



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

(11) BR 112017027368-3 B1



(22) Data do Depósito: 30/06/2015

(45) Data de Concessão: 19/04/2022

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE ESPUMA, ARTIGO E MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE ESPUMA

(51) Int.Cl.: C08L 23/04; C08L 23/08; C08L 23/10; C08L 23/12; C08F 297/08.

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

(72) Inventor(es): HAIYANG YU; KIM L. WALTON; LEI YING; XIAOCHUN LIU.

(86) Pedido PCT: PCT CN2015082758 de 30/06/2015

(87) Publicação PCT: WO 2017/000162 de 05/01/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/12/2017

(57) Resumo: MISTURAS PARA ESPUMAS, ESPUMAS FABRICADAS A PARTIR DAS MESMAS E ARTIGOS COMPREENDENDO AS MESMAS. É aqui descrita uma composição de espuma compreendendo um copolímero de olefina que compreende etileno e uma a-olefina ou propileno e uma a-olefina; um ionômero que compreende copolímero de etileno e um ácido carboxílico; em que o ionômero é neutralizado com um íon metálico; um agente de reticulação; e um agente de expansão. É aqui descrito um método de fabricação de uma composição de espuma compreendendo a mistura de um copolímero de olefina que compreende etileno e uma a-olefina ou propileno e uma a-olefina; um ionômero que compreende copolímero de etileno e um ácido carboxílico; em que o ionômero é neutralizado com um íon metálico; um agente de reticulação; e um agente de expansão para formar a composição de espuma; aquecer a composição para ativar o agente de expansão; e reticular a composição.

“COMPOSIÇÃO DE ESPUMA, ARTIGO E MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE ESPUMA”

Antecedentes

[0001] Esta descrição se refere a mistura para espumas, espumas fabricadas a partir da mesma e a artigos que compreendem a mesma.

[0002] As espumas poliméricas são frequentemente usadas em uma ampla variedade de aplicações diferentes como isolamento térmico, isolamento acústico, amortecimento, filtros, vibração e amortecimento de impacto, e semelhantes. As aplicações que usam tais espumas poliméricas incluem dispositivos eletrônicos, materiais de embalagem de alimentos, materiais de vestuário, materiais de construção, peças internas e externas de automóveis e eletrodomésticos, calçados e semelhantes.

[0003] Das muitas espumas comercialmente disponíveis, as espumas de poliolefina e as espumas de polietileno/acetato de vinila são frequentemente usadas em calçados onde são desejáveis propriedades tais como amortecimento e flexibilidade. As espumas de poliolefina têm uma contração e conjunto de compressão menor a temperaturas elevadas em comparação com espumas de poli (etileno/acetato de vinila). Esta diferença é muitas vezes atribuída ao ponto de fusão das espumas de poliolefina e ao grau de cura entre outros fatores.

[0004] Como consequência, é desejável fabricar espumas de poliolefina que exibam um melhor conjunto de compressão e contração quando comparadas com as espumas de poli (etileno/acetato de vinila) de modo que os produtos que usam estas espumas terão propriedades superiores quando comparados com produtos que usam espumas de poli (etileno/acetato de vinila).

Sumário

[0005] É aqui descrita uma composição de espuma compreendendo um copolímero de olefina que compreende etileno e uma α -olefina ou propileno e uma α -olefina; um ionômero que compreende copolímero de etileno e um ácido carboxílico; em que o ionômero é neutralizado com um íon metálico; um agente de reticulação; e um agente de expansão.

[0006] É aqui descrito um método de fabricação de uma composição de espuma compreendendo a mistura de um copolímero de olefina que compreende etileno e uma α -olefina ou propileno e uma α -olefina; um ionômero que compreende copolímero de etileno

e um ácido carboxílico; em que o ionômero é neutralizado com um íon metálico; um agente de reticulação; e um agente de expansão para formar a composição de espuma; aquecer a composição para ativar o agente de expansão; e reticular a composição.

Breve descrição dos desenhos

[0007] A Figura 1 mostra a relação de ponto de fusão/densidade para copolímeros de blocos de olefina;

[0008] A Figura 2 mostra fotomicrografias para algumas das espumas comparativas, bem como algumas das espumas da invenção; e

[0009] A Figura 3 mostra fotomicrografias para algumas das espumas comparativas.

Descrição detalhada

[00010] "Composição" e termos semelhantes significam uma mistura de dois ou mais materiais, tais como um polímero que é misturado com outros polímeros ou que contém aditivos, enchimentos ou semelhantes. Incluídas nas composições são as misturas de pré-reação, de reação e de pós-reação, a qual irá incluir produtos e subprodutos da reação, bem como componentes não reagidos da mistura de reação e produtos de decomposição, se houver formados a partir de um ou mais componentes da mistura de pré-reação ou de reação.

[00011] "Mistura", "mistura de polímero" e termos semelhantes significam uma composição de dois ou mais polímeros. Tal mistura pode ou não ser miscível. Tal mistura pode ou não ser separada por fases. Tal mistura pode ou não conter uma ou mais configurações de domínio, conforme determinado a partir de espectroscopia de elétrons de transmissão, dispersão de luz, dispersão de raios-x e qualquer outro método conhecido na técnica. As misturas não são laminadas, mas uma ou mais camadas de um laminado podem conter uma mistura.

[00012] "Polímero" significa um composto preparado por polimerização de monômeros, seja do mesmo tipo ou de um tipo diferente. O termo genérico polímero engloba assim o termo homopolímero, usado habitualmente para se referir a polímeros preparados a partir de apenas um tipo de monômero, e o termo interpolímero como definido abaixo. Ele também abrange todas as formas de interpolímeros, por exemplo, aleatório, bloco e outros. Os termos "polímero de etileno/ α -olefina" e "polímero de propileno/ α -olefina" são indicativos de interpolímeros como descrito abaixo. Note-se que, embora um

polímero seja frequentemente referido como sendo "feito de "monômeros", com base em "um tipo de monômero ou monômero especificado", contendo" um teor de monômero especificado ou similar, é obviamente entendido que se refere a ser o resíduo polimerizado do monômero especificado e não para as espécies não polimerizadas.

[00013] "Interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois monômeros diferentes. Este termo genérico inclui copolímeros, normalmente empregados para se referir a polímeros preparados a partir de dois ou mais monômeros diferentes, e inclui polímeros preparados a partir de mais de dois monômeros diferentes, por exemplo, terpolímeros, tetrapolímeros e semelhantes.

[00014] "Poliiolefinas", "polímero de poliolefina", "resina de poliolefina" e termos semelhantes significam um polímero produzido a partir de uma olefina simples (também chamado um alqueno com a fórmula geral C_nH_{2n}) como um monômero. O polietileno é produzido por polimerização de etileno com ou sem um ou mais comonômeros, polipropileno por polimerização de propileno com ou sem um ou mais comonômeros e semelhantes. Assim, as poliolefinas incluem interpolímeros tais como copolímeros de etileno- α -olefina, copolímeros de propileno- α -olefina e semelhantes.

[00015] O "ponto de fusão" usado aqui (também referido a um pico de fusão em referência à forma da curva de DSC plotada) é tipicamente medido pela técnica de Calorimetria de Varredura Diferencial para medir os pontos de fusão ou picos de poliolefinas como descrito no documento USP 5.783.638. Deve-se notar que muitas misturas que compreendem duas ou mais poliolefinas terão mais de um ponto ou pico de fusão; muitas poliolefinas individuais compreenderão apenas um ponto ou pico de fusão.

[00016] O termo "e/ou" inclui tanto "e", bem como "ou". Por exemplo, o termo A e/ou B é interpretado como significando A, B ou A e B.

[00017] "Baixa cristalinidade", "alta cristalinidade" e termos semelhantes são usados em um sentido relativo, não em um sentido absoluto. No entanto, as camadas de baixa cristalinidade têm cristalinidade de 1 a 25, de preferência, de 1 a 20, e com mais preferência de 1 a 15 por cento em peso de cristalinidade, com base no peso total da camada. Camadas de alta cristalinidade têm cristalinidade de 25 por cento em peso ou superior, com base no peso total da camada.

[00018] Os polímeros de alta cristalinidade incluem frequentemente polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), misturas de LLDPE/LDPE, polietileno de alta densidade (HDPE), homopolipropileno (hPP), polímero de etileno substancialmente linear (SLEP), copolímero de propileno aleatório, plastômeros e elastômeros de polipropileno (PP), copolímero aleatório (RCP), e semelhantes, e várias misturas dos mesmos. Os polímeros de baixa cristalinidade de particular interesse incluem, de preferência, interpolímeros de múltiplos blocos de etileno/ α -olefina definidos e discutidos no pedido de PCT copendente PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005 e publicado em 29 de setembro de 2005 como WO/2005/090427, que por sua vez reivindica a prioridade do pedido Provisório US nº 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004, ambos que são incorporados por referência. Os polímeros de baixa cristalinidade também incluem propileno/etileno, propileno/1-buteno, propileno/1-hexeno, propileno/4-metil-1-penteno, propileno/1-octeno, propileno/etileno/1-buteno, propileno/etileno/ENB, propileno/etileno/1-hexeno, propileno/etileno/1-octeno, propileno/estireno e propileno/etileno/estireno. Representativos destes copolímeros são os copolímeros de propileno elástico VERSIFY®, fabricados e comercializados pela The Dow Chemical Company e os copolímeros de propileno VISTAMAXX feitos pela Exxon-Mobil.

[00019] O termo "polímero" geralmente inclui, mas não se limita a, homopolímeros, copolímeros, tais como, por exemplo, blocos, enxertos, copolímeros aleatórios e alternados, terpolímeros e semelhantes, e misturas e modificações dos mesmos. Além disso, a menos que especificamente limitado, o termo "polímero" deve incluir todas as configurações geométricas possíveis do material. Estas configurações incluem, mas não estão limitadas a simetrias isotáticas, sindiotáticas e aleatórias.

[00020] Todas as porcentagens aqui especificadas são porcentagens em peso, a menos que especificado o contrário.

[00021] "Interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (o qual é usualmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de dois monômeros diferentes) bem como o termo "terpolímero" (o qual é usualmente empregado para se referir a um polímero preparado a partir de três diferentes tipos de

monômeros). Abrange também polímeros feitos por polimerização de quatro ou mais tipos de monômeros.

[00022] É aqui descrita uma composição de espuma que pode ser usada para a fabricação de espumas que têm tamanhos de células e densidades de reticulação que garantem um conjunto de compressão e contração inferiores, quando comparadas com outras espumas comercialmente disponíveis que são usadas em aplicações de calçado. A composição de espuma compreende um elastômero de poliolefina, um ionômero, um agente de expansão e um agente de reticulação.

[00023] Em uma modalidade exemplar, o elastômero de poliolefina pode compreender um copolímero em bloco de olefinas (OBC) e/ou um copolímero aleatório de olefina. O elastômero de poliolefina pode ser um copolímero que compreende etileno e uma α -olefina, ou, alternativamente, compreende propileno e uma α -olefina. O elastômero de poliolefina pode ser homogeneamente ou heterogeneamente ramificado.

[00024] Os copolímeros compreendendo etileno e uma α -olefina são também conhecidos como interpolímeros de etileno/ α -olefina. O termo "interpolímero de etileno/ α -olefina" se refere geralmente a polímeros compreendendo etileno e uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. De preferência, o etileno compreende a fração mola maior do polímero inteiro, isto é, o etileno compreende pelo menos 50 por cento molar do polímero inteiro. Com mais preferência, o etileno compreende pelo menos 60 por cento molar, pelo menos 70 por cento molar, ou pelo menos 80 por cento molar, com o restante substancial do polímero inteiro compreendendo pelo menos um outro comonômero que é, de preferência, uma α -olefina com 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a composição preferencial compreende um teor de etileno maior que 80% em mol do polímero inteiro e um teor de octeno de 10 a 20, de preferência, de 15 a 20 por cento em mol do polímero inteiro. Em algumas modalidades, os interpolímeros de etileno/ α -olefina não incluem aqueles produzidos com rendimentos baixos ou em uma quantidade menor ou como subproduto 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 produzidos são substancialmente puros e muitas vezes compreendem um componente principal do produto de reação de um processo de polimerização.

[00025] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem etileno e um ou mais comonômeros de α -olefina copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizados por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas que diferem em propriedades químicas ou físicas. Isto é, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são interpolímeros de bloco, de preferência, interpolímeros ou copolímeros de múltiplos blocos. Os termos "interpolímero" e "copolímero" são usados indiferentemente aqui. Em algumas modalidades, o copolímero de múltiplos blocos pode ser representado pela seguinte fórmula: (AB) n em que n é pelo menos 1, de preferência, 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 rígido e "B" representa um bloco ou segmento macio. De preferência, A's e B's estão ligados de forma substancialmente linear, em oposição a uma forma substancialmente ramificada ou substancialmente em forma de estrela. Em outras modalidades, blocos A e blocos B são distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia de polímero. Em outras palavras, os copolímeros em bloco geralmente não possuem uma estrutura como segue.

