

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0609829-0 A2**



(22) Data de Depósito: 15/03/2006
(43) Data da Publicação: 27/04/2010
(RPI 2051)

(51) *Int.Cl.:*
C08F 255/00 (2010.01)
C08F 297/08 (2010.01)
C08F 295/00 (2010.01)

(54) Título: **COMPOSIÇÃO E INTERPOLÍMERO DE ETILENO/(ALFA)-OLEFINA FUNCIONALIZADO**

(30) Prioridade Unionista: 16/09/2005 US 60/718,184,
17/03/2005 US PCT/US2005/008917

(73) Titular(es): Dow Global Technologies Inc.

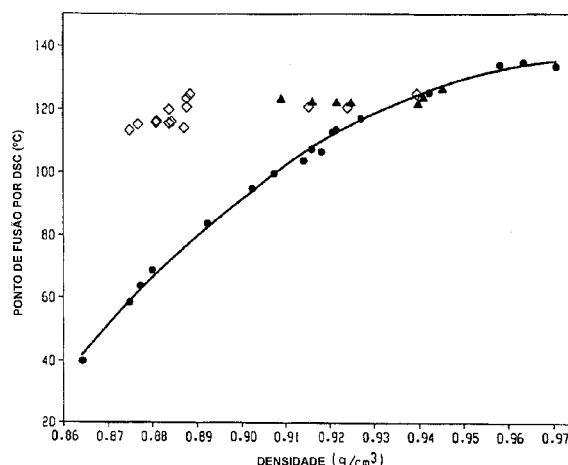
(72) Inventor(es): Benjamin Roman Rozenblat, Brian W. Walther, Cynthia L. Rickey, John D. Weaver, Kenneth N. Reichek, Pankaj P. Gupta, Selim Yalvac, Stephen F. Hahn, Teresa P. Karjala, Thoi H. Ho, William J. Harris, Yunwa Wilson Cheung

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2006009591 de 15/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/102016 de 28/09/2006

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO E INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ α -OLEFINA FUNCIONALIZADO. A presente invenção refere-se a interpolímeros funcionalizados, derivados de interpolímeros olefinicos base, que são preparados polimerizando-se um ou mais monômeros ou misturas de monômeros, tais como etileno e um ou mais comonômeros, para formar produtos de interpolímero com propriedades físicas inéditas. Os interpolímeros olefinicos funcionalizados contêm duas ou mais regiões ou segmentos(blocos) diferentes, resultando em propriedades físicas e de processamento inéditas.





"COMPOSIÇÃO E INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ α -OLEFINA FUNCIONALIZADO".

Campo da invenção

A presente invenção refere-se a composições de
5 interpolímero de etileno/ α -olefina funcionalizado.

Histórico e sumário da invenção

Interpolímeros de base foram preparados polimerizando-se um ou mais monômeros ou misturas de monômeros, tal como etileno, e um ou mais comonômeros, para formar produtos
10 de interpolímero com propriedades físicas inéditas, tais como duas ou mais regiões ou segmentos (blocos) diferentes, que provêm propriedades físicas inéditas. Tais interpolímeros olefínicos são descritos no Pedido PCT No. 2005/08917, depositado em 17 de março de 2005, e
15 aqui incorporado por referência em sua totalidade.

Apesar da descoberta de interpolímeros em multibloco, conforme acima discutido, permanece a necessidade de se desenvolver interpolímeros olefínicos que sejam apropriados como agentes compatibilizantes para
20 compatibilizar misturas de polímero incompatíveis e que possam ser utilizados para desenvolver novas ligas de polímero. Há também uma necessidade de se desenvolver interpolímeros olefínicos para uso no desenvolvimento de produtos com propriedades alvo diferenciadas. Por
25 exemplo, existe a necessidade de se desenvolver interpolímeros olefínicos para formulações de combinação ou de modificação de polímero, cada qual utilizado para melhorar a processabilidade e desempenho da composição polimérica resultante, e/ou para melhorar as propriedades
30 do produto polimérico final e/ou para melhorar a relação custo-eficiência para produzir o produto final. Existe a necessidade de polímeros melhorados para a modificação de termoplásticos de engenharia e poliolefinas, resultando em novas resinas com melhorias em uma ou mais das
35 seguintes propriedades: viscosidade, resistência térmica, resistência a impacto, dureza, flexibilidade, resistência à tração, deformação permanente à compressão, relaxamento

de tensão, resistência à fluência, resistência à ruptura, resistência a blocagem, temperatura de solidificação, resistência à abrasão, força de retração, retenção de óleo, retenção de pigmento e capacidade de carga. Seria
5 útil se tais interpolímeros olefínicos pudessem ser misturados em sistemas termofixos, tais como epóxis, poliésteres insaturados, e similares, antes da cura, ou durante a cura para melhorar o desempenho de termofixos curados em propriedades, tais como, por exemplo,
10 resistência a impacto, dureza e flexibilidade.

Além disso, existe a necessidade de desenvolver interpolímeros olefínicos para uso em revestimento, aplicações adesivas e camadas de união, onde tais poliolefinas provêm forte adesão a substratos polares
15 e/ou não-polares, melhorar a pintabilidade e capacidade de impressão, oferecem boa flexibilidade, e estabilidade estrutural e química numa ampla faixa de temperatura de serviço. Os substratos podem incluir, porém não se restringem a outras poliolefinas, poliamidas,
20 poliésteres, policarbonato, outros termoplásticos de engenharia, cloreto de polivinilideno, cloreto de polivinila, álcool polivinílico, celulose, vidro e metais. Pelo menos algumas das necessidades anteriormente citadas e outras necessidades são atendidas pela presente
25 invenção.

