplos Comparativos Q-X

[265] O exemplo comparativo Q era semelhante ao exemplo

21, exceto que o exemplo 19f foi substituído com um elastômero de poliolefina, ENGAGE® ENR 7380 (da DuPont Dow Elastomers, Wilmington, DE). O exemplo comparativo R era semelhante ao exemplo 24, exceto que o exemplo 19f foi substituído com ENGAGE® ENR 7380. O exemplo comparativo S era semelhante ao exemplo 20, exceto que o exemplo 19f foi substituído com um elastômero de poliolefina, ENGAGE® 8407 (da DuPont Dow Elastomers, Wilmington, DE) e a amostra tem 0,762 mm (30 mils) de espessura. O exemplo comparativo T era semelhante ao exemplo 20, exceto que o exemplo 19f foi substituído com um elastômero de poliolefina, ENGAGE® 8967 (da DuPont Dow Elastomers, Wilmington, DE). O exemplo comparativo U era semelhante ao exemplo 24, exceto que o exemplo 19f foi substituído com um copolímero de propileno-etileno, VERSIFY® DE3300 (da The Dow Chemical Company Midland, MI). O exemplo comparativo V era semelhante ao exemplo 24, exceto que o exemplo 19f foi substituído com um copolímero de propileno-etileno, VERSIFY® DE3400 (da The Dow Chemical Company Midland, MI). O exemplo comparativo W era semelhante ao exemplo 22, exceto que o exemplo 19f foi substituído com um copolímero de propileno-etileno, VERSIFY® DE3300. O exemplo comparativo X era semelhante ao exemplo 22, exceto que o exemplo 19f foi substituído com um copolímero de propileno-etileno, VERSIFY® DE3400.

Exemplos 27-33

[266] O exemplo 27 era uma mistura de 56% do exemplo 19f, 16% de H700-12, e 25% de RENOIL® 625 (um óleo da Renkert Oil, Elversony, PA). O exemplo 28 era semelhante ao exemplo 27, exceto que a mistura era 33% do exemplo 19f, 17% de H700-1, e

50% de RENOIL® 625. O exemplo 29 era semelhante ao exemplo 27, exceto que a mistura era 56% do exemplo 19f, 16% de DMDA 8007, e 28% de RENOIL® 625. O exemplo 30 era semelhante ao exemplo 27, exceto que a mistura era 33% do exemplo 19f, 17% de DMDA-8007, e 50% de RENOIL® 625. O exemplo 31 era semelhante ao exemplo 27, exceto que a mistura era 17% do exemplo 19f, 16% de H700-1, 16% de KRATON® G2705 e 50% de RENOIL® 625. O exemplo 32 era semelhante ao exemplo 20, exceto que 1% de AMPACET® 10090 (um concentrado de Erucamida da Ampacet Corporation, Tarrytown, NY), foi adicionado como o agente de deslizamento/antibloqueio. O exemplo 33 era semelhante ao exemplo 32, exceto que 5% de AMPACET® 10090 foram adicionados como o agente de deslizamento/antibloqueio.

Medições de Propriedades Mecânicas e Físicas

[267] As propriedades termomecânicas (TMA), propriedades de dureza, limite de deformação permanente por compressão, módulo fletor, resistência ao rasgamento em asa de gaivota, ponto de amolecimento Vycat, propriedade de bloqueio, resistência a arranhamento e manchamento, alongamento final, módulo a 100%, módulo a 300%, resistência limite de tração final e limite de elasticidade dos exemplos comparativos L-X e exemplos 20-33 foram medidos e os resultados mostrados nas tabelas 10 e 11 abaixo.