AAA-AA-BBB-BB

[00026] Ainda em outras modalidades, os copolímeros em bloco normalmente não têm um terceiro tipo de bloco, que compreende diferentes comonômeros. Ainda em outras modalidades, cada um dentre o bloco A e o bloco B tem monômeros ou comonômeros distribuídos substancialmente aleatoriamente dentro do bloco. Em outras palavras, nem o bloco A nem o bloco B compreendem dois ou mais subsegmentos (ou sub-blocos) de composição distinta, como um segmento de ponta, que tem uma composição substancialmente diferente do resto do bloco.

[00027] Os polímeros de múltiplos blocos tipicamente compreendem várias quantidades de segmentos "rígidos" e "macios". Os segmentos "rígidos" se referem a blocos de unidades polimerizadas em que o etileno está presente em uma quantidade maior que 95 por cento em peso e, de preferência, maior que 98 por cento em peso com base no peso do polímero. Em outras palavras, o teor de comonômero (teor de monômeros diferentes do etileno) nos segmentos rígidos é menor que 5 por cento em peso e, de preferência, menor que 2 por cento em peso com base no peso do polímero. Em algumas modalidades, os

segmentos rígidos compreendem todos ou substancialmente todo o etileno. Os segmentos "macios", por outro lado, referem-se a blocos de unidades polimerizadas em que o teor de comonômero (teor de monômeros diferentes de etileno) é maior que 5 por cento em peso, de preferência, maior que 8 por cento em peso, maior que 10 por cento em peso ou maior que 15 por cento em peso com base no peso do polímero. Em algumas modalidades, o teor de comonômero nos segmentos macios pode ser maior que 20 por cento em peso, maior que 25 por cento em peso, maior que 30 por cento em peso, maior que 35 por cento em peso, maior que 40 por cento em peso, maior que 45 por cento em peso, maior que 50 por cento em peso, ou maior que 60 por cento em peso.

[00028] Os segmentos macios podem frequentemente estar presentes em um interpolímero de bloco de 1 por cento em peso a 99 por cento em peso do peso total do interpolímero de bloco, de preferência, de 5 por cento em peso a 95 por cento em peso, de 10 por cento em peso a 90 por cento em peso, de 15 por cento em peso a 85 por cento em peso, de 20 por cento em peso a 80 por cento em peso, de 25 por cento em peso a 75 por cento em peso, de 30 por cento em peso a 70 por cento em peso, de 35 por cento em peso a 65 por cento em peso, de 40 por cento em peso a 60 por cento em peso, ou de 45 por cento em peso a 55 por cento em peso do peso total do interpolímero de bloco. Por outro lado, os segmentos rígidos podem estar presentes em intervalos semelhantes. A porcentagem em peso do segmento macio e a porcentagem em peso do segmento rígido podem ser calculadas com base nos dados obtidos de DSC ou NMR. Tais métodos e cálculos são revelados em um pedido de patente de invenção concomitante US 11/376.835, intitulado "Interpolímeros de bloco de etileno/ α -olefina", depositado em 15 de março de 2006, em nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et. al. e cedido à Dow Global Technologies Inc., cuja descrição é incorporada por referência aqui na sua totalidade.

[00029] Em uma modalidade, os interpolímeros de etileno/ α -olefina usados em modalidades (também designados por "interpolímero" ou "polímero") compreendem etileno e um ou mais comonômeros de α -olefina copolimerizáveis sob a forma polimerizada, caracterizados por múltiplos blocos ou segmentos de dois ou mais unidades de monômero polimerizadas que diferem em propriedades químicas ou físicas (interpolímero de bloco),

de preferência, um copolímero de múltiplos blocos. Os interpolímeros de etileno/ α -olefina são caracterizados por um ou mais dos aspectos descritos a seguir.

[00030] Em uma modalidade, os interpolímeros de etileno/ α -olefina usados em modalidades da invenção tem um M_w/M_n 1,7-3,5 e pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius e densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, em que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

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

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

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

[00031] Essa relação de ponto de fusão/densidade está ilustrada na Figura 1. Ao contrário dos copolímeros aleatórios tradicionais de etileno/ α -olefinas cujos pontos de fusão diminuem com densidades decrescentes, os interpolímeros (representados por diamantes) exibem pontos de fusão substancialmente independentes da densidade, particularmente quando a densidade está entre 0,87 g/cm³ a 0,95 g/cm³. Por exemplo, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de 110°C a 130°C quando a densidade varia de 0,875 g/cm³ a 0,945 g/cm³. Em algumas modalidades, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de 115°C a 125°C quando a densidade varia de 0,875 g/cm³ a 0,945 g/cm³.

[00032] Em outro aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem, na forma polimerizada, etileno e uma ou mais α -olefinas e são caracterizados por um ΔT , em grau Celsius, definido como a temperatura para a Calorimetria de Varredura Diferencial mais alta ("DSC") pico menos a temperatura para o pico de Fração mais alto de Fração de Análise de Cristalização ("CRYSTAF") e um calor de fusão em J/g, ΔH e ΔT e ΔH satisfazem as seguintes relações:

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

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

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

para ΔH até 130 J/g. Além disso, ΔT é igual ou maior que 48°C para ΔH maior que 130 J/g. O pico de CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo (isto é, é desejável que o pico represente pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo) e se menos de 5 por cento do polímero possuir um pico de CRYSTAF identificável, então

a temperatura de CRYSTAF é de 30°C., e ΔH é o valor numérico do calor de fusão em J/g. Com mais preferência, o pico de CRYSTAF mais alto contém pelo menos 10 por cento do polímero cumulativo.

[00033] Ainda em outra modalidade, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando o fracionamento por eluição com gradiente de temperatura ("TREF"), caracterizada pela referida fração ter um teor de comonômero molar superior, de preferência, pelo menos 5 por cento superior, com mais preferência, pelo menos 10 por cento superior do que a de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável que elui entre as mesmas temperaturas, em que o interpolímero de etileno aleatório comparável contém o mesmo comonômero e tem um índice de fusão, densidade e teor de comonômero em mol (com base no polímero inteiro) dentro de 10 por cento do interpolímero de bloco. De preferência, o M_w/M_n do interpolímero comparável também está dentro de 10 por cento do interpolímero de bloco e/ou o interpolímero comparável tem um teor de comonômero total dentro de 10 por cento em peso do interpolímero de bloco.

[00034] Ainda em outra modalidade, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são caracterizados por uma recuperação elástica, R_e , em porcentagem a uma tensão de 300 por cento e 1 ciclo medido em uma película moldada por compressão de um interpolímero de etileno/ α -olefina e tem uma densidade d , em gramas/centímetro cúbico, em que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina está substancialmente livre de uma fase reticulada:

$R_e > 1481-1629 (d)$; e de preferência,

$R_e \geq 1491-1629 (d)$; e com mais preferência

$R_e \geq 1501-1629 (d)$; e ainda com mais preferência

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

[00035] Em algumas modalidades, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm uma resistência à tração acima de 10 MPa, de preferência, uma resistência à tração ≥ 11 MPa, com mais preferência uma resistência à tração ≥ 13 MPa e/ou um alongamento à ruptura de pelo menos 600 por cento, com mais preferência pelo menos 700 por cento, altamente de

preferência, pelo menos 800 por cento, e altamente de preferência, pelo menos 900 por cento a uma taxa de separação de cruzada de 11 cm/minuto.

[00036] Em outras modalidades, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm (1) uma razão de módulo de armazenamento, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$, de 1 a 50, de preferência, de 1 a 20, com mais preferência de 1 a 10; e/ou (2) um conjunto de compressão a 70°C de menor que 80 por cento, de preferência, menor que 70 por cento, especialmente menor que 60 por cento, menor que 50 por cento, ou menor que 40 por cento, até um conjunto de compressão de zero por cento.

[00037] Em ainda outras modalidades, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm um conjunto de compressão a 70°C menor que 80 por cento, menor que 70 por cento, menor que 60 por cento ou menor que 50 por cento. De preferência, o conjunto de compressão a 70°C dos interpolímeros é menor que 40 por cento, menor que 30 por cento, menor que 20 por cento, e pode diminuir para 0 por cento.

[00038] Em algumas modalidades, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm um calor de fusão menor que 85 J/g e/ou uma força de bloco de peletização igual ou menor que 4800 Pa (100 libras/pé²), de preferência, igual ou menor que 2400 Pa (50 lbs/ft²), especialmente igual ou menor que 240 Pa (5 lbs/ft²) e tão baixo quanto 0 Pa (0 lbs/ft²).

[00039] Em outras modalidades, os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem, sob a forma polimerizada, pelo menos 50 por cento molar de etileno e têm um conjunto de compressão a 70°C menor que 80 por cento, de preferência, menor que 70 por cento ou menor que 60 por cento, com mais preferência menor que 40 a 50 por cento e abaixo para aproximar a zero por cento.

[00040] Em algumas modalidades, os copolímeros de múltiplos blocos possuem um PDI que adapta uma distribuição de Schultz-Flory em vez de uma distribuição de Poisson. Os copolímeros são ainda caracterizados como tendo tanto uma distribuição de bloco polidispersa e uma distribuição polidispersa de tamanhos de bloco e tendo uma distribuição mais provável de comprimentos de bloco. Os copolímeros de múltiplos blocos preferenciais são aqueles que contêm 4 ou mais blocos ou segmentos, incluindo blocos de terminais. Com mais preferência, os copolímeros incluem pelo menos 5, 10 ou 20 de blocos ou segmentos incluindo blocos de terminais.

[00041] O teor de comonômero pode ser medido usando qualquer técnica adequada, com técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear ("NMR") preferenciais. Além disso, para polímeros ou misturas de polímeros com curvas TREF relativamente amplas, o polímero desejável é primeiro fracionado usando TREF em frações, cada uma tendo uma faixa de temperatura eluída de 10°C ou inferior. Ou seja, cada fração eluída possui uma janela de temperatura de coleta de 10°C ou inferior. Usando esta técnica, os referidos interpolímeros de bloco têm pelo menos uma tal fração com um teor de comonômero molar maior que uma fração correspondente do interpolímero comparável.

[00042] Em outra modalidade, o polímero é um interpolímero de olefina, de preferência, compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizados por múltiplos blocos (ou seja, pelo menos dois blocos) ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas que diferem em termos de propriedades químicas ou físicas (interpolímero de bloco), com mais preferência um copolímero de múltiplos blocos, tendo o referido interpolímero de blocos tendo um pico (mas não apenas uma fração molecular) que elui entre 40°C e 130°C (mas sem coleta e/ou isolamento de frações individuais) caracterizado por o referido pico ter um teor de comonômero estimado por espectroscopia de infravermelho quando expandido usando um cálculo de área de largura total na metade do máximo (FWHM), tem um teor de comonômero molar médio maior, de preferência, pelo menos 5% superior, com mais preferência pelo menos 10% maior que de um pico de interpolímero de etileno aleatório comparável à mesma temperatura de eluição e expandido usando um cálculo de área de largura total na metade do máximo (FWHM) em que o referido interpolímero de etileno aleatório comparável tem o (s) mesmo (s) comonômero (s) e tem um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero inteiro) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero bloqueado. De preferência, o Mm/Mn do interpolímero comparável também está dentro de 10 por cento do interpolímero bloqueado e/ou o interpolímero comparável tem um teor de comonômero total dentro de 10 por cento em peso do interpolímero bloqueado. O cálculo de área de largura total na metade do máximo (FWHM) baseia-se na razão de metil para área de resposta de metileno [CH₃/CH₂] a partir do detector de infravermelho de ATREF, em que o pico mais alto (mais alto) é

identificado a partir da linha de base, e então a área FWHM é determinada. Para uma medida de distribuição usando um pico de ATREF, a área de FWHM é definida como a área sob a curva entre T1 e T2, onde T1 e T2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico de ATREF, dividindo a altura do pico por dois e, em seguida, desenhando uma linha horizontal para a linha de base, que intersecta as porções esquerda e direita da curva de ATREF. Uma curva de calibração para o teor de comonômero é feita usando copolímeros aleatórios de etileno/ α -olefina, traçando o teor da razão de comonômero de área de NMR versus FWHM do pico de TREF. Para este método de infravermelho, a curva de calibração é gerada para o mesmo tipo de interesse de comonômero. O teor de comonômero de do pico de TREF do polímero pode ser determinado por referência a esta curva de calibração usando a sua razão de área metil: metileno FWHM [CH₃/CH₂] do pico de TREF.

[00043] O teor de comonômero pode ser medido usando qualquer técnica adequada, com técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear ("NMR") preferenciais. Usando esta técnica, os referidos interpolímeros de bloco têm um teor de comonômero molar maior que um interpolímero comparável correspondente.

[00044] De preferência, para os interpolímeros de etileno e 1-octeno, o interpolímero de bloco tem um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade $(-0,2013) T + 20,07$, com mais preferência maior ou igual para a quantidade $(-0,2013) T + 21,07$, em que T é o valor numérico da temperatura de eluição do pico da fração de TREF sendo comparada, medida em graus Celsius.