A invenção provê derivados funcionalizados dos interpolímeros segmentados ou em multibloco, conforme aqui descrito, e composições compreendendo os mesmos. Os interpolímeros funcionalizados da presente invenção
30 freqüentemente exibem viscosidades mais baixas para melhor fluxo de fundido e temperaturas operacionais mais baixas em diversas aplicações de processamento. A invenção também refere-se a métodos para utilizar esses interpolímeros funcionalizados em aplicações que requerem
35 combinações inéditas de elementos de processamento e propriedades físicas inéditas no produto final. Em outro aspecto ainda, a invenção refere-se a artigos preparados

desses interpolímeros funcionalizados. Esses interpolímeros em multibloco funcionalizados e misturas poliméricas contendo os mesmos, podem ser empregados na preparação de artigos sólidos, tais como moldagens, películas, folhas, e objetos espumados. Esses artigos podem ser preparados através de moldagem, extrusão ou outros processos. Os interpolímeros funcionalizados são úteis em adesivos, camadas de união, laminados, misturas poliméricas e outros usos finais. Os produtos resultantes podem ser usados na fabricação de componentes para automóveis, tais como perfis, pára-choques e peças de estofamento ou na manufatura de material de embalagem, isolamento de cabo elétrico, revestimentos e outras aplicações.

Num aspecto, a invenção provê uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero olefínico funcionalizado, e sendo que o interpolímero olefínico funcionalizado é formado de um interpolímero olefínico tendo pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d^* , em gramas/centímetro cúbico, e sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

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

onde o interpolímero possui um M_w/M_n de 1,7 a 3,5.

Em outro aspecto, a invenção provê uma composição, compreendendo pelo menos um interpolímero olefínico funcionalizado, e sendo que o interpolímero olefínico funcionalizado é formado de um interpolímero olefínico tendo o seguinte:

- a). um M_w/M_n de 1,7 a 3,5;
 - b). uma quantidade delta (o pico DSC mais alto menos o pico CRYSTAF mais alto) maior que a quantidade, y^* , definida pela equação: $y^* > -0,1299 (\Delta H) + 62,81$, e
 - c). um calor de fusão de até 130 J/g, e
- onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF

identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C, e onde ΔH é o valor numérico do calor de fusão em J/g.

Em outro aspecto, a invenção provê uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero olefínico funcionalizado, e onde o interpolímero olefínico funcionalizado é formado de um interpolímero olefínico que possui uma quantidade delta (pico DSC mais alto (medido da linha de referência) menos o pico CRYSTAF mais alto) maior que 48°C, e um calor de fusão maior ou igual a 130 J/g e onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C.

Em outro aspecto, a invenção provê uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero olefínico funcionalizado e onde o interpolímero olefínico funcionalizado é formado de um interpolímero olefínico que possui uma porcentagem molar de pelo menos um comonômero numa fração TREF entre 40°C e 130°C, conforme determinado de acordo com a seguinte fórmula:

$$y \geq \{-0,2013(\text{Temp.Eluição TREF}) + 21,07\}$$
, onde "y" é a porcentagem molar de comonômero(s) na fração TREF entre 40°C e 130°C.

Em outro aspecto, a invenção provê uma composição, compreendendo pelo menos um interpolímero em multibloco funcionalizado, e sendo que o polímero em multibloco funcionalizado é preparado de um interpolímero em multibloco que compreende, na forma polimerizada, etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis, e sendo que dito interpolímero em multibloco compreende dois ou mais segmentos, ou blocos, diferindo quanto ao teor de comonômero, cristalinidade, densidade, ponto de fusão ou temperatura de transição vítrea, e sendo que o interpolímero em multibloco é funcionalizado com pelo menos um composto, selecionado do grupo consistindo de compostos insaturados contendo pelo menos um heteroátomo. Em outro aspecto ainda, a invenção provê um processo para

preparar um interpolímero em multibloco funcionalizado da invenção, dito processo compreendendo reagir o interpolímero em multibloco com o pelo menos um composto, e pelo menos um iniciador, e sendo que o pelo menos um iniciador gera radicais de 0,01 milimole a 10 milimoles por 100 gramas de interpolímero em multibloco, e sendo que pelo menos um composto está presente numa quantidade de 0,05 a 10 partes por cem gramas do interpolímero em multibloco.

10 Em outro aspecto, a invenção provê uma composição compreendendo pelo menos um interpolímero olefínico funcionalizado, e sendo que o interpolímero olefínico funcionalizado é formado de um interpolímero olefínico compreendendo etileno e um ou mais comonômeros
15 copolimerizáveis na forma polimerizada, e sendo que dito interpolímero olefínico compreende blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades de monômero polimerizado, ditos blocos ou segmentos diferindo quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em
20 bloco), e sendo que o interpolímero olefínico possui uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando incrementos TREF, e sendo que dita fração possui um teor de comonômero molar superior ao de uma fração de interpolímero de etileno aleatório
25 comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, e sendo que dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s) e possui um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (baseado no polímero total) na faixa de 10 por cento do
30 interpolímero em bloco), e sendo que o interpolímero olefínico é funcionalizado com pelo menos um composto insaturado contendo pelo menos um heteroátomo.

Em outro aspecto, a invenção provê uma composição, compreendendo pelo menos um interpolímero olefínico
35 funcionalizado, e sendo que o interpolímero olefínico funcionalizado é formado de um interpolímero olefínico compreendendo etileno e um ou mais comonômeros

copolimerizáveis na forma polimerizada, e sendo que o interpolímero olefínico compreende blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades de monômero polimerizado, ditos blocos ou segmentos diferindo quanto
5 às propriedades físicas ou químicas (interpolímero em bloco) e sendo que o interpolímero olefínico possui um pico (mas não apenas uma fração molecular) que elui entre 40°C e 130°C (porém sem coletar e/ou isolar frações individuais), e sendo que dito pico possui um teor médio
10 de comonômero determinado por espectroscopia infravermelha quando expandido utilizando um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM) superior ao de um pico de interpolímero de etileno aleatório comparável à mesma temperatura de eluição e expandido
15 utilizando um cálculo de área de largura máxima/metade do mínimo (FWHM), e sendo que dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s) e possui um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (baseado no polímero total) na
20 faixa de 10 por cento em relação ao interpolímero em bloco e sendo que o interpolímero olefínico é funcionalizado com pelo menos um composto insaturado contendo pelo menos um heteroátomo.