[268] A temperatura de penetração por análise mecânica térmica (TMA) foi conduzida sobre discos moldados por compressão com 30 mm de diâmetro x 33 mm de espessura, formados a 180°C e pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então extinto com ar. O instrumento usado foi um Perkin-Elmer TMA 7. No ensaio, uma sonda com ponta de 1,5

mm de raio (P/N N519-0416) foi aplicada à superfície do disco de amostra com força de 1N. A temperatura foi elevada a 5°C/minuto de 25°C. A distância de penetração da sonda foi medida como uma função da temperatura. O experimento terminou quando a sonda tinha penetrado 0,1 e 1 mm na amostra, respectivamente. As temperaturas de penetração a 0,1 mm e 1 mm estão listadas na tabela 10 abaixo.

[269] A dureza Shore D de cada amostra foi medida de acordo com ASTM D 4703, que é aqui incorporado por referência.

[270] O módulo fletor de cada amostra foi medido de acordo com o método descrito em ASTM D 790, que é aqui incorporado por referência.

[271] A resistência ao rasgamento em asa de gaivota de cada amostra foi medida de acordo com ASTM D 1004, que é aqui incorporado por referência.

[272] O ponto de amolecimento Vicar para cada amostra foi medido de acordo com o método descrito em ASTM D 1525 que é aqui incorporado por referência.

[273] O bloqueio de cada amostra foi medido empilhando seis placas moldadas por injeção com 4"X4'X0,125", deixando as placas sob condições ambiente (73°F) durante 24 horas, então desempilhando as placas. O atributo de bloqueio é entre 1 e 5 com 5 sendo excelente (todas as placas facilmente desempilhadas) a 1 sendo inaceitável (onde as 6 placas aderiram umas às outras de maneira tal que nenhuma das placas podia ser separada manualmente).

[274] A resistência ao arranhamento e manchamento de cada amostra foi medida manualmente traçando um X em uma placa de

4x4x0,125 polegada de canto a canto com um estilete de ponta arredondada. O atributo de resistência ao arranhamento e manchamento é entre 1 e 5 com 5 sendo excelente (onde nenhuma evidência do X esteja visível) e 1 sendo inaceitável (onde o X está altamente visível e não pode ser retirado por esfregação).

Tabela 10

Amostra	TMA 0,1mm (°C)	TMA 1,0mm (°C)	Shore D	Lim. def. Perm. por compress. 70°C	Lim. def. Perm. por compress. 23°C	Módulo Fletor (psi)	Resist. Rasg. (lb/pol)	Pto. Amol. Vicat (°C)	Bloc.	Resist. Arr./ Manch.
Comp.Ex.L	49	129	53	67	49	26654	391	69	5	4
Comp.Ex.M	25	78	10	91	17	1525	/	58	5	4
Comp.Ex.N	60	146	15	51	30	4613	149	65	4	4
Comp.Ex.O	71	137	/	40	21	2781	169	/	3	1
Comp.Ex.P	53	71	/	106	15	2043	149	/	1	1
Exemplo 20	67	99	17	57	21	4256	206	44	1	1
Exemplo 21	94	111	34	55	43	22071	441	66	1	1
Exemplo 22	98	113	33	56	31	14261	323	59	1	1
Exemplo 23	74	103	25	52	28	6943	254	50	1	1
Exemplo 24	99	111	36	66	17	24667	421	67	1	1
Exemplo 25	84	104	30	61	29	12325	331	55	1	1
Exemplo 26	81	104	24	61	23	/	257	47	1	1
Comp.Ex.Q	101	119	41	63	10	21358	426	59	1	1
Comp.Ex.R	101	146	41	97	27	20267	/	58	3	3
Comp.Ex.S	35	52	16	112	35	2116	186	/	1	1
Comp.Ex.T	48	95	22	83	37	6475	234	/	2	1
Comp.Ex.U	116	142	40	/	/	/	/	/	3	4
Comp.Ex.V	53	113	33	/	/	21348	/	/	1	3
Comp.Ex.W	68	95	33	76	44	11497	328	/	2	3
Comp.Ex.X	40	64	25	87	40	11384	281	/	1	1
Exemplo 27	76	105	18	48	28	/	252	/	2	1
Exemplo 28	49	95	13	57	27	/	177	/	2	2
Exemplo 29	69	106	18	42	30	/	215	47	2	1
Exemplo 30	54	99	10	/	/	/	/	48	2	2
Exemplo 31	48	99	12	55	41	/	/	57	3	2
Exemplo 32	69	99	20	54	21	/	/	44	5	4
Exemplo 33	74	99	19	52	19	/	/	44	5	5