[00045] Além dos aspectos e propriedades acima descritos aqui, os polímeros podem ser caracterizados por uma ou mais características adicionais. Em uma modalidade, o polímero é um interpolímero de olefina, de preferência, compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizados por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas que diferem em propriedades químicas ou físicas (interpolímero de bloco), com mais preferência um copolímero de múltiplos blocos, o referido interpolímero de bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando incrementos de TREF, caracterizado pela referida fração ter um teor de comonômero molar superior, de preferência, pelo menos 5 por cento maior, com mais preferência pelo menos 10, 15, 20 ou

25 por cento maior que o de uma fracção de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, em que o referido interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o mesmo comonômero, de preferência, é o mesmo comonômero (s), e um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero inteiro) dentro de 10% do interpolímero de bloco. De preferência, o Mm/Mn do interpolímero comparável também está dentro de 10 por cento do interpolímero bloqueado e/ou o interpolímero comparável tem um teor de comonômero total dentro de 10 por cento em peso do interpolímero bloqueado.

[00046] De preferência, os interpolímeros acima são interpolímeros de etileno e pelo menos uma α -olefina especialmente aqueles interpolímeros com uma densidade de polímero inteiro de 0,855 a 0,935 g cm³, e mais especialmente para os polímeros que têm mais do que 1 por cento molar de comonômero, o interpolímero de bloco possui um teor de comonômero da fracção de TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade $(-0,1356) T + 13,89$, com mais preferência maior ou igual à quantidade $(-0,1356) T + 14,93$, e com mais preferência superior igual ou igual à quantidade $(-0,2013) T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de ATREF máxima da fracção de TREF sendo comparada, medida em graus Celsius.

[00047] De preferência, para os interpolímeros acima de etileno e pelo menos uma alfa-olefinas especialmente os interpolímeros com uma densidade de polímero todo 0,855-0,935 g/cm³, e mais especialmente para os polímeros que têm mais do que 1 por cento molar de comonômero, o interpolímero bloqueado tem um teor de comonômero da fracção de TREF, eluindo entre 40 e 130°C, maior ou igual à quantidade $(-0,2013) T + 20,07$, com mais preferência maior ou igual à quantidade $(-0,2013) T + 21,07$, em que T é o valor numérico da temperatura máxima de eluição da fracção de TREF sendo comparada, medida em graus Celsius.

[00048] Em ainda outra modalidade, o polímero é um interpolímero de olefina, de preferência, compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis em forma polimerizada, caracterizados por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas que diferem em propriedades químicas ou físicas (interpolímero bloqueado), a maioria sendo de preferência, um copolímero de múltiplos

blocos, tendo o referido interpolímero de bloco uma fracção molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado usando incrementos de TREF, caracterizado por cada fracção tendo um teor de comonômero de pelo menos 6 por cento molar, tem um ponto de fusão maior que 100°C. Para as fracções com um teor de comonômero de 3 por cento em mol a 6 por cento molar, cada fracção tem um ponto de fusão DSC de 110°C ou superior. Com mais preferência, as referidas fracções de polímero, com pelo menos 1 percentual molar de comonômero, têm um ponto de fusão DSC que corresponde à equação:

$$T_m \geq (-5,5926) (\text{com percentual molar de comonômero na fracção}) + 135,90.$$

[00049] Ainda em outra modalidade, o polímero é um interpolímero de olefinas, de preferência, compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis sob a forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas que diferem em propriedades químicas ou físicas (interpolímero de bloco), com mais preferência um copolímero de múltiplos blocos, o referido interpolímero de bloco tendo uma fracção molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado usando incrementos de TREF, caracterizado por cada fracção que possui uma temperatura de eluição de ATREF maior ou igual a 76°C., ter uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

$$\text{Calor de fusão (J/gm)} \leq (3.1718) (\text{temperatura de eluição de ATREF em Celsius}) - 136,58,$$

[00050] Os interpolímeros de bloco têm uma fracção molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada usando incrementos de TREF, caracterizada por cada fracção que tem uma temperatura de eluição de ATREF entre 40 °C e menor que 76°C, ter uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

$$\text{Calor de fusão (J/gm)} \leq (1.1312) (\text{temperatura de eluição de ATREF em Celsius}) + 22,97.$$

[00051] A composição de comonômero do pico de TREF pode ser medida usando um detector infravermelho IR4 disponível de Polymer Char, Valencia, Espanha (<http://www.polymerchar.com/>).

[00052] O "modo de composição" do detector está equipado com um sensor de medição (CH2) e um sensor de composição (CH3) que são filtros de infravermelhos de banda estreita fixados na região de 2800-3000cm⁻¹. O sensor de medição detecta os átomos de carbono metileno (CH2) no polímero (que se relaciona diretamente com a concentração

de polímero em solução), enquanto que o sensor de composição detecta os grupos metil (CH₃) do polímero. A razão matemática do sinal de composição (CH₃) dividido pelo sinal de medição (CH₂) é sensível ao teor de comonômero do polímero medido em solução e a sua resposta é calibrada com padrões de copolímero de alfa-olefina etileno conhecida.

[00053] O detector, quando usado com um instrumento de ATREF fornece tanto uma resposta de concentração (CH₂) e de composição (CH₃) do sinal do polímero eluído durante o processo de TREF. Uma calibração específica de polímero pode ser criada através da medição da razão da área do CH₃ para CH₂ para os polímeros com teor de comonômero conhecido (de um modo preferencial medido por NMR). O teor de comonômero de um pico de ATREF de um polímero pode ser estimado pela aplicação da calibração de referência da razão das áreas para a resposta individual CH₃ e CH₂ (isto é, a razão da área CH₃/CH₂ versus teor de comonômero).

[00054] A área dos picos pode ser calculada usando um cálculo de área de largura total na metade do máximo (FWHM) após a aplicação das linhas de base apropriadas para integrar as respostas de sinal individuais do cromatograma de TREF. O cálculo de área de largura total na metade do máximo baseia-se na razão de metil para área de resposta de metileno [CH₃/CH₂] a partir do detector de infravermelho de ATREF, em que o pico mais alto (mais alto) é identificado a partir da linha de base, e então a área FWHM é determinada. Para uma medida de distribuição usando um pico de ATREF, a área de FWHM é definida como a área sob a curva entre T₁ e T₂, onde T₁ e T₂ são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico de ATREF, dividindo a altura do pico por dois e, em seguida, desenhando uma linha horizontal para a linha de base, que intersecta as porções esquerda e direita da curva de ATREF.

[00055] A aplicação de espectroscopia infravermelho para medir o teor de comonômeros de polímeros neste método ATREF-infravermelho é, em princípio, semelhante à dos sistemas de 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 incorporados aqui como referência sua totalidade.

[00056] Em outras modalidades o interpolímero de etileno/ α -olefina é caracterizado por um índice de bloco médio, ABI, que é maior que zero e até 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que 1,3. O índice de bloco médio, ABI, é a média de peso do índice de bloco ("BI") para cada uma das frações de polímero obtidas em TREF preparatório a partir de 20°C e 110°C, com um incremento de 5 °C.:

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

em que BI_i é o índice do bloco para a fração de ordem i do interpolímero de etileno/ α -olefina obtido no TREF preparativa, e w_i é a porcentagem em peso da fração de ordem i..

[00057] Para cada fração de polímero, o BI é definido por uma das duas equações seguintes (as quais dão o mesmo valor de BI):

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

[00058] Em que TX é a temperatura de eluição de ATREF preparativa para a fração de ordem i (de preferência, expressa em graus Kelvin), PX é a fração molar de etileno para a fração de ordem i, a qual pode ser medida por NMR ou IR, como descrito acima. PAB é a fração molar de etileno do interpolímero de etileno/ α -olefina inteiro (antes do fracionamento), que também pode ser medido por NMR ou IR. TA e PA são a temperatura de eluição de ATREF e a fração molar de etileno para "segmentos rígidos" puros (que se referem aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação de primeira ordem, os valores de T A e P A estão definidos para aqueles para homopolímero de polietileno de alta densidade, se os valores reais para os "segmentos rígidos" não estiverem disponíveis. Para os cálculos realizados aqui, TA é 372°K, PA é 1.

[00059] TAB é a temperatura de ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e com uma fração molar de etileno de PAB. TAB pode ser calculado a partir da seguinte equação:

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

em que α e β são duas constantes que podem ser determinadas por calibração usando uma série de copolímeros de etileno aleatórios conhecidos. Deve notar-se que α e β podem variar de instrumento para instrumento. Além disso, seria necessário criar sua própria curva de calibração com a composição de polímero de interesse e também em uma faixa de peso molecular semelhante ao das frações. Existe um ligeiro efeito de peso molecular. Se a curva de calibração for obtida a partir de faixas de pesos moleculares semelhantes, esse efeito seria essencialmente insignificante. Em algumas modalidades, os copolímeros de etileno aleatórios satisfazem a seguinte relação:

$$\ln P = -237.83/T_{ATREF} + 0.639$$

[00060] TXO é a temperatura de ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de P X. TXO pode ser calculado a partir de $\ln PX = \alpha/TXO + \beta$. Por outro lado, PXO é a fração molar de etileno para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma temperatura de ATREF de TX, que pode ser calculada a partir de $\ln PXO = \alpha/TX + \beta$.

[00061] Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração preparativa de TREF, pode-se calcular o índice de bloco médio de massa, ABI, para todo o polímero. Em algumas modalidades, ABI é maior que zero, mas menor que 0,3 ou de 0,1 a 0,3. Em outras modalidades, ABI é maior que 0,3 e até 1,0. De preferência, ABI deve estar na faixa de 0,4 a 0,7, de 0,5 a 0,7, ou de 0,6 a 0,9. Em algumas modalidades, ABI está na faixa de 0,3 a 0,9, de 0,3 a 0,8, ou de 0,3 a 0,7, de 0,3 a 0,6, de 0,3 a 0,5, ou de 0,3 a 0,4. Em outras modalidades, ABI está na faixa de 0,4 a 1,0, de 0,5 a 1,0, ou de 0,6 a 1,0, de 0,7 a 1,0, de 0,8 a 1,0, ou de 0,9 a 1,0.

[00062] Outra característica do interpolímero de etileno/ α -olefina é que o interpolímero de etileno/ α -olefina compreende pelo menos uma fração de polímero que pode ser obtida por TREF preparativo, em que a fração possui um índice de bloco maior que 0,1 e até 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que 1,3. Em algumas modalidades, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que 0,6 e até 1,0 maior que 0,7 e 1,0, maior que 0,8 e até 1,0, ou maior que 0,9 e até 1,0. Em outras modalidades, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que 0,1 e até 1,0, maior que 0,2 e até 1,0, maior que 0,3 e até 1,0, maior que 0,4 e até 1,0 ou maior que 0,4 e até 1,0. Em ainda

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

[00063] Para os copolímeros de etileno e uma α -olefina, os polímeros possuem, de preferência, (1) um PDI de pelo menos 1,3, com mais preferência pelo menos 1,5, pelo menos 1,7, ou pelo menos 2,0, e com mais preferência pelo menos 2,6, até ao máximo valor de 5,0, com mais preferência até um máximo de 3,5, e especialmente até um máximo de 2,7; (2) um calor de fusão de 80 J/g ou inferior; (3) um teor de etileno de pelo menos 50 por cento em peso; (4) uma temperatura de transição vítrea, T_g , menor que -25°C , com mais preferência menor que -30°C , e/ou (5) uma e apenas uma T_m .

[00064] Além disso, os polímeros podem ter, isoladamente ou em combinação com quaisquer outras propriedades aqui descritas, um módulo de armazenamento, G' , de modo que $\log(G')$ seja maior ou igual a 400 kPa, de preferência, maior ou igual a 1,0 MPa, a uma temperatura de 100°C . Além disso, os polímeros possuem um módulo de armazenamento relativamente plano em função da temperatura na faixa de 0 a 100°C que é característico dos copolímeros em bloco e até agora desconhecido para um copolímero de olefina, especialmente um copolímero de etileno e um ou mais C₃₋₈ α -olefinas alifáticas. Pelo termo "relativamente plano", neste contexto, significa que $\log G'$ (em Pascals) diminui em menos de uma ordem de magnitude entre 50 e 100°C , de preferência, entre 0 e 100°C .

[00065] Os interpolímeros 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 20 MPa (3 kpsi) a 90 MPa (13 kpsi). Alternativamente, os interpolímeros 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 20 MPa (3 kpsi). Eles podem ser caracterizados como tendo uma resistência à abrasão (ou perda de volume) menor que 90 mm³. Os polímeros têm um equilíbrio de flexibilidade e calor significativamente melhor do que os outros polímeros.

[00066] Adicionalmente, os interpolímeros de etileno/ α -olefina podem ter um índice de fusão, I_2 , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, de preferência, de 0,01 a 1000 g/10 minutos, com

mais preferência de 0,01 a 500 g/10 minutos e especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. Em certas modalidades, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm um índice de fusão, I2, de 0,01 a 10 g/10 minutos, de 0,5 a 50 g/10 minutos, de 1 a 30 g/10 minutos, de 1 a 6 g/10 minutos ou de 0,3 a 10 g/10 minutos. Em certas modalidades, o índice de fusão para os polímeros de etileno/ α -olefina é de 1 g/10 minutos, 3 g/10 minutos ou 5 g/10 minutos.