Em outro aspecto, a invenção provê uma composição,
25 compreendendo pelo menos um interpolímero olefínico funcionalizado, e sendo que o interpolímero olefínico funcionalizado é formado de um interpolímero olefínico compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, e sendo que o
30 interpolímero olefínico compreende blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades de monômero polimerizado, ditos blocos ou segmentos diferindo quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco) e sendo que o interpolímero olefínico possui uma
35 fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando incrementos TREF, e sendo que aquelas frações que possuem um teor de comonômero de

cerca de pelo menos 6 moles por cento, possuem um ponto de fusão superior a cerca de 100°C e sendo que aquelas frações contendo um teor de comonômero de cerca de 3 moles por cento a cerca de 6 moles por cento, possuem um
5 ponto de fusão DSC de cerca de 110°C ou mais, e sendo que o interpolímero olefínico é funcionalizado com pelo menos um composto insaturado contendo pelo menos um heteroátomo.

Em outro aspecto, a invenção provê uma composição
10 compreendendo pelo menos um interpolímero olefínico funcionalizado, e sendo que o interpolímero olefínico funcionalizado é formado de um interpolímero olefínico compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, e sendo que o
15 interpolímero olefínico compreende blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades de monômero polimerizado, ditos blocos ou segmentos diferindo quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco) e sendo que o interpolímero olefínico possui uma
20 fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando incrementos TREF, e sendo que toda fração que possui uma temperatura de eluição ATREF maior ou igual a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão), medida por DSC, correspondente
25 à equação: calor de fusão (J/gm) $\leq (3,1718)$ (temperatura de eluição ATREF em Celsius) - 136,58, e onde toda fração que possua uma temperatura de eluição ATREF entre 40°C e inferior a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à
30 equação: calor de fusão (J/gm) $\leq (1,1312)$ (temperatura de eluição ATREF em Celsius) + 22,97 e sendo que o interpolímero olefínico é funcionalizado com pelo menos um composto insaturado contendo pelo menos um heteroátomo.

35 A invenção também provê derivados reticulados dos interpolímeros olefínicos funcionalizados acima citados. A invenção também provê concretizações adicionais das

composições, interpolímeros funcionalizados e processos acima citados, todos conforme aqui descritos, e combinações de duas ou mais dessas concretizações. A invenção provê ainda artigos, cada qual compreendendo pelo menos um componente que compreende, ou que é formado de uma composição conforme aqui descrita, e provê processos para preparar os mesmos.

Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 mostra a relação ponto de fusão/densidade para os polímeros da invenção (representados por losangos) em comparação com os copolímeros aleatórios tradicionais (representados por círculos) e copolímeros Ziegler-Natta (representados por triângulos).

A Figura 2 mostra gráficos de DSC-CRYSTAF delta como função de Entalpia de Fusão DSC para diversos polímeros. Os losangos representam copolímeros de etileno/octeno aleatórios; os quadrados representam exemplos de polímero de 1-4; os triângulos representam os exemplos de polímero de 5-9; e os círculos representam os Exemplos de polímero de 10-19. Os símbolos "X" representam os Exemplos A*-F* de polímero.

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

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

A Figura 5 é um gráfico do teor de octeno de frações de

copolímero de etileno/1-octeno TREF fracionado versus temperatura de eluição TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (curva 1) e para Comparativo F (curva 2). Os quadrados representam o Exemplo F*; e os triângulos
5 representam o Exemplo 5.

A Figura 6 é um gráfico do log de módulo de armazenamento como função de temperatura para copolímero de etileno/1-octeno comparativo (curva 2) e copolímero de etileno/propileno (curva 3) e para dois copolímeros em
10 bloco de etileno/1-octeno da invenção feitos com diferentes quantidades de agente de translado de cadeia (curvas 1).

A Figura 7 mostra um gráfico de TMA (1mm) versus módulo de flexão para alguns polímeros da invenção
15 (representados pelos losangos) em comparação com alguns polímeros conhecidos. Os triângulos representam diversos polímeros DOW VERSIFY®; os círculos representam diversos copolímeros de etileno/estireno aleatórios; e os quadrados representam os diversos polímeros Dow
20 AFFINITY®.

A Figura 8 é um espectro FTIR de Multi-block R22 enxertado com 0,77% em peso de anidro maleico. A porção em caixa do espectro indica a região carbonila do espectro ($2000-1500\text{ cm}^{-1}$).

25 A Figura 9 representa uma sobreposição das regiões carbonila dos espectros FTIR de cima a baixo de Multi-Block R22 enxertado com 0,77% MAH; Multi-Block R21 enxertado com 0,76% MAH; E0870 enxertado com 0,58% MAH; e E0870 não funcionalizado.

30 A Figura 10 é um espectro FTIR de Multi-Block R22, enxertado com 3,50% em peso de viniltrietoxissilano (VTES). A porção em caixa do espectro indica a região Si-O-C do espectro ($1400-900\text{ cm}^{-1}$).

A Figura 11 é uma sobreposição das regiões de absorção
35 Si-O-C dos espectros FTIR, de cima a baixo, de Multi-Block R22 enxertado com 3,50% VTES; Multi-Block R21 enxertado com 3,53% VTES; E0870 enxertado com 3,59% VTES;

e E0870 não funcionalizado.

A Figura 12 é um gráfico mostrando a comparação de propriedades térmicas de AFFINITY®GA1950, Multi-Block 500, si-AFFINITY®GA1950, e si-Multi-Block 500.

5 A Figura 13 é um gráfico mostrando a comparação de propriedades mecânicas de AFFINITY®GA1950, Multi-Block 500, si-AFFINITY®GA1950, e si-Multi-Block 500.

A Figura 14 é um gráfico mostrando a comparação do módulo de armazenamento G' de AFFINITY®GA1950, Multi-Block 500,
10 si-AFFINITY®GA1950, e si-Multi-Block 500.

A Figura 15 é um gráfico mostrando a comparação de um tan delta de AFFINITY®GA1950, Multi-Block 500, si-AFFINITY®GA1950, e si-Multi-Block 500.

A Figura 16 é um gráfico mostrando a modificação de
15 resistência de fundido de um interpolímero em multibloco funcionalizado com diversas quantidades de peróxido.