Tabela 11

Amostra	Módulo 100% (psi)	Módulo 300% (psi)	Limite de Tração Final (psi)	Lim. Final Along. (%)	Limite de Deformação (psi)
Comp.Ex.L	1934	0	2522	224	807
Comp.Ex.M	198	140	549	505	45
Comp.Ex.N	336	175	604	459	122
Comp.Ex.O	213	118	1038	656	82
Comp.Ex.P	613	0	563	97	253
Exemplo 20	333	130	672	1039	162
Exemplo 21	795	258	1430	1007	652
Exemplo 22	589	198	1062	1025	443

[275] Os exemplos comparativos L, M, N, O e P são resinas para mercadorias moldadas flexíveis comerciais que não são baseadas em olefinas. Os exemplos 20-26 são diversas concretizações desta invenção (como uma resina base ou uma mistura da resina base com PP e/ou PEAD) demonstrando o balanço melhorado de baixo módulo e alta temperatura superior de serviço. Os exemplos comparativos Q - X são resinas para mercadorias moldadas flexíveis comerciais que são baseadas em olefinas. Os exemplos 20-26 demonstram o balanço melhorado de baixo módulo e alta temperatura superior de serviço comparativamente com os exemplos comparativos Q - X.

Misturas de SEBS/Interpolímeros Inventivos

[276] Misturas de copolímero em bloco de etileno/ α -olefina e copolímeros em bloco estirênicos hidrogenados (OBC/SEBS) foram preparadas usando um reômetro Rheomix 300. A temperatura da bacia de amostra foi ajustada em 190°C e a velocidade de rotor era de 40 rpm. Após todos os componentes

terem sido adicionados, a misturação foi continuada durante cerca de cinco minutos ou até que um torque estável estivesse estabelecido. Amostras para ensaios e avaliações adicionais foram moldadas por compressão em uma prensa automática Garver a 190°C sob força de 44,45 kN durante 3 minutos. Os materiais fundidos foram subseqüentemente extinguidos com a prensa equilibrada à temperatura ambiente usando um banho de resfriamento eletrônico.

Exemplos Comparativos Y1-Y5

[277] O exemplo comparativo Y1 era 100% de KRATON® G1652, um copolímero em bloco de estireno-etileno-butileno-estireno comercialmente disponível da Shell Chemical Company, Houston, TX. O exemplo comparativo Y1 é igual ao exemplo comparativo J*. O exemplo comparativo Y2 era uma mistura de 75% de KRATON® G1652 e 25% de AFFINITY® EG8100. O exemplo comparativo Y3 era uma mistura de 50% de KRATON® G1652 e 50% de AFFINITY® EG8100. O exemplo comparativo Y4 era uma mistura de 25% de KRATON® G1652 e 75% de AFFINITY® EG8100. O exemplo comparativo Y5 era 100% de AFFINITY® EG8100. O exemplo comparativo Y5 era igual ao exemplo comparativo 14*.

Exemplos 34-45

[278] O exemplo 34 era uma mistura de 75% de KRATON® G1652 e 25% de exemplo ou polímero 19a. O exemplo 35 era uma mistura de 50% de KRATON® G1652 e 50% de exemplo 19a. O exemplo 36 era uma mistura de 25% de KRATON® G1652 e 75% de exemplo 19a. O exemplo 37 era o mesmo que o exemplo 19a. O exemplo 38 era uma mistura de 75% de KRATON® G1652 e 25% de exemplo 19b. O exemplo 39 era uma mistura de 50% de KRATON® G1652 e 50% de exemplo 19b. O exemplo 40 era uma mistura de