[00067] Os polímeros podem ter pesos moleculares, Mm, de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol, de preferência, de 1000 g/mol a 1.000.000, com mais preferência de 10.000 g/mol a 500.000 g/mol, e especialmente a partir de 10.000 g/mol para 300.000 g/mol. A densidade dos polímeros pode ser 0,80-0,99 g/cm³ e de preferência, para etileno contendo polímeros a partir de 0,85 g/cm³ a 0,97 g/cm³. Em certas modalidades, a densidade dos polímeros de etileno/ α -olefina varia 0,860-0,925 g/cm³ ou 0,867-0,910 g/cm³.

[00068] O processo de fabricação dos polímeros foi divulgado nos seguintes pedidos de patente: pedido provisório US n° 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; pedido provisório US n°. 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; pedido provisório US n°. 60/662.939, depositado em 17 de março de 2005; pedido provisório US n°. 60/5662938, depositado em 17 de março de 2005; PCT n° PCT/US2005/008916 depositado em 17 de março de 2005; PCT n°. PCT/US2005/008915 depositado em 17 de março de 2005; e PCT n°. PCT/US2005/008917 depositado em 17 de março de 2005, todos os quais sendo incorporados aqui por referência na sua totalidade.

[00069] Os interpolímeros também exibem uma única relação de distribuição de ramificação e cristalização. Ou seja, os interpolímeros tem uma diferença relativamente grande entre a temperatura de pico mais alta medida utilizando CRYSTAF e DSC como função do calor de fusão, especialmente em comparação com copolímeros aleatórios contendo os mesmos monômeros e níveis de monômero ou misturas físicas de polímeros, tais como uma mistura de um polímero de alta densidade e um copolímero de menor densidade, com densidade geral equivalente. Acredita-se que esta característica única dos interpolímeros é devido à distribuição única do comonômero em blocos dentro da cadeia principal do polímero. Em particular, os interpolímeros podem compreender blocos alternados de conteúdo de comonômero diferente (incluindo blocos de homopolímero). Os interpolímeros também podem compreender uma distribuição em número e/ou tamanho de

bloco de blocos de polímero de densidade diferente ou conteúdo de comonômero, que é um tipo de distribuição de Schultz-Flory. Além disso, os interpolímeros também possuem um ponto de fusão e um perfil de temperatura de cristalização únicos que são substancialmente independentes da densidade, módulo e morfologia do polímero. Em uma modalidade preferencial, a ordem microcristalina dos polímeros demonstra esferulites e lamelas características que são distinguíveis de copolímeros aleatórios ou de blocos, mesmo em valores de PDI que são menores que 1,7, ou mesmo menores que 1,5, menores que 1,3.

[00070] Além disso, os interpolímeros podem ser preparados usando técnicas para influenciar o grau ou nível de bloqueio. Ou seja, a quantidade de comonômero e o comprimento de cada bloco ou segmento de polímero pode ser alterada controlando a razão e o tipo de catalisadores e o agente de transporte, bem como a temperatura da polimerização e outras variáveis de polimerização. Um benefício surpreendente deste fenômeno é a descoberta de que, à medida que o grau de bloqueio é aumentado, as propriedades ópticas, a resistência ao rasgo e as propriedades de recuperação de alta temperatura do polímero resultante são melhoradas. Em particular, a turbidez diminui enquanto a clareza, a resistência ao rasgo e as propriedades de recuperação de alta temperatura aumentam à medida que o número médio de blocos no polímero aumenta. Ao selecionar agentes de deslocamento e combinações de catalisadores com a capacidade de transferência de cadeia desejada (altas taxas de deslocamento com baixos níveis de terminação da corrente), outras formas de terminação de polímero são efetivamente suprimidas. Consequentemente, pouca e se houver eliminação de β -hidreto, ele é observada na polimerização de misturas de comonômero de etileno/ α -olefina de acordo com as modalidades da invenção e os blocos cristalinos resultantes são altamente ou substancialmente completamente lineares, tendo pouca ou nenhuma ramificação de cadeia longa.

[00071] Os polímeros com extremidades de cadeia altamente cristalinas podem ser preparados de forma seletiva de acordo com as modalidades da invenção. Em aplicações de elastômero, a redução da quantidade relativa de polímero que termina com um bloco amorfo reduz o efeito dilutivo intermolecular em regiões cristalinas. Este resultado pode ser obtido escolhendo agentes de deslocamento de cadeia e catalisadores com uma resposta adequada ao hidrogênio ou a outros agentes de terminação da cadeia. Especificamente, se o catalisador

que produz um polímero altamente cristalino for mais suscetível à terminação da cadeia (tal como por uso de hidrogênio) do que o catalisador responsável por produzir o segmento de polímero menos cristalino (tal como por meio de incorporação de comonômero superior, regio-erro ou formação de polímero atático), então os segmentos de polímero altamente cristalinos ocuparão de preferência, as porções terminais do polímero. Não só os grupos terminados resultantes cristalinos, mas após a terminação, o sítio de catalisador formador de polímero altamente cristalino está mais uma vez disponível para reiniciar a formação do polímero. O polímero inicialmente formado é, portanto, outro segmento de polímero altamente cristalino. Consequentemente, ambas as extremidades do copolímero de múltiplos blocos resultante são, de preferência, altamente cristalinas.

[00072] Os interpolímeros de etileno α -olefina utilizados em algumas modalidades são, de preferência, interpolímeros de etileno com pelo menos uma α -olefina C3-C20. Os copolímeros de etileno e uma α -olefina C3-C20, são especialmente preferenciais. Os interpolímeros podem ainda compreender diolefina C4-C18, e/ou alquênil. Comonômeros insaturados adequados úteis para polimerização com etileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não conjugados, polienos, alquênilbenzenos e semelhantes. Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas C3-C20 tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e semelhantes. 1-buteno e 1-octeno são especialmente preferenciais. Outros monômeros adequados incluem estireno, estirenos substituídos com halogênio ou alquil, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno e naftênicos (por exemplo, ciclopenteno, ciclo-hexeno e ciclo-octeno).

[00073] Embora os interpolímeros de etileno/ α -olefina sejam polímeros preferenciais, podem também ser utilizados outros polímeros de etileno/olefina. As olefinas, tal como aqui utilizadas, referem-se a uma família de compostos à base de hidrocarbonetos insaturados com pelo menos uma ligação dupla de carbono-carbono. Dependendo da seleção de catalisadores, qualquer olefina pode ser utilizada em modalidades da invenção. De preferência, as olefinas adequadas são compostos alifáticos e aromáticos C3-C20 contendo insaturação vinílica, bem como compostos cíclicos, tais como o ciclobuteno, o ciclopenteno, o dicitopentadieno e o norborneno, incluindo, mas não se limitando a,

norborneno substituído na posição 5 e 6 com grupos hidrocarbíl ou ciclo-hidrocarbíl C1-C20. Também estão incluídas as misturas de tais olefinas, bem como misturas de tais olefinas com compostos de diolefina C4-C40.

[00074] Exemplos de monômeros de olefina incluem, mas não se limitam 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-vinilciclo-hexeno, vinilciclo-hexano, norbornadieno, etilideno norborneno, ciclopenteno, ciclo-hexeno, dicitlopentadieno, ciclo-octeno, dienos C4-C40, incluindo mas não se limitando a 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras α -olefinas C4-C40 e semelhantes. Em certas modalidades, a α -olefina é propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma combinação dos mesmos. Embora qualquer hidrocarboneto que contenha um grupo vinílico potencialmente possa ser utilizado nas modalidades da invenção, questões práticas tais como a disponibilidade de monômeros, o custo e a capacidade de remover convenientemente o monômero não reagido do polímero resultante podem se tornar mais problemáticas à medida que o peso molecular do monômero se torna muito alto.

[00075] Os processos de polimerização aqui descritos são bem adequados para a produção de polímeros de olefina compreendendo monômeros aromáticos de monovinilideno incluindo estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, t-butilestireno e semelhantes. Em particular, os interpolímeros compreendendo etileno e estireno podem ser preparados seguindo os ensinamentos aqui descritos. Opcionalmente, os copolímeros compreendendo etileno, estireno e um grupo alfa-olefina C3-C20, compreendendo, opcionalmente, um dieno C4-C20, tendo propriedades melhoradas podem ser preparados.

[00076] Os monômeros de dieno não conjugados adequados podem ser um dieno de hidrocarboneto de cadeia linear, ramificada ou cíclica com 6 a 15 átomos de carbono. Exemplos de dienos não conjugados adequados incluem, mas não se limitam a, dienos acíclicos de cadeia linear, tais como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadeia ramificada, tais como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e misturas de isômeros de di-

hidromiriceno e di-hidro-ocineno, dienos acíclicos de único anel, tais como 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclo-octadieno e 1,5-ciclododecadieno, e dienos de múltiplos anéis alicíclicos fundidos e de anéis em ponte, como tetra-hidroindeno, metil tetra-hidroindeno, dicitlopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquênil, alquilideno, cicloalquênil e cicloalquilideno norbornenos, tais como 5-metileno-2-norborneno (MNB); 5-propênil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclo-hexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos dienos tipicamente utilizados para preparar EPDMs, os dienos particularmente preferenciais são 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB), e dicitlopentadieno (DCPD). Os dienos especialmente preferenciais são 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD).

[00077] Uma classe de polímeros desejáveis que podem ser feitos de acordo com as modalidades da invenção são interpolímeros de etileno elastoméricos, uma α -olefina C3-C20, especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno. As α -olefinas preferenciais para uso nesta modalidade da presente invenção são designadas pela fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}^*$, em que R^* é um grupo alquil de 1 a 12 átomos de carbono, linear ou ramificado. Exemplos de α -olefinas adequadas incluem, mas não se limitam a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente preferencial é propileno. Os polímeros à base de propileno são geralmente referidos na técnica como polímeros EP ou EPDM. Os dienos adequados para uso na preparação de tais polímeros, especialmente os polímeros do tipo EPDM de vários blocos incluem dienos conjugados ou não conjugados de cadeia linear, ramificada, cíclica ou policíclica compreendendo de 4 a 20 carbonos. Os dienos preferenciais incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, dicitlopentadieno, ciclo-hexadieno e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno particularmente preferencial é 5-etilideno-2-norborneno.

[00078] Uma vez que os polímeros contendo dieno compreendem segmentos ou blocos alternados contendo quantidades maiores ou menores de dieno (incluindo nenhum) e α -olefina (incluindo nenhuma), a quantidade total de dieno e α -olefina pode ser reduzida sem perda de propriedades de polímero subsequentes. Ou seja, devido aos monômeros de

dieno e α -olefina serem, de preferência, incorporados em um tipo de bloco do polímero em vez de uniformemente ou aleatoriamente em todo o polímero, eles são mais eficientemente utilizados e, subsequentemente, a densidade de reticulação do polímero pode ser melhor controlada. Tais elastômeros reticuláveis e os produtos curados têm propriedades vantajosas, incluindo maior resistência à tração e melhor recuperação elástica.

[00079] Em algumas modalidades, os interpolímeros feitos com dois catalisadores que incorporam quantidades diferentes de comonômero têm uma razão em peso de blocos formados desse modo de 95:5 a 5:95. Os polímeros elastoméricos têm 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. Com mais preferência, os polímeros elastoméricos de multiblocos têm um teor de etileno de 60 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento e um teor de α -olefina de 10 a 40 por cento, com base no peso total do polímero. Os polímeros preferenciais são polímeros de alto peso molecular, tendo um peso molecular médio ponderal (Mw) de 10.000 a 2.500.000, de preferência de 20.000 a 500.000, com mais preferência, de 20.000 a 350.000, e uma polidispersão menor que 3,5, com mais preferência, menor que 3,0 e uma viscosidade de Mooney (ML (1 + 4) 125°C) de 1 a 250. Com mais preferência, tais polímeros têm um teor de etileno de 65 a 75 por cento, um teor de dieno de 0 a 6 por cento e um teor de α -olefina de 20 a 35 por cento.

[00080] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina podem ser funcionalizados incorporando pelo menos um grupo funcional na sua estrutura de polímero. Os grupos funcionais exemplares podem incluir, por exemplo, ácidos carboxílicos mono- e difuncionais etilenicamente insaturados, anidridos de ácidos carboxílicos mono- e difuncionais etilenicamente insaturados, sais dos mesmos e ésteres dos mesmos. Tais grupos funcionais podem ser enxertados para um interpolímero de etileno/ α -olefina ou podem ser copolimerizados com etileno e um comonômero adicional opcional para formar um interpolímero de etileno, o comonômero funcional e opcionalmente outros comonômeros. Os meios para enxertar grupos funcionais sobre o polietileno são descritos, por exemplo, nas Patentes US n.ºs. 4.762.890, 4.927.888 e 4.950.541, as divulgações destas patentes são aqui incorporadas por referência na sua totalidade. Um grupo funcional particularmente útil é o anidrido málico.

[00081] A quantidade dos grupos funcionais presentes no interpolímero funcional pode variar. O grupo funcional pode tipicamente estar presente em um interpolímero funcionalizado do tipo copolímero em uma quantidade de pelo menos 1,0 por cento em peso, de preferência, pelo menos 5 por cento em peso, e com mais preferência, pelo menos 7 por cento em peso. O grupo funcional estará tipicamente presente em um interpolímero funcionalizado do tipo copolímero em uma quantidade menor que 40 por cento em peso, de preferência, menor que 30 por cento em peso, e com mais preferência, menor que 25 por cento em peso.