A Figura 17 é um gráfico mostrando a modificação de resistência de fundido de um interpolímero em multibloco funcionalizado com diversas quantidades de (bis)sulfonil
20 azida.

A Figura 18 é um gráfico mostrando a reologia de cisalhamento de fundido (viscosidade versus frequência) de um interpolímero em multibloco funcionalizado com diversas quantidades de peróxido.

25 A Figura 19 é um gráfico mostrando a reologia de cisalhamento de fundido (viscosidade versus frequência) de um interpolímero em multibloco funcionalizado com diversas quantidades de (bis) sulfonil azida.

A Figura 20 é um gráfico mostrando a deformação
30 permanente à compressão a 70°C de um interpolímero em multibloco funcionalizado com diversas quantidades de (bis)sulfonil azida e a deformação permanente à compressão a 70°C de um interpolímero em multibloco funcionalizado com diversas quantidades de peróxido.

35 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Definições Gerais

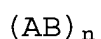
"Polímero" significa um composto polimérico preparado

polimerizando-se monômeros, sejam de tipo igual ou diferente. O termo genérico "polímero" abrange os termos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero", bem como "interpolímero".

- 5 "Interpolímero" significa um polímero preparado através da polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (que é geralmente empregado para se referir a um polímero preparado de dois monômeros
- 10 diferentes) bem como o termo "terpolímero" (que é geralmente empregado para se referir a um polímero preparado de três tipos diferentes de monômeros). Também abrange polímeros feitos através da polimerização de quatro ou mais tipos de monômeros.
- 15 O termo "interpolímero de etileno/ α -olefina" geralmente refere-se a polímeros compreendendo etileno e uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Preferivelmente, etileno compreende a maior parte da fração molar do polímero total, ou seja, o etileno
- 20 compreende pelo menos cerca de 50 moles por cento do polímero total. Mais preferivelmente, etileno compreende pelo menos cerca de 60 moles por cento, pelo menos cerca de 70 moles por cento, ou pelo menos cerca de 80 moles por cento, com o restante substancial do polímero total
- 25 compreendendo pelo menos um outro comonômero que é preferivelmente uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a composição preferida compreende um teor de etileno superior a cerca de 80 moles por cento do polímero total
- 30 e um teor de octeno de cerca de 10 a cerca de 15, preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 20 moles por cento do polímero total. Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina não incluem aqueles produzidos com baixos rendimentos ou numa quantidade
- 35 menor ou como sub-produto de um processo químico. Embora os interpolímeros de etileno/ α -olefina possam ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de

etileno/ α -olefina produzidos dessa forma são substancialmente puros e freqüentemente compreendem um componente principal do produto de reação de um processo de polimerização.

5 Os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem etileno e um ou mais comonômeros de α -olefina copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às
10 propriedades químicas ou físicas. Ou seja, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são interpolímeros em bloco, preferivelmente interpolímeros ou copolímeros em multibloco. Os termos "interpolímero" e "copolímero" são usados na presente invenção reciprocamente. Em algumas
15 concretizações, o copolímero em multibloco pode ser representado pela seguinte fórmula:



onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tal como
20 2,3,4,5,10,15,20,30,40,50,60,70,80,90,100 ou maior. "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente, As e Bs são ligados de forma substancialmente linear, ao contrário de uma forma substancialmente ramificada ou substancialmente
25 na forma de estrela. Em outras concretizações, os blocos A e os blocos B são aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em bloco geralmente não possuem uma estrutura como segue:
AAA - AA-BBB - BB

30 Em outras concretizações ainda, os copolímeros em bloco não possuem geralmente um terceiro tipo de bloco, que compreende diferentes comonômero(s). Em outras concretizações ainda, cada bloco A e bloco B possui monômeros ou comonômeros substancialmente aleatoriamente
35 distribuídos dentro do bloco. Em outras palavras, nem o bloco A e nem o bloco B compreende dois ou mais sub-segmentos (ou sub-blocos) de composição distinta, tal

como o segmento terminal, que possui uma composição substancialmente diferente da do restante do bloco.

Os polímero em multibloco compreendem tipicamente diversas quantidades de segmentos "duros" e "moles".

- 5 Segmentos "duros" referem-se a blocos de unidades polimerizadas em que o etileno está presente numa quantidade maior que cerca de 95 por cento em peso, e preferivelmente maior que cerca de 98 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em outras palavras, o teor
- 10 de comonômero (teor de monômeros que não etileno) nos segmentos duros é inferior a cerca de 5 por cento em peso, e preferivelmente inferior a cerca de 2 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, os segmentos duros compreendem todo ou
- 15 substancialmente todo o etileno. Segmentos "moles", por outro lado, referem-se a blocos de unidades polimerizadas em que o teor de comonômero (teor de monômeros que não etileno) é maior que cerca de 5 por cento em peso, preferivelmente maior que cerca de 8 por cento em peso,
- 20 maior que cerca de 10 por cento em peso ou maior que cerca de 15 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, o teor de comonômero nos segmentos moles pode ser maior que cerca de 20 por cento em peso, maior que cerca de 25 por cento em peso,
- 25 maior que cerca de 30 por cento em peso, maior que cerca de 35 por cento em peso, maior que cerca de 40 por cento em peso, maior que cerca de 45 por cento em peso, maior que cerca de 50 por cento em peso, ou maior que cerca de 60 por cento em peso.
- 30 Os segmentos moles podem estar freqüentemente presentes num interpolímero em bloco de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco, preferivelmente de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso, de cerca
- 35 de 10 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 15 por cento em peso a cerca de 85 por cento em peso, de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 80

por cento em peso, de cerca de 25 por cento em peso a
cerca de 75 por cento em peso, de cerca de 30 por cento
em peso a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 35
por cento em peso a cerca de 65 por cento em peso, de
5 cerca de 40 por cento em peso a cerca de 60 por cento em
peso, ou de cerca de 45 por cento em peso a cerca de 55
por cento em peso do peso total do interpolímero em
bloco. Ao contrário, os segmentos duros podem estar
presentes em faixas similares. A porcentagem em peso de
10 segmento mole e a porcentagem em peso de segmento duro
pode ser calculada com base nos dados obtidos de DSC ou
NMR. Tais métodos e cálculos são descritos num Pedido de
Patente Americana concomitantemente depositado No.
série____(inserir quando conhecido), Documento de
15 Procurador No. 385063-999558, intitulada "Ethylene/ α -
Olefin Block Interpolymers", depositada 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
foi aqui incorporada por referência em sua totalidade.