25% de KRATON® G1652 e 75% de exemplo 19b. O exemplo 41 era o mesmo que o exemplo 19b. O exemplo 42 era uma mistura de 75% de KRATON® G1652 e 25% de exemplo 19i. O polímero 19i era um interpolímero preparado de maneira substancialmente semelhante aos exemplos 1-19 e exemplos 19a-19h. A pessoa medianamente entendida no assunto saberá como manipular as condições de processo, tal como proporções de agente de translado, fluxo de hidrogênio, concentração de monômero, et. para fazer um polímero alvo usando as condições de processo já detalhadas no presente pedido de patente. O exemplo 43 era uma mistura de 50% de KRATON® G1652 e 50% de exemplo 19i. O exemplo 44 era uma mistura de 25% de KRATON® G1652 e 75% de exemplo 19i. O exemplo 45 era 100% de polímero 19i.

Medições de Propriedades Mecânicas

[279] As propriedades termomecânicas (TMA), recuperação elástica a 300% de tensão, alongamento na ruptura, resistência tensil e resistência ao rasgamento de Elmendorf dos exemplos comparativos Y1-Y5 e exemplos 34-45 foram medidos por métodos descritos aqui e conhecidos de uma pessoa medianamente entendida no assunto e os resultados são mostrados na tabela 12 abaixo.

Tabela 12. Composições e propriedades de misturas com SEBS dos Exemplos 34-45e Exemplos

Comparativos Y1-Y5

	Teor Comp.B (%)	Componente B ²	Temperatura TMA (°C) ¹	Recuperação Elástica a Tensão 300%	Alongamento à Ruptura (%)	Resist. Tênsil (MPa)	Rasgamento Elmendorf (g/mil)
Ex. Compar Y1	0	AFFINITY®EG8100 ³	97	92	589,8	21,2	70,2
Ex. Compar Y2	25	AFFINITY®EG8100	86	90	675,8	23,82	81,04
Ex. Compar Y3	50	AFFINITY®EG8100	71	82	664,3	17,08	47,57
Ex. Compar Y4	75	AFFINITY®EG8100	63,3	73	746,5	17,44	43,16
Ex. Compar Y5	100	AFFINITY®EG8100	60,2	61,7	777,4	13,52	55,6
Exemplo 34	25	19a ⁴	100	92	742,4	28,46	50,71
Exemplo 35	50	19a	103	89	763,3	18,75	51,02
Exemplo 36	75	19a	106	83,7	827,9	17,77	56,89
Exemplo 37	100	19a	107,2	78,3	986,4	13,63	204,3
Exemplo 38	25	19b ⁵	99,5	92,7	693,6	24,45	41,27
Exemplo 39	50	19b	101	90	770,8	21,1	36,05
Exemplo 40	75	19b	104,9	86	813,1	18,18	34,7
Exemplo 41	100	19b	106	80	931,5	13,93	67,76
Exemplo 42	25	19i ⁶	100	93,3	672	22,13	47,11
Exemplo 43	50	19i	102,5	91	704,1	15,62	34,76
Exemplo 44	75	19i	103,7	88	1059	18,42	20,85
Exemplo 45	100	19i	108	80,2	1518	13,3	39,5

Notas:

- 1) A temperatura de TMA foi medida a 1 mm de penetração com uma taxa de aquecimento de 5°C/min sob força de 1N.
- 2) O restante é componente A que é KRATON® G1652, um SEBS comercialmente disponível da Shell Chemical Company.
- 3) AFFINITY® EG8100 é um copolímero de etileno substancialmente linear/1-octeno tendo I_2 de 1 g/10 min (ASTM D-1238) e densidade de 0,870 g/cm³ (ASTM D-792)
- 4) 19a é um copolímero de etileno/1-octeno tendo I_2 de 1 g/10 min e densidade de 0,878 g/cm³
- 5) 19b é um copolímero de etileno/1-octeno tendo I_2 de 1 g/10 min e densidade de 0,875 g/cm³
- 6) 19c é um copolímero de etileno/1-octeno tendo I_2 de 1 g/10 min e densidade de 0,876 g/cm³.