[00082] Um copolímero em bloco de olefina exemplar compreende etileno e octeno. Um copolímero de bloco de olefina comercialmente disponível que pode ser usado na espuma é INFUSE™ da empresa Dow Chemical.

[00083] Outro exemplo de etileno para um elastômero são os copolímeros homogeneamente ramificados de etileno- α -olefina. Estes copolímeros podem ser feitos com um catalisador de um único sítio, tal como catalisador de metalloceno ou catalisador de geometria restrita, e tipicamente têm um ponto de fusão menor que 105, especificamente menor que 90, mais especificamente menor que 85, ainda mais especificamente menor que 80 e ainda mais especificamente menor que 75°C. O ponto de fusão é medido por calorimetria de varredura diferencial (DSC) como descrito, por exemplo, no documento USP 5.783.638. A α -olefina é, de preferência, uma α -olefina C3-20 linear, ramificada ou cíclica. Exemplos de α -olefinas C3-20 incluem propeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno e 1-octadeceno. As α -olefinas também podem conter uma estrutura cíclica tal como ciclo-hexano ou ciclopentano, resultando em uma α -olefina tal como 3-ciclo-hexil-1-propeno (alil ciclohexano) e vinil ciclo-hexano.

[00084] Os copolímeros de etileno- α -olefina homogeneamente ramificados ilustrativos incluem etileno/propileno, etileno/buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etileno/estireno e semelhantes. Os terpolímeros ilustrativos incluem etileno/propileno/1-octeno, etileno/propileno/buteno, etileno/buteno/1-octeno e etileno/buteno/estireno. Os copolímeros podem ser copolímeros aleatórios ou copolímeros de bloco.

[00085] Exemplos de interpolímeros de etileno- α -olefina disponíveis comercialmente homogeneamente ramificados incluem copolímeros de etileno- α -olefina homogeneamente ramificados e lineares (por exemplo, TAFMER™ junto à Mitsui Petrochemicals Company Limited e EXACT@ junto à Exxon Chemical Company), e os polímeros de etileno - α -olefina homogeneamente ramificados, substancialmente lineares (por exemplo, polietileno AFFINITY™ e ENGAGE™ disponíveis junto à Dow Chemical Company).

[00086] Os copolímeros compreendendo propileno e uma α -olefina são também conhecidos como interpolímeros de etileno/ α -olefina. Conforme mencionado acima, os elastômeros de poliolefina podem também compreender polímeros de propileno aleatórios ou de bloco (isto é, polipropilenos). O elastômero de polipropileno compreende tipicamente 90 ou mais unidades de porcentagem em mol derivadas de propileno. O restante das unidades no copolímero de propileno é derivado de unidades de pelo menos uma α -olefina.

[00087] O componente de α -olefina do copolímero de propileno é, de preferência, o etileno (considerado uma α -olefina para os propósitos desta invenção) ou uma α -olefina C 4-20 linear, ramificada ou cíclica. Exemplos de α -olefinas C4-20 incluem 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno e 1-octadeceno. As α -olefinas também podem conter uma estrutura cíclica, como ciclo-hexano ou ciclopentano, resultando em α -olefina tal como 3-ciclo-hexil-1-propeno (alil ciclo-hexano) e vinil ciclo-hexano. Embora não sejam α -olefinas no sentido clássico do termo, certas olefinas cíclicas, tais como norborneno e olefinas relacionadas, particularmente 5-etilideno-2-norborneno, são α -olefinas e podem ser usadas no lugar de algumas ou todas as α -olefinas acima descritas. Da mesma forma, o estireno e suas olefinas relacionadas (por exemplo, α -metilestireno e semelhantes) são α -olefinas para os fins desta invenção. Os copolímeros de propileno aleatórios ilustrativos incluem, mas não se limitam a, propileno/etileno, propileno/1-buteno, propileno/1-hexeno, propileno/1-octeno e semelhantes. Os terpolímeros ilustrativos incluem etileno/propileno/1-octeno, etileno/propileno/1-buteno e monômero etileno/propileno/dieno (EPDM).

[00088] Em uma modalidade, o copolímero de polipropileno aleatório tem uma T_m maior que 120°C e/ou um calor de fusão maior que 70 J/g (ambos medidos por DSC) e, de preferência, mas não necessariamente, são feitos *através* da catálise de Ziegler-Natta.

[00089] Em outra modalidade, o elastômero de poliolefina é um interpolímero de propileno/ α -olefina e é caracterizado como tendo sequências de propileno substancialmente isotáticas. Os interpolímeros de propileno/ α -olefina incluem elastômeros à base de propileno (PBE). “Sequências de propileno substancialmente isotáticas” significa que as sequências têm uma tríade isotática (mm) medida por NMR de ^{13}C maior que 0,85; em alternativa, maior que 0,90; em outra alternativa, maior que 0,92; e em outra alternativa, maior que 0,93. As tríades isotáticas são bem conhecidas na técnica e são descritas, por exemplo, no documento USP 5.504.172 e na publicação internacional n° WO 00/01745, que se refere à sequência isotática em termos de uma unidade tríade na cadeia molecular de copolímero determinada pelo espectro de ^{13}C NMR.

[00090] O copolímero de propileno/ α -olefina compreende unidades derivadas de propileno e unidades poliméricas derivadas de um ou mais comonômeros de α -olefina. Exemplos de comonômeros utilizados para fabricar o copolímero de propileno- α olefina são α -olefinas C2 e C4 a C10, por exemplo, α -olefinas C2, C4, C6 e C8.

[00091] O interpolímero de propileno/ α -olefina compreende 1 a 40 por cento em peso de um ou mais comonômeros de alfa-olefina. Todos os valores e subfaixas individuais de 1 a 40 por cento em peso estão aqui incluídos e aqui divulgados. O interpolímero de propileno/ α -olefina pode ter um índice de fluidez na faixa de 0,1 a 500 gramas por 10 minutos (g/10 min), medido de acordo com a norma ASTM D-1238 (a $230^\circ\text{C}/2,16\text{ kg}$). O interpolímero de propileno/ α -olefina tem cristalinidade na faixa de pelo menos 1 por cento em peso (um calor de fusão (H_f) de pelo menos $2\text{ Joules/grama (J/g)}$) e 30 por cento em peso (um H_f menor que 50 J/g). O interpolímero de propileno/ α -olefina tem uma densidade de tipicamente menor que $0,895\text{ g/cm}^3$. O interpolímero de propileno/ α -olefina tem uma temperatura de fusão (T_m) menor que 120°C e um calor de fusão (H_f) menor que $70\text{ Joules por grama (J/g)}$ como medido por calorimetria de varredura diferencial (DSC) como descrito no documento USP 7.199.203. O interpolímero de propileno/ α -olefina tem uma distribuição de peso molecular (MWD), definida como peso molecular médio ponderal, dividido pelo

peso molecular médio numérico (Mw/Mn) de 3,5 ou menos; ou 3,0 ou menos; ou de 1,8 a 3,0.

[00092] Tais interpolímeros de propileno/ α -olefina são ainda descritos nos documentos USP 6.960.635 e 6.525.157, cujo conteúdo completo é aqui incorporado por referência. Tais interpolímeros de propileno/ α -olefina estão comercialmente disponíveis na The Dow Chemical Company, sob o nome comercial VERSIFY™, ou na ExxonMobil Chemical Company, sob o nome comercial VISTAMAXX™.

[00093] O elastômero (isto é, os interpolímeros de etileno/ α -olefina ou os interpolímeros de propileno/ α -olefina) pode ser utilizado na composição de espuma em uma quantidade de 10 a 99% em peso, de preferência, de 50 a 97 % em peso, e com mais preferência, de 70 a 94 % em peso, com base no peso total da composição de espuma.

[00094] A composição também compreende um ionômero. O ionômero desempenha um papel útil no controle do tamanho da célula e compreende um copolímero de olefina carboxilada que pode ser neutralizado ou não neutralizado. Em uma modalidade exemplar, o copolímero de olefina carboxilada é neutralizado com um íon metálico. Os íons metálicos alcalinos são os íons metálicos preferenciais. O ionômero não é covalente ou ionicamente ligado ao elastômero (o bloco de olefina ou copolímero aleatório) antes da condução da reação de reticulação.

[00095] O copolímero de olefina carboxilada compreende um polímero de etileno ou propileno que foi enxertado com um ácido carboxílico insaturado ou um anidrido, éster, amida, imida ou sal metálico do mesmo, designado a seguir como "composto de enxerto". O composto de enxerto, de preferência, é um aditivo dicarboxílico insaturado alifático ou um anidrido, um éster, amida, imida ou sal de metal derivado desse ácido. O ácido carboxílico contém, de preferência, até 6, com mais preferência, até 5 átomos de carbono. Exemplos de ácidos carboxílicos insaturados são ácido maleico, ácido fumárico, adição itacônica, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico e ácido citracônico. Exemplos de derivados de ácidos carboxílicos insaturados são anidrido maleico, anidrido citracônico, anidrido itacônico, acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de butila, metacrilato de butila, acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila, maleato de monoetila, maleato de dietila, fumarato de monometila, fumarato de dimetila,

itaconato de monometila, itaconato de dietila, acrilamida, metacrilamida, monomaleamida, dimaleamida, N,N-dietilmaleamida, N-monobutilmaleamida, N,N-dibutilmaleamida, monofumaramida, difumaramida, N-monoetilfumaramida, N,N-dietilfumaramida, N-monobutilamidaide N,N-dibutilfumaramida, maleimida, N-butilmaleimida, N-fenilmaleimida, acrilato de sódio, metacrilato de sódio, acrilato de potássio e metacrilato de potássio.

[00096] Exemplos de copolímeros de ácido carboxílico incluem copolímeros de etileno/ácido(met)acrílico, copolímeros de etileno/ácido(met)acrílico/n-butil(met)acrilato, copolímeros de etileno/ácido(met)acrílico/iso-butil(met)acrilato, copolímeros de etileno/ácido(met)acrílico/terc-butil(met)acrilato, copolímeros de etileno/ácido(met)acrílico/metil(met)acrilato, copolímeros de etileno/ácido(met)acrílico/etil(met)acrilato, etileno/ácido maleico e copolímeros de etileno/monoéster de ácido maleico, copolímeros de etileno/monoéster de ácido maleico/n-butil(met)acrilato, copolímeros de etileno/monoéster de ácido maleico/metil(met)acrilato, copolímeros de etileno/monoéster de ácido maleico/etil(met)acrilato, ou combinações de dois ou mais dos mesmos.

[00097] Um ou mais, de preferência um, composto de enxerto é enxertado no polímero de etileno ou propileno. O anidrido maleico é o composto de enxerto preferencial. Um ácido carboxílico insaturado exemplar é ácido acrílico ou ácido metacrílico.

[00098] O processo de enxerto pode ser iniciado pela decomposição de iniciadores para formar radicais livres, incluindo compostos contendo azo, peroxiácidos carboxílicos e peroxiésteres, hidroperóxidos de alquila e peróxidos de dialquila e diacila, entre outros. Muitos destes compostos e suas propriedades foram descritos (Referência: J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook," 4th ed., Wiley, New York, 1999, Section II, pp. 1-76.). Alternativamente, o composto de enxerto pode ser copolimerizado com etileno por processos típicos em reatores tubulares e de autoclave.

[00099] O polímero de etileno enxertado, bem como o polímero de etileno que é usado para enxerto, é selecionado de polietileno de ultrabaixa densidade (ULDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polietileno de média densidade (MDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno

de alta densidade e alta resistência à fusão (HMS-HDPE), polietileno de ultra-alta densidade (UHDPE) ou combinações dos mesmos.

[000100] Em uma modalidade, o polímero de etileno ou propileno enxertado, bem como o polímero de etileno ou propileno que é utilizado para enxertar, tem de preferência uma densidade de até 0,902 g/cm³, com mais preferência, de 0,850 a 0,902 g/cm³, com mais preferência, de 0,860 a 0,890 g/cm³, em particular, de 0,865 a 0,880 g/cm³. No entanto, deve ser entendido que a densidade do polímero muda ligeiramente após o enxerto. No caso dos polímeros de etileno, verificou-se que a densidade do polímero é importante para fornecer um iniciador com resistência mecânica e flexibilidade suficientes e para obter uma solubilidade suficiente do polímero de etileno enxertado no solvente orgânico.

[000101] Os ionômeros podem ser preparados a partir do copolímero de ácido por tratamento com um composto básico capaz de neutralizar as porções ácidas do copolímero. Os grupos ácidos podem ser nominalmente neutralizados para qualquer nível de 0,1 a 90%, de preferência, 15 a 80%, e com mais preferência, 40 a 75% com um íon de metal alcalino-terroso, um íon de metal alcalino ou um íon de metal de transição. Os ionômeros também podem ser preparados com níveis nominais de neutralização maiores que 70% como revelado acima quando misturados com os ácidos orgânicos.