20 O termo "cristalino", quando empregado, refere-se a um
polímero que possui uma transição de primeira ordem ou
ponto de fusão cristalina (T_m) conforme determinado por
calorimetria diferencial exploratória (DSC) ou técnica
equivalente. O termo pode ser usado reciprocamente com o
25 termo "cristalino". O termo "amorfo" refere-se a um
polímero sem um ponto de fusão cristalina, conforme
determinado por calorimetria diferencial exploratória
(DSC) ou técnica equivalente.

O termo "copolímero em multibloco" ou "copolímero
30 segmentado" refere-se a um polímero compreendendo duas ou
mais regiões ou segmentos quimicamente distintos
(designados "blocos") preferivelmente unidos de forma
linear, ou seja, um polímero compreendendo unidades
quimicamente diferenciadas que são unidas extremidade-a-
35 extremidade com respeito à funcionalidade etilênica
funcionalizada, em vez de em forma pendente ou enxertada.
Numa concretização preferida, os blocos diferem na

quantidade ou tipo de comonômero neles incorporado, na densidade, na quantidade de cristalinidade, no tamanho do cristalito atribuível a um polímero de tal composição, no tipo ou grau de taticidade (isotática ou sindiotática),
5 regio-regularidade ou regio-irregularidade, na quantidade de ramificação, incluindo a ramificação de cadeia longa ou hiper-ramificação, na homogeneidade ou em qualquer propriedade física ou química. Os copolímeros em multibloco são caracterizados por distribuições típicas
10 tanto do índice de polidispersidade (PDI ou M_w/M_n), distribuição de extensão de bloco, como da distribuição de número de blocos devido ao processo típico de fabricação dos copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos num processo contínuo, os polímeros
15 desejavelmente possuem PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente de 1,8 a 2,5, mais preferivelmente de 1,8 a 2,2 e o mais preferivelmente de 1,8 a 2,1. Quando produzidos num processo de batelada ou semi-batelada, os polímeros possuem PDI de 1,0 a 2,9, preferivelmente de 1,3 a 2,5,
20 mais preferivelmente de 1,4 a 2,0 e o mais preferivelmente de 1,4 a 1,8.

"Quantidade de modificação por impacto de interpolímero de etileno/ α -olefina em multibloco" é uma quantidade de interpolímero de etileno/ α -olefina em multibloco
25 adicionada a uma dada composição polimérica, de forma tal que a resistência ao impacto Izod com entalhe da composição à temperatura ambiente ou abaixo é mantida ou aumentada em comparação com dita resistência ao impacto Izod com entalhe da composição à mesma temperatura sem o
30 interpolímero de etileno/ α -olefina adicionado.

Na descrição a seguir, todos os números descritos na presente invenção são valores aproximados, independentemente se a palavra "cerca de" ou "aproximado" for utilizada em relação aos mesmos. Eles podem variar em
35 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou às vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que uma faixa numérica com um limite inferior, R^L e um limite superior, R^U , for descrita,

qualquer número enquadrado na faixa é especificamente descrito. Em especial, os números seguintes dentro da faixa são especificamente descritos: $R=R^L+k*(R^U-R^L)$, onde k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, ou seja, k é 1 por cento, 2 por cento, 3 por cento, 4 por cento, 5 por cento...50 por cento, 51 por cento, 52 por cento..., 95 por cento, 96 por cento, 97 por cento, 98 por cento, 99 por cento, ou 100 por cento. Além disso, qualquer faixa numérica definida por dois números R, conforme definida acima, é também especificamente descrita.

Interpolímeros de Etileno/ α -Olefina

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

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

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

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

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

Tal relação ponto de fusão/densidade é ilustrada na Figura 1. Ao contrário dos copolímeros aleatórios tradicionais de etileno/ α -olefina cujos pontos de fusão

diminuem com densidades decrescentes, os interpolímeros da invenção (representados por losangos) exibem pontos de fusão substancialmente independentes da densidade, especialmente quando a densidade está entre cerca de 0,87 g/cc a cerca de 0,95 g/cc. Por exemplo, o ponto de fusão de tais polímeros estão na faixa de cerca de 110°C a cerca de 130°C, quando a densidade varia de 0,875g/cc a cerca de 0,945 g/cc. Em algumas concretizações, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 115°C a cerca de 125°C, quando a densidade varia de 0,875 g/cc a cerca de 0,945 g/cc.

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

$$\begin{aligned} \Delta T &> -0,1299 (\Delta H) + 62,81, \text{ e preferivelmente} \\ \Delta T &\geq 0,1299 (\Delta H) + 64,38, \text{ e mais preferivelmente,} \\ \Delta T &\geq 0,1299 (\Delta H) + 65,95, \end{aligned}$$

para ΔH até 130 J/g. Além disso, ΔT é igual a ou maior que 48°C para ΔH maior que 130 J/g. O pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo (ou seja, o pico deve representar pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo) e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C, e ΔH é o valor numérico do calor de fusão em J/g. Mais preferivelmente, o pico CRYSTAF mais alto contém pelo menos 10 por cento do polímero cumulativo. A Figura 2 mostra os dados plotados para os polímeros da invenção bem como os exemplos comparativos. As áreas de pico integrado e as temperaturas de pico são calculadas através do programa de desenho computadorizado fornecido pelo fabricante do instrumento. A linha diagonal mostrada

para os polímeros comparativos de etileno octeno aleatórios corresponde à equação $\Delta T = -0,1299 (\Delta H) + 62,81$.

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

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

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

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

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

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

A Figura 3 mostra o efeito da densidade sobre a recuperação elástica para películas não orientadas feitas com certos interpolímeros inventivos e copolímeros

aleatórios tradicionais. Para a mesma densidade, os interpolímeros inventivos possuem recuperações elásticas substancialmente mais altas.

Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem uma resistência à tração acima de 10 MPa, preferivelmente uma resistência à tração ≥ 11 MPa, mais preferivelmente uma resistência à tração ≥ 13 MPa e/ou um alongamento na ruptura de pelo menos 600 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 700 por cento, altamente preferivelmente de pelo menos 800 por cento, e o mais altamente preferivelmente de pelo menos 900 por cento a uma taxa de separação de cruzeta de 11 cm/minuto. Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem (1) um relação de módulo de armazenamento, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$, de 1 a 50, preferivelmente de 1 a 20, mais preferivelmente de 1 a 10; e/ou (2) a uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento, especialmente inferior a 60 por cento, inferior a 50 por cento, ou inferior a 40 por cento, até uma deformação permanente à compressão de 0 por cento. Em outras concretizações ainda, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, inferior a 70 por cento, inferior a 60 por cento, ou inferior a 50 por cento. Preferivelmente, a deformação permanente à compressão a 70°C dos interpolímeros é inferior a 40 por cento, inferior a 30 por cento, inferior a 20 por cento, e pode chegar até cerca de 0 por cento.

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

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

Em algumas concretizações, os copolímeros em multibloco possuem um PDI que se ajusta a uma distribuição Schultz-Flory em vez de uma distribuição Poisson. Os copolímeros são ainda caracterizados por ter tanto uma distribuição polidispersa de bloco como uma distribuição polidispersa de tamanhos de bloco e possuindo uma distribuição mais provável de extensões de bloco. Copolímeros em multibloco preferidos são os que contém 4 ou mais blocos ou segmentos, incluindo os blocos terminais. Mais preferivelmente, os copolímeros incluem pelo menos 5, 10 ou 20 blocos ou segmentos incluindo os blocos terminais. O teor de comonômero pode ser medido utilizando-se qualquer técnica apropriada, com técnicas baseadas em espectroscopia por ressonância magnética nuclear ("NMR") sendo preferidas. Além disso, para polímeros ou misturas de polímeros que possuem curvas TREF relativamente amplas, o polímero desejavelmente é primeiramente fracionado utilizando-se TREF em frações, cada qual tendo uma faixa de temperatura eluída de 10°C ou menos. Ou seja, cada fração eluída possui uma janela de temperatura de coleta de 10°C ou menos. Ao utilizar essa técnica, ditos interpolímeros em bloco possuem pelo menos uma tal fração tendo um teor de comonômero molar mais alto do que a fração correspondente do interpolímero comparável.

Em outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos múltiplos (ou seja, pelo menos dois blocos), ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizado que diferem quanto às propriedades

químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo um pico (porém não apenas uma fração molecular) que elui entre 40°C e 130°C (porém sem coleta e/ou isolamento de frações individuais), caracterizado pelo fato de dito pico possuir um teor de comonômero avaliado por espectroscopia infravermelha quando expandido utilizando-se um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), possuir um teor de comonômero molar médio maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o do pico de interpolímero de etileno aleatório comparável à mesma temperatura de eluição e expandido utilizando um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui o mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso do interpolímero em bloco. O cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) é baseado na relação de área de resposta de metila para metileno [CH_3/CH_2] do detector infravermelho ATREF, sendo que o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, sendo então determinada a área FWHM. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo-se a altura de pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF. Uma curva de calibração para o teor de comonômero é feita utilizando-se copolímeros de etileno/ α -olefina

aleatórios, plotando-se o teor de comonômero de NMR versus relação de área FWHM do pico TREF. Para esse método infravermelho, a curva de calibração é gerada para o mesmo tipo de comonômero de interesse. O teor de comonômero de pico TREF do polímero inventivo pode ser determinado fazendo-se referência a essa curva de calibração utilizando sua relação de área FWHM de metila:metileno $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ do pico TREF.

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

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

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

característico do interpolímero da invenção e acredita-se que se deve à presença de blocos diferenciados nas cadeias poliméricas, de natureza tanto cristalina como amorfa.

- 5 A Figura 5 mostra graficamente a curva TREF e os teores de comonômero de frações de polímero para o Exemplo 5 e o Comparativo F a ser discutido abaixo. O pico eluindo de 40 para 130°C, preferivelmente de 60°C a 95°C para ambos os polímeros é fracionado em três partes, cada parte
- 10 eluindo numa faixa de temperatura inferior a 10°C. Os dados reais para o Exemplo 5 são representados por triângulos. O habilitado na técnica pode apreciar que uma curva de calibração apropriada pode ser construída para interpolímeros contendo comonômeros diferentes e uma
- 15 linha usada como comparação ajustada aos valores TREF obtidos de interpolímeros comparativos dos mesmos monômeros, preferivelmente copolímeros aleatórios preparados utilizando metaloceno ou outra composição catalisadora homogênea. Os interpolímeros da invenção são
- 20 caracterizados por um teor de comonômero molar maior que o valor determinado a partir da curva de calibração à mesma temperatura de eluição TREF, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior.
- 25 Além dos aspectos e propriedades acima citados, os polímeros da invenção podem ser caracterizados por uma ou mais características adicionais. Num aspecto, o polímero da invenção é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais
- 30 comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em
- 35 multibloco, dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada utilizando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato

de dita fração ter um teor de comonômero molar mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento mais alto, mais preferivelmente pelo menos 10, 15, 20 ou 25 por cento mais alto, do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s), preferivelmente é o(s) mesmo(s) comonômero(s), e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso da do interpolímero em bloco.

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

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

mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,2013)T+21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

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

$$25 \quad T_m \geq (-5,5926)(\text{mol por cento de comonômero na fração}) + 135,90$$

Em outro aspecto ainda, o polímero inventivo é um interpolímero olefínico preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na
 30 forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmnte um copolímero em multibloco, dito
 35 interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando-se incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de que toda

fração que tenha uma temperatura de eluição ATREF maior ou igual a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

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

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

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

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

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

O "modo de composição" do detector é equipado com um sensor de medição (CH₂) e sensor de composição (CH₃) que são filtros de infravermelho de banda estreita fixa na região de 2800-3000 cm⁻¹. O sensor de medição detecta os
25 carbonos de metileno (CH₂) no polímero (que diretamente refere-se à concentração de polímero em solução) enquanto o sensor de composição detecta os grupos metila (CH₃) do polímero. A relação matemática do sinal de composição (CH₃) dividido pelo sinal de medição (CH₂) é sensível ao
30 teor de comonômero do polímero medido em solução e sua resposta é calibrada com padrões de copolímero de etileno alfa-olefina conhecidos.