[280] Propriedades de recuperação elástica de misturas exemplificativas (i. é, exemplos 34-45) e exemplos comparativos Y1-Y5 a diversas quantidades de SEBS (i. é, KRATON® G1652) na mistura são mostrados na figura 8. As temperaturas de TMA das misturas exemplificativas e exemplos comparativos 1-5 com diversas quantidades de SEBS na mistura conforme mostrado na figura 9. Conforme visto na tabela 12 e figuras 8 e 9, as misturas exemplificativas (i. é, exemplos 34-45) exibem propriedades de resistência térmica e de recuperação elástica melhoradas relativamente aos exemplos comparativos Y1-Y5.

[281] Misturas de ARF-PEAD/Interpolímero Inventivo ou ARF-PP/Interpolímero Inventivo Exemplos Comparativos Z1-Z4

[282] O exemplo comparativo Z1 era 100% de polímero 19j. O polímero 19j era um copolímero de etileno/octeno inventivo

tendo um nível de Zn de 517 ppm, uma densidade de 0,877 g/cm³ e um índice de fusão (I₂) de 5. O exemplo comparativo Z2 era 100% de polímero 19k. O polímero 19k era um copolímero de etileno/1-octeno inventivo tendo um nível de zinco de 693 ppm, uma densidade de 0,877 g/cm³, e um índice de fusão (I₂) de 5. O exemplo comparativo Z3 era 100% de polímero 19l. O polímero 19l era um copolímero inventivo de etileno/1-octeno tendo uma densidade de 0,877 g/cm³ e um índice de fusão (I₂) de 30. O exemplo comparativo Z4 era 100% de polímero 19m. O polímero 19m era um copolímero inventivo de etileno/1-octeno tendo um nível de zinco de 255 ppm, uma densidade de 0,866 g/cm³ e um índice de fusão (I₂) de 5. Os polímeros 19j, 19k, 19l e 19m foram preparados de maneira substancialmente semelhante aos exemplos 1-19 e exemplo 19a-19h. Uma pessoa medianamente entendida no assunto saberá como manipular condições de processo, tais como proporções de agente de translado, fluxo de hidrogênio, concentração de monômero, etc. para fazer um polímero alvo usando as condições de processo já detalhadas no presente pedido de patente.

Exemplos 46-57

[283] O exemplo 46 era uma mistura de 90% de polímero 19m e 10% de PROFAX[®] PF814, um PP-ARF da Basell Polyolefins, Elkton, MD. O exemplo 47 era uma mistura de 85% de polímero 19m e 15% de PROFAX[®] PF814. O exemplo 48 era uma mistura de 55% de polímero 19m e 55% de PROFAX[®] PF814. O exemplo 49 era uma mistura de 95% de polímero 19j e 5% de PROFAX[®] PF814. O exemplo 50 era uma mistura de 90% de polímero 19j e 10% de PROFAX[®] PF814. O exemplo 51 era uma mistura de 85% de polímero 19j e 15% de PROFAX[®] PF814. O exemplo 52 era uma

mistura de 85% de polímero 19k e 15% de PROFAX® PF814. O exemplo 53 era uma mistura de 90% de polímero 19k e 10% de PROFAX® PF814. O exemplo 54 era uma mistura de 95% de polímero 19k e 5% de PROFAX® PF814. O exemplo 55 era uma mistura de 95% de polímero 19k e 5% de PROFAX® PF814. O exemplo 56 era uma mistura de 90% de polímero 19l e 10% de PROFAX® PF814. O exemplo 57 era uma mistura de 85% de polímero 19l e 15% de PROFAX® PF814.