[000102] O teor de composto enxertado no copolímero de olefina está na faixa de 0,05, mais especificamente, de 0,5, e mais especificamente de 2,0 a 30, especificamente a 15, e mais especificamente a 8 por cento em peso, com base no peso total do copolímero de olefina enxertado. Os copolímeros preferenciais são o copolímero de etileno e ácido acrílico (comercialmente disponível como NUCREL® ou Primacor®), copolímero de etileno-ácido acrílico neutralizado com sal de sódio ou de zinco (comercialmente disponível como SURLYN® or AMPLIFY IO®) e/ou polietileno enxertado com anidrido maleico. Em uma modalidade exemplar, um copolímero de etileno-ácido carboxílico neutralizado com sódio, zinco ou alumínio é utilizado na composição de espuma. O ácido carboxílico é ácido acrílico ou ácido metacrílico, de preferência, ácido metacrílico. [Em uma modalidade, tanto o copolímero juntamente com um copolímero neutralizado pode ser utilizado, se desejado.

[000103] O ionômero é utilizado em uma quantidade de 0,5 a 10% em peso, de preferência, de 0,8 a 5 % em peso e com mais preferência, de 1 a 3 % em peso, com base no

peso total da composição de espuma.

[000104] A composição de espuma também contém um agente de reticulação. Os agentes de reticulação incluem um ou mais peróxidos orgânicos, incluindo peróxidos de dialquila, ésteres de peróxi, dicarbonatos de peróxi, peroxicetais, peróxidos de diacila, ou combinações de dois ou mais dos mesmos. Exemplos de peróxidos incluem peróxido de dicumila, di(3,3,5-trimetil hexanoil)peróxido, peroxipivalato de t-butila, peroxineodecanoato de t-butila, di(sec-butil)peroxidicarbonato, peroxineodecanoato de t-amila, peróxi-3,3,5-trimetilciclohexana de 1,1-di-t-butila, peróxido de t-butil-cumila, 2,5-dimetil-2,5-di(terciário-butil-peroxil)hexano, 1,3-bis(terciário-butil-peroxil-isopropil)benzeno, ou uma combinação dos mesmos. Um agente de reticulação exemplar é o peróxido de dicumila comercialmentedisponível sob o nome comercial DE LUPEROX® da Arkema ou o nome comercial TRIGONOX® da Akzo Nobel.

[000105] O agente de reticulação é utilizado em uma quantidade de 1 a 10% em peso, de preferência, 1,5 a 4 % em peso e com mais preferência, 2 a 3 % em peso, com base no peso total da composição de espuma.

[000106] A composição de espuma também pode conter um agente de expansão adequado para gerar porosidade para formar a espuma após aquecimento. É desejável utilizar agentes de expansão que se decompõem (para liberar gases) em torno da mesma temperatura que o agente de reticulação se decompõe. Isto permite a formação de uma espuma com posterior reticulação que facilita a retenção de porosidade na espuma.

[000107] É geralmente desejável utilizar agentes de expansão em uma quantidade eficaz para produzir um tamanho de célula bastante uniforme na espuma. O agente de expansão geralmente age em conjunto com o agente de cura para facilitar uma densidade de reticulação uniforme, bem como um tamanho de poro uniforme na espuma. Os agentes de expansão podem ser agentes de expansão físicos ou agentes de expansão químicos. Os agentes de expansão físicos são liberados da composição como resultado da decomposição binodal e expandem-se durante o processo de expansão para formar a espuma enquanto que os agentes de expansão químicos se decompõem para liberar gases (por exemplo, compostos azo) durante o processo de expansão para formar uma espuma.

[000108] Os agentes de expansão hídricos que compreendem componentes que contêm átomos de hidrogênio, podem ser utilizados sozinhos ou como misturas dos mesmos ou com outro tipo de agente de expansão (por exemplo, agentes de expansão químicos) tais como compostos azoicos. Os agentes de expansão físicos podem ser selecionados de uma ampla gama de materiais, incluindo hidrocarbonetos, éteres, ésteres e hidrocarbonetos parcialmente halogenados (por exemplo, hidrocarbonetos perfluorados), éteres e ésteres e semelhantes. Os agentes de expansão físicos típicos têm um ponto de ebulição entre -50°C e 100°C, e de preferência entre -50°C e 50°C. Entre os agentes de expansão contendo hidrogênio utilizáveis estão os HCFCs (halo clorofluorocarbonos) tais como 1,1-dicloro-1-fluoroetano, 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoro-etano, mono-clorodifluorometano e 1-cloro-1,1-difluoroetano; os HFCs (halo fluorocarbonos) tais como 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, 2,2,4,4-tetrafluorobutano, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-metilpropano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, 1,1,2,3,3-pentafluoropropano, 1,1,2,2,3-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3,4-hexafluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano, 1,1,1,4,4-pentafluorobutano, 1,1,2,2,3,3-hexafluoropropano, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, 1,1-difluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano e pentafluoroetano; os HFE's (halo fluoroéteres) tais como o metil-1,1,1-trifluoroetil éter e difluorometil-1,1,1-trifluoroetil éter; e os hidrocarbonetos tais como n-pentano, isopentano, ciclopentano ou semelhantes.

[000109] Agentes explosivos físicos não-HCFC e não CFC gasosos como dióxido de carbono, nitrogênio, dinitroso-pentametileno-tetramina, SF₆, óxido nitroso, argônio, hélio, gases nobres, como o xenônio, o ar (mistura de nitrogênio e oxigênio) e misturas desses gases. Os gases podem ser utilizados como agentes de expansão no estado gasoso, um estado líquido ou em um estado supercrítico.

[000110] Os agentes de expansão química incluem azobisisobutironitrila (AIBN), azodicarbonamida, dinitroso-pentametileno-tetramina, p-toluenossulfonil hidrazida, p,p'-oxi-bis (benzenossulfonil hidrazida), ou combinações dos mesmos podem ser utilizados para produzir a espuma. Um composto azo exemplar é azobisisobutironitrila. A fim de adaptar temperatura expansão-decomposição e processos de formação de espuma, um

agente de expansão pode também ser uma mistura de agentes de expansão ou de agentes de expansão e um ativador.

[000111] O agente de expansão é usado em uma quantidade de 1 a 10% em peso, de preferência, 1,5 para 5 % em peso e com mais preferência, 2 para 4 % em peso, com base no peso total da composição de espuma.

[000112] A composição de espuma pode também incluir 0,1 a 10% em peso, de preferência 1 a 5% em peso de um ativador para diminuir a temperatura/perfil de decomposição dos agentes de expansão. Um ativador pode ser um ou mais óxidos de metal, sais de metal, ou complexos organometálicos, ou uma combinação dos mesmos. Exemplos incluem o óxido de zinco, estearato de zinco, óxido de magnésio, ou combinações de dois ou mais dos mesmos.

[000113] Outros aditivos, que podem estar presentes na composição de 0,1 a 20 ou 2 a 12 % em peso, com base no peso total da composição, podem incluir, pigmento (TiO₂ e outros pigmentos coloridos compatíveis), o promotor de adesão (para melhorar a adesão da espuma expandida a outros materiais), carga (por exemplo, carbonato de cálcio, sulfato de bário e/ou óxido de silício), agente de nucleação (forma pura ou forma concentrada, por exemplo, CaCO₃, ZnO, SiO₂, ou combinações de dois ou mais dos mesmos, borracha (para melhorar a elasticidade tipo borracha, tais como borracha natural, SBR, polibutadieno e/ou terpolímero etileno-propileno), um estabilizador (por exemplo, antioxidantes, absorvedores de UV e/ou retardadores de chamas), e auxiliares de processamento (por exemplo, Octeno R-130 fabricado por Octene Co., Taiwan). O antioxidante (modificando as propriedades organolépticas, tais como a redução do odor ou gosto) pode incluir antioxidantes fenólicos tais como o IRGANOX de Ciba Geigy Inc. (Tarrytown, NY).

[000114] A espuma pode ser produzida por uma série de processos, tais como moldagem por compressão, moldagem por injeção, ou combinações de extrusão e de moldagem. A composição de espuma pode ser fabricada por mistura conjunta do elastômero, ionômero, agente de reticulação, agente de expansão, e quaisquer outros aditivos desejados. A mistura pode ser realizada em uma extrusora, ou alternativamente, os ingredientes podem ser pré-misturados em um misturador a seco, antes de serem extrudidos na extrusora.

[000115] Em uma modalidade, a fabricação da espuma pode compreender a mistura de elastômeros, ionômeros, agente de expansão e agentes de reticulação sob calor para formar uma massa fundida. Esta pode ser conduzida em um Banbury, misturadores intensivos, moinho de dois rolos, ou em uma extrusora. O tempo, temperatura, velocidade de cisalhamento podem ser regulados para assegurar uma ótima dispersão sem reticulação ou formação de espuma prematura. A alta temperatura da mistura pode resultar em reticulação e a formação de espuma prematuras por decomposição de peróxidos e agentes de expansão. Uma temperatura adequada pode ser desejada para garantir uma boa mistura de e dispersão de outros ingredientes. O limite superior de temperatura para a operação segura pode depender das temperaturas de início de decomposição de peróxidos e dos agentes de expansão utilizados. Os ingredientes podem formar uma mistura uniforme quando misturados a temperaturas de 60°C a 250°C, de preferência, de 70°C a 170°C, e com mais preferência, de 80°C a 160°C, e ainda com mais preferência, de 90°C a 100°C. Os polímeros podem ser misturados por fusão antes da combinação com outro(s) ingrediente(s).

[000116] Após a mistura, a moldagem pode ser realizada. Rolos em folha ou rolos em calendário são muitas vezes utilizados para fazer folhas adequadamente dimensionadas para formação de espuma. Uma extrusora pode ser utilizada para moldar a composição em péletes.

[000117] A formação de espuma pode ser realizada em uma moldagem por compressão ou injeção a uma temperatura e tempo para completar a decomposição de peróxidos e agentes de expansão. As pressões, temperatura de moldagem e o tempo de aquecimento podem ser controlados. A formação de espuma pode ser realizada em um equipamento de moldagem por injeção, utilizando a composição de espuma em forma de pélete. A espuma resultante pode ser adicionalmente moldada com a dimensão dos produtos acabados por quaisquer meios conhecidos na técnica, tais como por termoformação e moldagem por compressão.

[000118] A espuma produzida a partir da composição pode ser a célula substancialmente fechada e útil para uma variedade de artigos, incluindo aplicação em calçado (por exemplo, meias solas ou solas interiores), assento e interiores de automóvel,

apoio de braço de mobiliário, estofamento de transporte ferroviário, e outras aplicações de material de espuma industrial.

[000119] A composição de espuma e o método de fabricação das mesmas estão descritas pelos seguintes exemplos não limitativos.

Exemplo

Este exemplo foi realizado para demonstrar a preparação da composição de espuma divulgada e suas propriedades. Os materiais utilizados nos exemplos e nos exemplos comparativos são detalhados na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1

Ingrediente	Descrição
INFUSETM 9530:	Produto de Dow, copolímero de bloco de olefina 0,887 g/cm ³ , 5MI @ 2,16 kg/190°C
INFUSETM 9107	Produto de Dow, copolímero de bloco de olefina 0,866 g/cm ³ , 1MI @ 2,16 kg/190°C
TaisoxTM 7360M	Produto Formosa, copolímero de etileno acetato de vinila, densidade 0,941 g/cm ³ 2,5 MI@ 2,16 kg/190°C, 21% em peso de teor de acetato de vinila.
ENGAGETM 8450	Produto de Dow, copolímero de etileno-octeno aleatório, densidade 0,902 g/cm ³ , 3 MI @ 2,16 kg/190°C
SURLYNTM 8660	Ionômero de Dupont, ácido metacrílico etileno neutralizado com sódio. 0,95g/cm ³ , 10MI @ 2.16 kg/190°C
AMPLIFYTM GR 216	Produto de Dow, elastômero de poliolefina enxertado com anidrido maleico densidade 0,875 g/cm ³ 1,3, MI@ 2,16 kg/190°C.
PRIMACORTM 1430	Produto de Dow, copolímero de etileno ácido acrílico, densidade 0,93 g/cm ³ 5 MI @ 2,16 kg/190°C; 9,7% em peso de teor de ácido acrílico.
ELVAXTM 40L-03	Produto Dupont, copolímero de etileno acetato de vinila, densidade 0,967 g/cm ³ , 3 MI @ 2,16 kg/190C , 40% em peso de teor de acetato de vinila.
LuperoxTM DC40P	Peróxido de Dicumila de Arkema com teor de peróxido ativo em torno de 40% em peso.
LuperoxTM DC40P-SP2	Peróxido de dicumila protegido com Scorch de Arkema com teor de peróxido ativo em torno de 40% em peso.
AC9000	Agente de expansão tipo Azodicarbonamida da empresa Kum Yang (Korea)
ZnO (óxido de zinco)	Óxido de zinco, grau local
ZnSt (estearato de zinco)	Estearato de zinco, grau local
AtomiteTM	Carbonato de cálcio disponível junto à Imerys Pigments (Roswell, GA, USA)

[000120] Os ingredientes foram compostos em conjunto através do misturador interno. Em seguida, os compostos formulados foram fabricados no moinho de dois rolos e seguido

por formação de espuma em rolo. A placa de espuma preparada foi cortada em dimensões adequadas para testes adicionais. A composição e as operações de fabricação de formação de espuma em rolo estão detalhadas abaixo.