O detector quando utilizado com instrumento ATREF provê tanto um resposta ao sinal de concentração (CH₂) como de
35 composição (CH₃) do polímero eluído durante o processo ATREF. Uma calibração específica de polímero pode ser criada medindo-se a relação de área do CH₃ para CH₂ para

os polímeros com teor de comonômero conhecido (preferivelmente medido através de NMR). O teor de comonômero de um pico ATREF de um polímero pode ser avaliado aplicando-se a calibração de referência da
5 relação das áreas para a resposta individual de CH_3 e CH_2 (ou seja, a relação de área CH_3/CH_2 versus o teor de comonômero).

A área dos picos pode ser calculada utilizando-se um cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) após
10 aplicar as linhas de referência apropriadas para integrar as respostas individuais ao sinal do cromatograma TREF. O cálculo de largura máxima/metade do máximo baseia-se na relação da área de resposta de metila para metileno [CH_3/CH_2] do detector infravermelho ATREF, onde o pico
15 mais alto é identificado a partir da linha de base, e então a área FWHM é determinada. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF,
20 dividindo a altura do pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF.

A aplicação de espectroscopia infravermelha para medir o teor de comonômero em polímeros nesse método ATREF-
25 infravermelho é, em princípio, similar à dos sistemas GPC/FTIR, conforme descrito nas seguintes referências: Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of
30 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
35 chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", Polymer (2002), 43, 59-170, ambos aqui incorporados por referência em sua totalidade.

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

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

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

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

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

15 onde T_x é a temperatura de eluição TREF para a fração i th (preferivelmente expressa em Kelvin), P_x é a fração molar de etileno para a fração i th, que pode ser medida através de NMR ou IR conforme descrito acima. P_{AB} é a fração molar de etileno do interpolímero de etileno/ α -olefina
 20 total (antes do fracionamento), que também pode ser medida através de NMR ou IR. T_A e P_A são a temperatura de eluição TREF e a fração molar de etileno para "segmentos duros" puros (que referem-se aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação de primeira ordem,
 25 os valores de T_A e P_A são ajustados àqueles para homopolímero de polietileno de alta densidade, se os valores reais para os "segmentos duros" não estiverem disponíveis. Para os cálculos aqui efetuados, T_A é de 372°K, P_A é 1.

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

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

onde α e β são duas constantes que podem ser

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

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

T_{X0} é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno
 15 de P_X . T_{X0} pode ser calculado de $\ln P_X = \alpha/T_{X0} + \beta$. Ao contrário, P_{X0} é a fração molar de etileno para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma temperatura ATREF de T_X , que pode ser calculada de $\ln P_{X0}$
 20 $= \alpha/T_X + \beta$.

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

de 0,9 a cerca de 1,0.

Outra característica do interpolímero de etileno/ α -olefina da invenção é que o interpolímero de etileno/ α -olefina da invenção compreende pelo menos uma fração de polímero que pode ser obtida através de TREF preparatório, sendo que a fração possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 1,0, e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. Em algumas concretizações, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,6 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,7 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,8 e de até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,9 e de até cerca de 1,0. Em outras concretizações, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 1,0. Em outras concretizações ainda, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 0,5, ou maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,5. Em outras concretizações ainda, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 0,9, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 0,8, maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,7, ou maior que cerca de 0,5 e de até cerca de 0,6.

Para copolímeros de etileno e α -olefina, os polímeros inventivos preferivelmente possuem (1) um PDI de pelo menos 1,3, mais preferivelmente de pelo menos 1,5, pelo menos 1,7, ou pelo menos 2,0, e o mais preferivelmente de pelo menos 2,6, até um valor máximo de 5,0, mais preferivelmente até um valor máximo de 3,5, e especialmente até um máximo de 2,7; (2) um calor de fusão de 80 J/g ou menos; (3) um teor de etileno de pelo menos 50 por cento em peso; (4) uma temperatura de transição

vítrea, T_g , inferior a -25°C , mais preferivelmente inferior a -30°C , e/ou (5) uma e apenas uma T_m .

Além disso, os polímeros da invenção podem ter, isoladamente ou em combinação com quaisquer outras
5 propriedades aqui descritas, um módulo de armazenamento, G' , de forma tal que o $\log(G')$ é maior ou igual a 400 kPa, preferivelmente maior ou igual a 1,0 MPa, a uma temperatura de 100°C . Além disso, os polímeros da invenção possuem um módulo de armazenamento relativamente
10 plano como função de temperatura na faixa de 0 a 100°C (ilustrado na Figura 6) que é característico de copolímeros em bloco, e anteriormente conhecidos para um copolímero olefínico, especialmente um copolímero de etileno e uma ou mais α -olefinas C_3 -8 alifáticas. (Pelo
15 termo "relativamente plano" neste contexto entende-se que o $\log G'$ (em Pascals) é reduzido para menos de uma ordem de magnitude entre 50 e 100°C , preferivelmente entre 0 e 100°C).