[284] Os exemplos comparativos Z1-Z4 e exemplos 46-57 foram misturados a seco (no caso de mistura) e então moldados por injeção usando uma máquina de moldagem por injeção Arburg 370C de 80 toneladas (comercialmente disponível da ARBURG GmbH + Co. KG, Lossburg, Alemanha) formando placas de ensaio de 4 polegadas x 6 polegadas por 0,125 polegada. O molde tinha uma superfície lisa polida e usava um corredor de frio através de uma porta de ventilador. As condições de moldagem eram mantidas constantes a um ciclo de tempo total de 23 segundos (para testar a capacidade das resinas de solidificarem rapidamente).

[285] Os exemplos comparativos Z1-Z4 e exemplos 46-57 foram moldados por injeção conforme descrito acima formando placas ou peças, que foram subsequentemente submetidas ao ensaio de "Aderência de Peças ao molde", ensaio de "Peças Inicialmente Aderidas Entre Si", dureza Shore A, ensaio de "Qualidade de Peça", e ensaio de "Pegajosidade de Peça Envelhecida".

[286] O ensaio de "Aderência de Peças ao Molde" incluía observar se as peças moldadas aderiam às superfícies dos moldes e não seriam ejetadas do molde. Um atributo de "Sim" é

desfavorável e significa que as peças moldadas aderiram ao molde e exigiram extração manual. Um "Não" é favorável e significa que as peças moldadas não aderiram ao molde e caíram no sistema de esteira sem extração manual. No ensaio de "Peças Inicialmente Aderidas Entre Si", duas peças moldadas de cada amostra imediatamente após a moldagem por injeção foram colocadas uma sobre a outra; pressão manual foi aplicada; e então as peças moldadas foram puxadas uma para fora da outra. A quantidade de força requerida para remover as duas partes uma da outra foi medida. Um atributo para cada par foi dado de 3 (melhor, sem aderência, sem força requerida para remover as duas amostras) a 1 (pior, aderência excessiva, substancial força manual requerida para remover as duas amostras). As peças moldadas foram então postas de lado e deitadas ao comprimento durante 24 horas. Após 24 horas, a dureza Shore A de cada peça moldada foi medida de acordo com ASTM D2240, que é aqui incorporado por referência. A média de duas leituras de dureza Shore A para cada amostra foi registrada. Adicionalmente, cada peça moldada foi avaliada para "Qualidade da Peça" e "Pegajosidade de Peça Envelhecida". A "Qualidade de Peça" foi classificada desde 5 (melhor, peça absolutamente perfeita sem vazios, empenos, encolhimentos) até 1 (pior, excesso de vazios, peças empenadas, encolhimento excessivo). "A pegajosidade de Peça Envelhecida" foi testada colocando duas peças moldadas uma sobre a outra; aplicando pressão manual, e puxando as peças uma para fora da outra. A quantidade de força requerida para remover as duas partes uma da outra foi medida. Um atributo para cada par foi dado de 5 (melhor, sem aderência, nenhuma

força requerida para remover as duas amostras) até 1 (pior, aderência excessiva, força manual excessiva foi requerida para remover as duas amostras). Os resultados dos ensaios dos exemplos comparativos Z1-Z4 e exemplos 46-57 são mostrados na tabela 13 abaixo.