[000121] A composição da composição de espuma é a seguinte. Péletes de polímero (com as composições indicadas nas Tabelas 2 e 3 abaixo) foram adicionados a um misturador de Banbury de 1,5 litro. As cargas compreendendo óxido de zinco (ZnO), estearato de zinco (ZnSt) e carbonato de cálcio (CaC 3) são adicionadas ao Banbury após o polímero ser fundido (cerca de 5 minutos). O agente de expansão e o peróxido foram adicionados em último lugar, depois as cargas foram dispersas uniformemente, e os conteúdos foram misturados durante mais 3 a 5 minutos, por um tempo total de mistura de 15 minutos. A temperatura do lote foi verificada usando um detector de sonda térmica logo após os compostos serem descarregados. A temperatura real da composição foi geralmente de 10 a 15°C mais elevada da que a temperatura indicada no equipamento (temperatura da composição foi de cerca de 100°C). Assim, durante o processo de composição, é preferível manter uma temperatura exibida do equipamento inferior para assegurar que a temperatura do composto não vai exceder a temperatura de decomposição do agente de cura e a temperatura de decomposição do agente de expansão. A formulação composta foi então colocada entre dois moinhos de rolos (mantidos a uma temperatura de cerca de 100°C), e a formulação dos compostos foi formada em uma folha (ou manta moída por rolo) de cerca de 5 mm de espessura.

[000122] A produção de espuma em rolo é detalhada abaixo. As mantas moídas em rolos foram cortadas em quadrados (três ou quatro quadrados de “15,24 cm x 15,24 cm (6 polegadas x 6 polegadas)”), e colocadas dentro de um molde de espuma em rolo pré-aquecido de dimensões de cerca de 49 polegadas quadradas. A superfície da placa foi pulverizada com o agente de liberação de molde, para evitar a aderência da espuma à placa durante desmoldagem. Dois processos de moldagem por compressão foram envolvidos: primeiro um processo de pré-aquecimento para eliminar bolsas de ar no interior da amostra e entre as camadas de manta empilhadas antes da cura, e, em seguida, uma segunda etapa de aquecimento para facilitar o processo de cura/formação de espuma. O pré-aquecimento foi conduzido durante 8 minutos a 110°C (polímero de baixo ponto de fusão como

ENGAGE) ou 120°C (polímero de elevado ponto de fusão como INFUSE), e prensado a 10 toneladas, durante 4 minutos, para formar uma massa sólida no molde antes da formação de espuma. A massa pré-aquecida foi transferida para a prensa de formação de espuma, e mantida durante 8 minutos a 100 kg/cm² e 180°C. Uma vez que a pressão foi liberada, a espuma em rolo foi removida rapidamente a partir da bandeja e colocada em um exaustor de ventilação em várias folhas antiaderentes, e o comprimento do lado superior foi medido o mais rapidamente possível. As superfícies de espuma precisaram ser isoladas a partir da bancada, usando caixas de papelão. O isolamento das superfícies da espuma em rolo recém feito impede o resfriamento irregular na superfície superior e inferior. As espumas se resfriaram na capela durante 40 minutos após o que elas foram transferidas para um recipiente de armazenamento, e deixou-se resfriar durante 24 horas.

[000123] Os seguintes testes foram realizados sobre a composição em espuma.

Densidade da Espuma: As espumas de rolo foram pesadas à 0,1 g mais próxima, e o volume determinado pela medição do comprimento, largura, espessura e com a aproximação de 0,01 cm. A densidade pode ser calculada em termos de peso e de volume.

Recuperação da esfera em queda: O ensaio de elasticidade foi realizado de acordo com ASTM D2632. Uma esfera de aço de diâmetro de 5/8" foi deixada cair de uma altura de 500 mm sobre as camadas de espuma em rolo e de espuma (antes e após o envelhecimento) para determinar a % de recuperação. A % de recuperação é calculada como a altura da recuperação (em mm) * 100/500.

Conjunto de compressão: O conjunto de compressão (C-Set) foi medido por ASTM D395 Método B, sob condições de compressão de 50% a 50°C durante 6 horas. Dois botões foram testados por espuma e a média foi relatada. O conjunto de compressão foi calculado usando a seguinte equação:

$$\text{Conjunto de compressão} = (T1-T2)/(T1-T0)*100\%$$

onde T0 é a distância do intervalo do aparelho, t1 é a espessura da amostra antes do ensaio e T2, é a espessura da amostra após o ensaio.

Dureza Shore A/Asker C: O ensaio de dureza Shore A foi realizado de acordo com ASTM D2240: A dureza foi uma média de cinco leituras (5 segundos de latência) medidas em toda

a superfície da amostra e medidas novamente após envelhecimento de 40 minutos tanto a 70 como a 100°C.

Propriedades Mecânicas: A camada de espuma em rolo e as camadas de espuma foram submetidas aos testes de propriedades mecânicas ASTM D638 (Rasgo, Tipo 4) e D624 ASTM (Rasgo, Tipo C) a 20 polegadas/minuto. A espessura da amostra foi de aproximadamente 3 mm. A resistência ao rasgamento na divisão foi medida usando um espécime com a dimensão de 15,24 cm (comprimento) * 2,54 cm (largura) * 1,016 cm (espessura) (6" (comprimento) * 1" (largura) * 0,4" (espessura)) e a profundidade do entalhe de 1,016 ~3,80 cm (1 ~ 1,5") com velocidade de teste de 5,08 cm/minuto (2 polegadas/minuto).

As tabelas 2 e 3 mostram as composições para os exemplos inventivos (IE) e os exemplos comparativos (CE). Todos os números para as respectivas composições são em partes por cem. Os exemplos comparativos (CE-1 a CE-4) não contêm qualquer ionômero. Os exemplos inventivos (IE-1 a IE-8) contêm todos os ionômeros em quantidades de 1 (IE-1 a IE-4) ou 2 (IE-5 a IE-8) % em peso.

Tabela 2

Ingrediente	CE-1	CE-2	CE-3	CE-4	IE-1	IE-2	IE-3	IE-4	IE-5	IE-6	IE-7	IE-8
ENGAGE 8450	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
INFUSE 9530	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
INFUSE 9107	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
LUPEROX 40DC SP2	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
LUPEROX 40DC	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
AC9000	2	2,5	3	3,5	2	2,5	3	3,5	2	2,5	3	3,5
ZnO	0,2	0,25	0,3	0,35	0,2	0,25	0,3	0,35	0,2	0,25	0,3	0,35
ZnSt	0,2	0,25	0,3	0,35	0,2	0,25	0,3	0,35	0,2	0,25	0,3	0,35
CaCO3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SURLYN 8660					1	1	1	1	2	2	2	2
Razão de Expansão	1,55	1,64	1,74	1,80	1,35	1,57	1,70	1,78	1,39	1,57	1,69	1,76

Tabela 3

Ingrediente	CE-5	CE-6	CE-7	CE-8	CE-9
ENGAGE 8450	30	30	30	30	30
INFUSE 9530	35	35	35	35	35
INFUSE 9107	35	35	35	35	35
LUPEROX 40DC SP2	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
LUPEROX 40DC	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
AC9000	3	3	3	3	3
ZnO	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
ZnSt	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
CaCO ₃	5	5	5	5	5
SURLYN 8660					10
AMPLIFY GR216	2				
PRIMACOR 1430		2			
TAISOX EVA7360			2		
ELVALOY EVA40L-03				2	
Razão de Expansão	1,71	1,55	1,69	1,69	1,17

[000124] A partir das Tabelas 2 e 3, pode ser visto que CE1 a CE4 são os exemplos comparativos com base em uma mistura de copolímero de bloco de olefina e copolímero aleatório sem qualquer ionômero. IE1 a IE4 são os exemplos inventivos semelhantes a CE1 a CE4 mas com 1 phr do ionômero (SURLYN 8660). IE5 a IE8 são os exemplos inventivos semelhantes a CE1 a CE4 mas com 2 phr de ionômero. CE-5 é um exemplo comparativo que é semelhante ao IE-7, mas com 2 phr de POE-g-MAH (não neutralizado copolímero de etileno-ácido carboxílico) em vez do ionômero. CE-6 é um exemplo comparativo que é semelhante a IE-7, mas com 2 phr de ácido etileno acrílico (copolímero de etileno-ácido carboxílico não neutralizado) em vez do ionômero. CE-7 é um exemplo comparativo que é semelhante ao IE-7, mas com 2 phr de poli (etileno acetato de vinila) (EVA) (tendo 21 % em peso de acetato de vinila), em vez do ionômero. CE-8 é um exemplo comparativo similar a IE-7, mas com 2 phr de EVA (com 40 % em peso de acetato de vinila), em vez do ionômero. CE-9 é um exemplo comparativo similar ao IE-7, mas com 10 phr do ionômero (SURLYN 8660).

[000125] A morfologia das células foi estudada usando um microscópio eletrônico de varredura. As Figuras 2 e 3 mostram as variações na morfologia da célula para as composições listadas nas Tabelas 2 e 3. A Tabela 4 mostra as variações nas propriedades de algumas composições selecionadas.

[000126] A Tabela 4 lista o desempenho da espuma dos exemplos inventivos e comparativos selecionados. CE-2 e CE-3 são exemplos comparativos que possuem a mesma formulação, mas com diferentes níveis de agente de expansão (2,5 phr de CE-2, 3 phr de CE-3). IE-1 e IE-7 são os exemplos inventivos correspondentes de CE-3, mas com 1 phr de ionômero para IE-3 e 2 phr de ionômero para o IE-7. CE-5 a CE-8 são os exemplos comparativos correspondentes para o IE-7, mas com diferentes aditivos de polímero em vez de ionômeros. É claro que o IE-3 e o IE-7 têm resistência à tração e ao rasgamento muito mais elevada do que os exemplos comparativos (CE-2 e CE-3) em densidade de espuma comparável ou mesmo inferior. CE-5 usa o POE-g-MAH para substituir o ionômero e a resistência mecânica não foi verificada como sendo melhorada. CE-6 utiliza o ácido acrílico de etileno para substituir o ionômero e a razão de expansão é menor que as outras composições inventivas. CE-7 usa 21 % em peso de acetato de vinila EVA para substituir o ionômero das composições IE-3 e IE-7, mas a resistência mecânica não foi verificada como sendo melhorada. Da mesma forma CE-8 que está utilizando 40 % em peso de acetato de vinila EVA (Elvax 40L-03) mostra propriedades mecânicas inferiores.

[000127] A Figura 2 é uma série de micrografias eletrônicas de varredura que mostra a morfologia das células de espuma para os exemplos comparativos CE1 a CE-4 e para exemplos inventivos IE-1 a IE-8. CE-1 a CE-4 são exemplos comparativos com diferente carga de agente de expansão, mas sem o uso de ionômero. A partir das fotomicrografias de CE-1 a CE-4, a razão de expansão aumenta com o aumento da carga de agente de expansão e, assim, do tamanho de célula da espuma. As células de espuma são grandes e todas têm acima de 100 micrômetros de tamanho. IE-1 a IE-4 são os exemplos inventivos que correspondem aos exemplos comparativos CE-1 s CE-4 exceto que todos eles contêm 1 phr de ionômero (SURLYN). É claro que o IE-1 ~ IE-4 tem células de espuma muito menores (cerca de 50 micrômetros) do que as dos exemplos comparativos CE-1 a CE-4. Os exemplos inventivos IE-5 a IE-8 são semelhantes aos IE-1 a IE-4, mas contêm 2 phr do ionômero. Estes exemplos inventivos também mostram um tamanho de célula muito menor quando comparados com os exemplos comparativos CE-1 a CE-4.

[000128] A Figura 3 lista a morfologia de células de espuma para os exemplos comparativos CE-5, CE-7, CE-8 e CE-9. Depois de substituir o ionômero (SURLYN) com

doses equivalentes de copolímero de ácido carboxílico etileno não neutralizado POE-g-MAH (CE-5), 21% em peso de acetato de vinila EVA (CE-7) ou 40% em peso acetato de vinila EVA (CE- 8), a célula de espuma não mostra qualquer diminuição significativa quando comparada com o tamanho das células obtidas para as amostras que têm 2 phr de ionômero (IE-7), ao mesmo nível de agente de expansão (3 phr). Embora CE-9 também tenha tamanho de célula muito menor isso é devido à sua razão de expansão muito mais baixa (1,17) que não é desejável. CE-6 usa o ácido acrílico -etileno para substituir o ionômero, mas a a formulação também acaba por exibir uma razão de expansão muito menor (veja Tabela 3), o que é provavelmente devido ao retardamento da decomposição de azodicarbonamida pelo ácido acrílico em EAA, e, assim, não se conseguiu fazer uma comparação entre eles.

[000129] A partir da Tabela 4 e a partir das Figuras 2 e 3, pode-se ver que a composição de espuma que contém um elastômero e um ionômero possui um tamanho médio de célula de 35 a 90 micrômetros, de preferência, de 40 a 70 micrômetros e com mais preferência de, 45 a 65 micrômetros.

[000130] A composição de espuma também apresenta um tipo de resistência ao rasgo C de 14,5 a 17 newtons por milímetro (N/mm), de preferência, de 15 a 16,5 N/mm. A tensão média na ruptura é maior que 2,75 newtons por milímetro quadrado.

Tabela 4

	CE-2	CE-3	IE-3	IE-7	CE-7	CE-6	CE-5	CE-8	CE-9
Carga AC	2,5	3	3	3	3	3	3	3	3
SURLYN 8660			1	2					10
EVA-7360					2				
Primacor 1430						2			
GR216							2		
EVA-40L								2	
Exp Hot (x+y)/2	1,719	1,848	1,792	1,775	1,787	1,587	1,806	1,798	1,230
Razão de Expansão	1,635	1,742	1,694	1,685	1,685	1,548	1,708	1,691	1,173
Asker C Top	48	43	49,5	48,7	47	ER* é muito menor	46	45,5	ER é muito menor
Densidade, g/cm ³	0,169	0,141	0,160	0,162	0,153		0,150	0,150	
Recuperação, %	59,6	60	60,8	61,6	61,2		60,4	62,4	
Shore A Top	32	27,5	31,3	33,3	30		28,7	27,8	
Tração a ruptura, %	340	353	383	355	343		348	338	
Tensão a ruptura, MPa	2,37	2,11	3,14	2,97	2,32		2,55	2,23	
Tipo de Rasgo C, N/mm	14,21	11,42	15,46	15,98	13,16		12,7	12,02	
Rasgo na divisão, N/mm	3,58	2,95	2,9	2,8	2,78		2,94	2,83	
Contração Linear, 70C/40min	0,34%	0,25%	0,28%	0,47%	0,71%		0,43%	0,57%	
Contração Linear, 100C/40min	1,91%	1,71%	1,97%	2,95%	2,20%		1,87%	1,89%	
**CSET 50%, 50C/6h	44,6%	52,8%	52,9%	47,3%	52,2%		54,6%	54,1%	
CSET 50%, 50C/6h 24h	37,2%	40,9%	43,4%	39,2%	42,9%		43,5%	43,4%	

* ER = razão de expansão; ** CSET = conjunto de compressão

[000131] Em resumo, a tecnologia inventiva atual pode fornecer um artigo de espuma de peso leve com base em OBC enriquecido (tendo uma densidade menor que 0,2 g/centímetro cúbico (g/cm³)) com um tamanho de célula muito fino (menor que 100 micrômetros), enquanto ainda satisfaz os correspondentes requisitos de desempenho de aplicação, especialmente com propriedades de tração e de rasgo melhoradas. O tamanho de células pequeno e uniforme pode ainda contribuir para melhorar a háptica e a adesão da espuma.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de espuma, caracterizada pelo fato de compreender:
 - um copolímero de olefina definido por etileno e uma α -olefina diferente de etileno ou propileno e uma α -olefina diferente de propileno ou etileno sendo que o copolímero de olefina definido por um copolímero em bloco e um copolímero aleatório;
 - 0,5 a 10 % em peso de um ionômero definido por copolímero de etileno e um ácido carboxílico; sendo que o ionômero é neutralizado com um íon metálico;
 - 1 a 10 % em peso de um agente de reticulação; e
 - um agente de expansão, sendo que todas as porcentagens em peso serem baseadas no peso total da composição de espuma.
2. Composição de espuma, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o copolímero de olefina ser um copolímero de blocos de olefina e estar presente na composição de espuma em uma quantidade de 10 a 99% em peso, com base no peso total da composição de espuma.
3. Composição de espuma, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a α -olefina ser octeno.
4. Composição de espuma, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o ácido carboxílico ser um ácido (met) acrílico e sendo que o íon metálico é zinco, sódio, alumínio ou uma combinação dos mesmos.
5. Composição de espuma, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o agente de reticulação ser um peróxido e sendo que o agente de expansão é uma azodicarbonamida.
6. Composição de espuma, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de uma espuma fabricada a partir da composição ter um tamanho de células médio de 45 a 90 micrômetros e sendo que a espuma tem uma resistência ao rasgo de tipo C de 14,5 a 17 Newtons por milímetro e sendo que uma tensão média por ruptura é maior do que 2,75 Newtons por milímetro quadrado.
7. Artigo, caracterizado pelo fato de ser fabricado a partir da composição de espuma, conforme definida nas reivindicações de 1 a 6.
8. Artigo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de o artigo ser calçado.

9. Método de fabricação de uma composição de espuma, conforme definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender:

- misturar em conjunto um copolímero de olefina definido por etileno e uma α -olefina diferente de etileno ou propileno e uma α -olefina diferente de etileno ou propileno sendo que o copolímero de olefina definido por um copolímero em bloco e um copolímero aleatório; um ionômero definido por copolímero de etileno e um ácido carboxílico; sendo que o ionômero é neutralizado com um íon metálico; um agente de reticulação; e um agente de expansão para formar a composição de espuma;

sendo que o agente de reticulação está presente em uma quantidade de 1 a 10 % em peso e sendo que o isômero está presente em uma quantidade de 0,5 a 10 % em peso, com base em um peso total da composição de espuma;

- aquecer a composição para ativar o agente de expansão; e
- reticular a composição.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de compreender ainda a moldagem da composição de espuma.

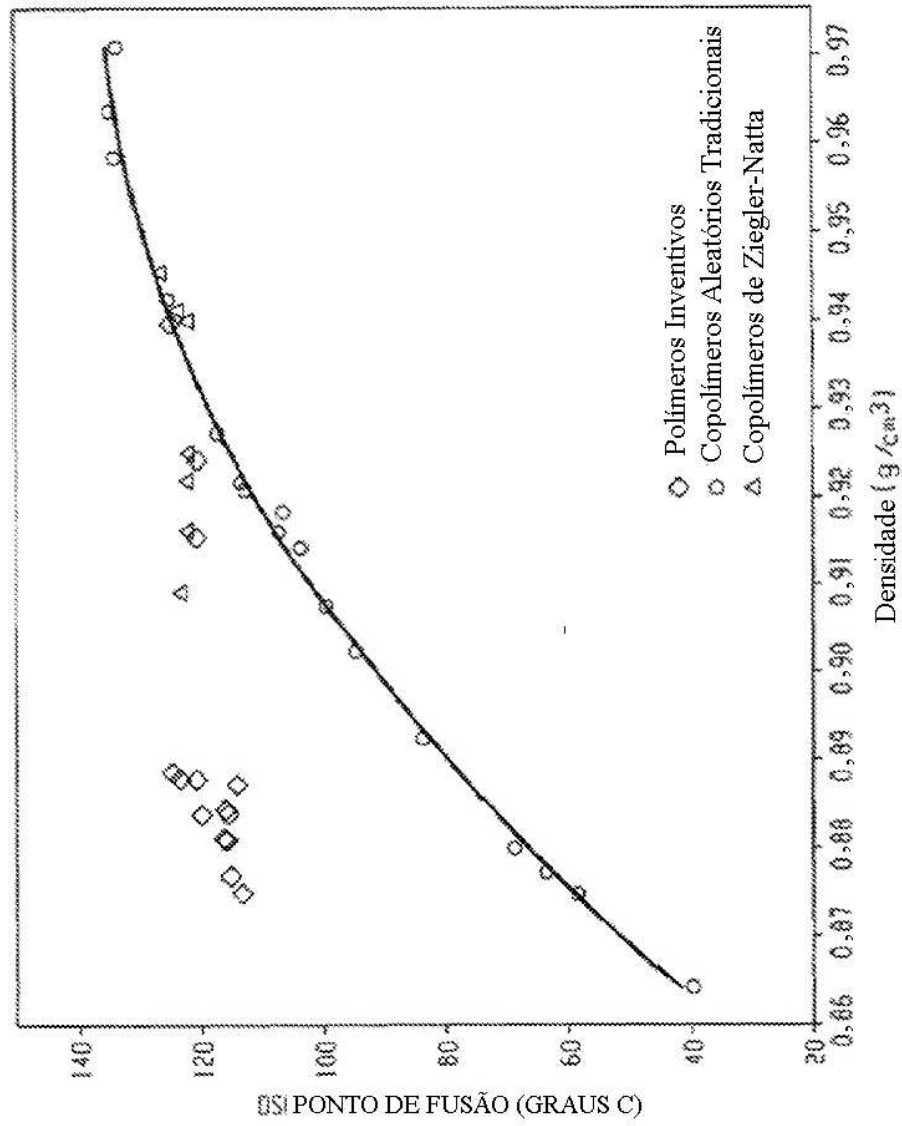


Figura 1

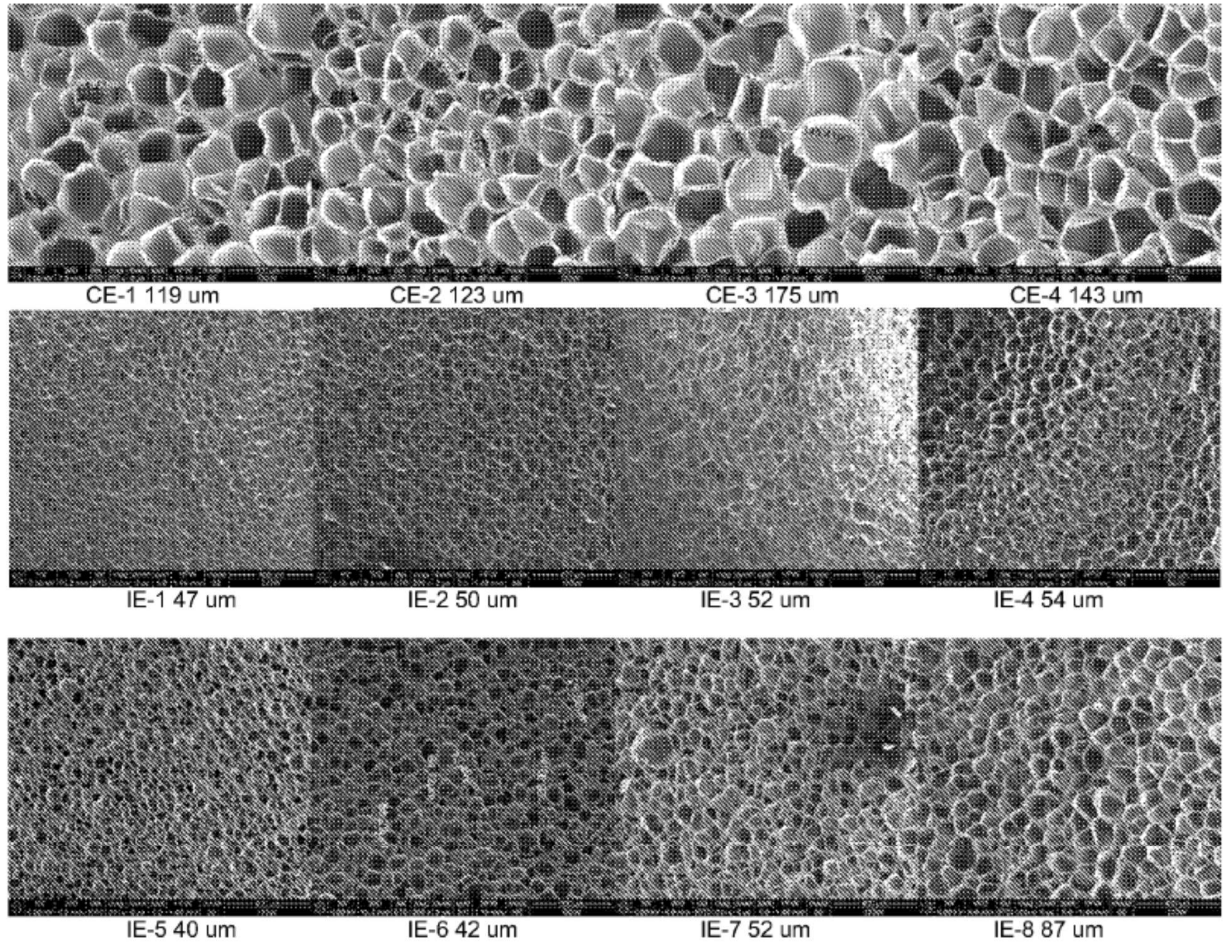


Figura 2

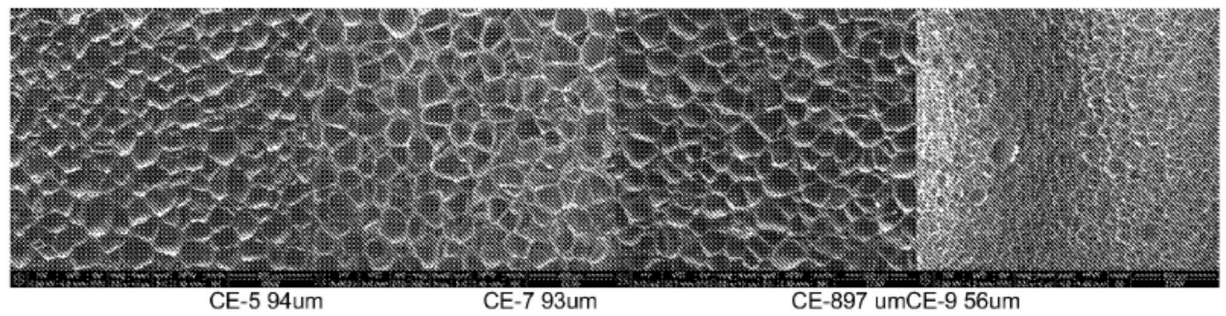


Figura 3