Tabela 13

Exemplo	Comp. Res. Flexível Pegaj.	Comp. Res. Modificadora	Aderência Peças ao Molde	Peças inicial/aderidas entre si ¹	Dureza Shore A	Qualidade Peça ²	Pegaj. de Peça Envelhecida ³
Ex. Comp. Z1	100% Pol. 19j	NENHUM	SIM	1	74	3	1
Ex. Comp. Z2	100% Pol. 19k	NENHUM	SIM	1	76	3	1
Ex. Comp. Z3	100% Pol. 19l	NENHUM	SIM	1	71	4	1
Ex. Comp. Z4	100% Pol. 19m	NENHUM	SIM	1	63	4	1
Exemplo 46	90% Pol. 19m	10% PROFAX® PF814	NÃO	3	76	5	5
Exemplo 47	85% Pol. 19m	15% PROFAX® PF814	NÃO	3	77	5	5
Exemplo 48	95% Pol. 19m	5% PROFAX® PF814	NÃO	2	66	4	4
Exemplo 49	95% Pol. 19j	5% PROFAX® PF814	NÃO	2	80	5	4
Exemplo 50	90% Pol. 19j	10% PROFAX® PF814	NÃO	3	81	5	5
Exemplo 51	85% Pol. 19j	15% PROFAX® PF814	NÃO	3	86	5	5
Exemplo 52	85% Pol. 19k	15% PROFAX® PF814	NÃO	3	84	5	5
Exemplo 53	90% Pol. 19k	10% PROFAX® PF814	NÃO	3	84	5	5
Exemplo 54	95% Pol. 19k	5% PROFAX® PF814	NÃO	2	80	5	4
Exemplo 55	95% Pol. 19k	5% PROFAX® PF814	NÃO	2	80	5	4
Exemplo 56	90% Pol. 19k	10% PROFAX® PF814	NÃO	3	83	5	5
Exemplo 57	85% Pol. 19k	15% PROFAX® PF814	NÃO	3	87	5	5

Nota: (1) A escala do ensaio de "Peças Inicialmente Aderidas Entre Si" é 3=melhor, 1=pior; (2) a escala do ensaio de

"Qualidade de Peça" é 5=melhor, 1=pior (pegajosidade extrema); a escala de "Pegajosidade de Peça Envelhecida" é 5=melhor (encolhimento mínimo, sem bolhas, sem encanoamento, peça plana), 1=pior (encolhimento, molhas, encanoamento excessivos).

[287] Os resultados dos ensaios na tabela 13 indicam que a pegajosidade e a dureza dos interpolímeros de etileno/ α -olefina inventivos (p. ex., polímeros 19j, 19k, 19l e 19m) podem ser melhoradas misturando cada um deles com um PP-ARF tal como PROFAX[®] PF814.

[288] Algumas das misturas de polímeros divulgadas aqui poderão prover uma melhor combinação de moldabilidade, aparência atraente, não-pegajosidade e propriedades mecânicas que qualquer dos componentes da mistura de polímeros isoladamente. Por exemplo, os exemplos 21-26, que são misturas de polímeros de polímero 19f e pelo menos um outro polímero, demonstram um melhor balanço de módulo fletor, resistência ao rasgamento, e temperatura de penetração de 0,1 mm por TMA que aqueles do polímero 19f isoladamente (i. é, exemplo 20) ou exemplos comparativos M-P, que não são misturas de polímeros. Semelhantemente, as misturas de polímeros compreendendo polímero 19a, 19b ou 19i (i. é, exemplos 34-36, 38-40 e 42-44) têm um melhor balanço de temperatura de penetração 0,1 mm por TMA e recuperação elástica que o KRATON[®] G1652, o AFFINITY[®] EG8100 ou o correspondente polímero 19a, 19b ou 19i isoladamente. Semelhantemente, as misturas de polímeros compreendendo o polímero 19j, 19k, 19l ou 19m (i. é, exemplos 46-57) tem um melhor balanço de pegajosidade (i. é, pegajosidade mais

baixa) e dureza (i. é, dureza mais alta) que o correspondente polímero 19j, 19k, 19l ou 19m isoladamente.

[289] Conforme demonstrado acima, concretizações da presente invenção provêm diversas misturas de polímeros que possuem propriedades físicas e mecânicas únicas que são adequadas para fazer artigos moldados para uma variedade de aplicações. As misturas têm módulo relativamente baixo, enquanto que mantendo resistência térmica relativamente alta. Tal balanço de propriedades torna as misturas adequadas para fazer artigos moldados flexíveis. Ademais, algumas misturas exibem pouca ou nenhuma pegajosidade na superfície.

[290] Conquanto a invenção tenha sido descrita com relação a um número limitado de concretizações, as características específicas de uma concretização não deverão ser atribuídas a outras concretizações da invenção. Nenhuma concretização única é representativa de todos os aspectos da invenção. Em algumas concretizações, as composições ou métodos poderão incluir numerosos compostos ou etapas não mencionados aqui. Em outras concretizações, as composições ou métodos não incluem, ou estão substancialmente isentos de quaisquer compostos ou etapas não enumerados aqui. Variações e modificações das concretizações descritas existem. Finalmente, qualquer número divulgado aqui deverá ser entendido como aproximado, independentemente de ser ou no usada a palavra "cerca de" ou "aproximadamente" na descrição do número. As reivindicações apenas pretendem cobrir todas essas modificações e variações caindo dentro da abrangência da invenção.

REVINDICAÇÕES

1. Mistura de polímeros, 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 em bloco compreendendo pelo menos 60 moles por cento de etileno, e:

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

$$T_m \geq -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$$

e

(ii) pelo menos uma poliolefina tendo uma resistência de fundido de pelo menos 6 cN, ou pelo menos um copolímero em bloco estirênico tendo um peso molecular médio ponderal de 25.000 a 250.000 ou uma combinação destes.

2. Mistura de polímeros, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, 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 de polímeros, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina exibir um calor de fusão, ΔH em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC mais alto e o

pico de CRYSTAF mais alto, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm a seguinte relação:

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

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

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

4. Mistura de polímeros, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina exibir uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300 por cento de tensão e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e ter uma densidade, d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem à seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina estiver livre de uma fase reticulada:

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

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

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

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

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

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

Re > 1511-1629(d).

8. Mistura de polímeros, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter um teor de comonômero de uma fração TREF que elui entre 40 e 130°C 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 medido em °C.

9. Mistura de polímeros, de acordo com a reivindicação 1, 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, $G'(100^\circ\text{C})$, onde a razão de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de 1:1 a 10:1.

10. Mistura de polímeros, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina estar presente na faixa de 5% a 95% em peso da composição total.

11. Mistura de polímeros, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a poliolefina ser um homopolímero de olefina, um copolímero de olefina, um terpolímero de olefina ou uma combinação destes.

12. Mistura de polímeros, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de poliolefina ser um polipropileno de alta resistência de fundido, um polietileno de alta densidade de alta resistência de fundido, um copolímero de etileno/propileno, um copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno, um terpolímero de etileno/propileno/dieno, um copolímero em bloco de estireno-etileno-co-(buteno)-estireno ou uma combinação destes.

13. Mistura de polímeros, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um aditivo.

14. Mistura de polímeros, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de o aditivo ser um agente de deslizamento, um agente anti-bloqueio, um plastificante, um óleo, um antioxidante, um estabilizante de UV, um corante ou pigmento, uma carga, um lubrificante, um agente anti-embaçamento, um adjuvante de fluxo, um agente de acoplamento, um agente reticulante, um agente nucleante, um tensoativo, um solvente, um retardante de chamas, um agente antiestático ou uma combinação destes.

15. Mistura de polímeros, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a poliolefina ser um polipropileno tendo uma resistência de fundido de pelo menos 10 cN.

16. Mistura de polímeros, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o copolímero em bloco estirênico ser um copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno.

17. Mistura de polímeros, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o copolímero em bloco estirênico ser um copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno.

18. Artigo moldado flexível, caracterizado pelo fato de compreender uma mistura de polímeros conforme definida na reivindicação 1.

19. Artigo, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de o artigo moldado flexível ser selecionado do grupo consistindo de brinquedos, empunhaduras, cabos de pega macios, protetores de pára-choques, pisos, tapetes para chão de automóveis, rodas, roldanas, pés para móveis e

eletrodomésticos, rótulos, selos, gaxetas, tais como gaxetas estáticas e dinâmicas, portas automotivas, componentes de grelhas, faixas de pára-choques, painéis de balancins, mangueiras, alinhavos, artigos para escritórios, selos, forros, diafragmas, tubos, tampas, rolhas, pontas de êmbolos, sistemas de entrega, artigos de cozinha, calçados, palmilhas, solas de calçados, e combinações destes.