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

35 Adicionalmente, os interpolímeros de etileno/ α -olefina podem ter um índice de fusão, I_2 , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferivelmente de 0,01 a 1000g/10 minutos, mais

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

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

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

a mistura ou produto de reação resultante da combinação

de:

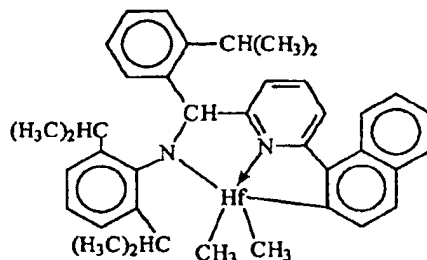
(A) um primeiro catalisador de polimerização de olefina tendo um alto índice de incorporação de comonômero,

(B) um segundo catalisador de polimerização de olefina tendo um índice de incorporação de comonômero inferior a 90 por cento, preferivelmente inferior a 50 por cento, o mais preferivelmente inferior a 5 por cento do índice de incorporação de comonômero de catalisador (A), e

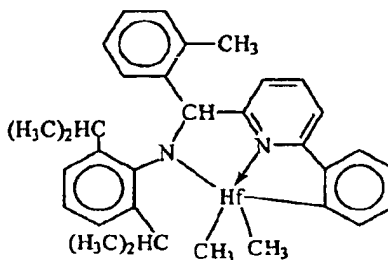
(c) um agente de translado de cadeia.

Catalisadores representativos e agente de translado de cadeia são os seguintes:

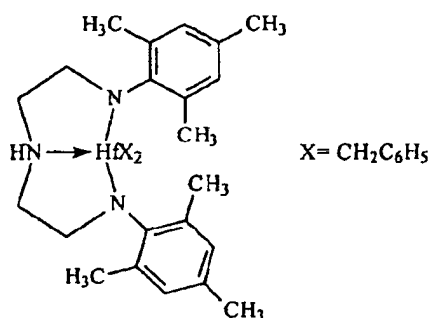
Catalisador (A1) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



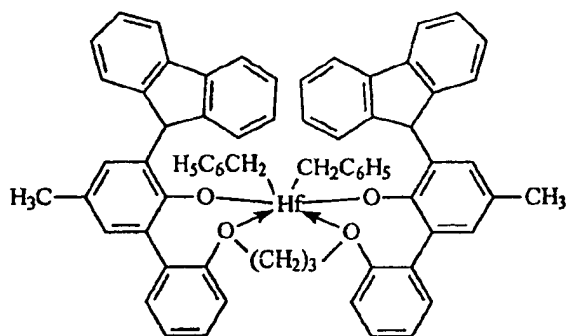
Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-metilfenil) (1,2-fenileno(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



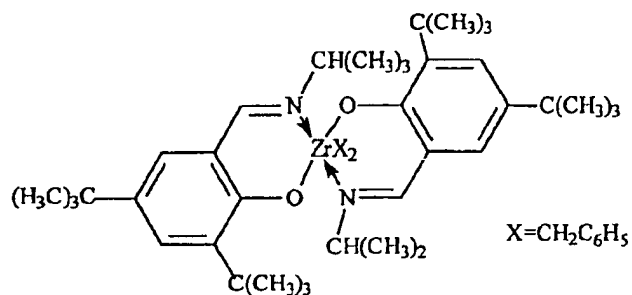
Catalisador (A3) é dibenzil bis[N,N'-((2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilenodiamino)]háfnio.



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

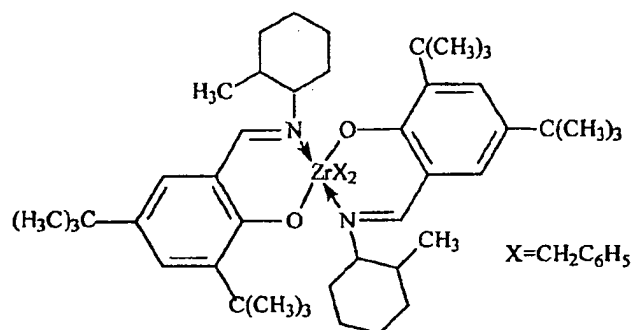


5 Catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno) (1-(N-(1-metiletil)imino)metil) (2-oxoil) zircônio

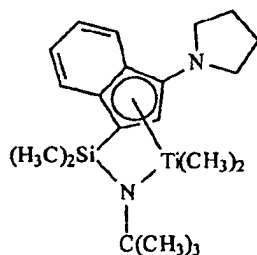


Catalisador (B2) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno) (1-(N-(2-metilciclohexil)-imino)metil) (2-oxoil) zircônio

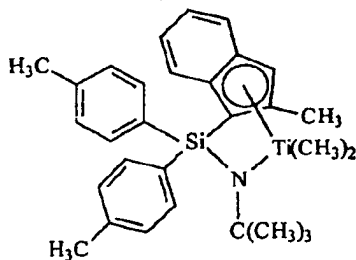
10



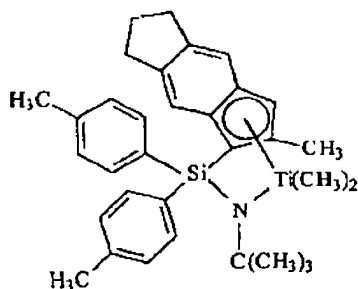
Catalisador (C1) é dimetil (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a, η -inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos
5 de USP 6.268.444;



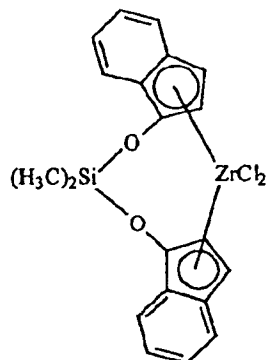
Catalisador (C2) é dimetil (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a, η -inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286;



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



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



Agentes de Translado

- 5 Os agentes de translado empregados incluem dietilzinco, di(i-butil)zinco, di(n-hexil)zinco, trietilalumínio, trioctilalumínio, trietilgálio, i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilalumínio di(piridino-2-metóxido), bis(n-octadecil)i-butilalumínio, bis(di(n-pentil)amida de o-butilalumínio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido de n-octilalumínio, di(etil(1-naftil)amida) de n-octilalumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilalumínio, bis(2,3,6,7-15 dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de n-octilalumínio, bis(dimetil(t-butil)silóxido de n-octilalumínio, (2,6-difenilfenóxido) de etilzinco, e (t-butóxido) de etilzinco.

Preferivelmente, o processo anteriormente citado assume a forma de um processo em solução contínua para formar 20 copolímeros em bloco, especialmente copolímeros em multibloco, preferivelmente copolímeros em multibloco lineares de dois ou mais monômeros, mais especialmente etileno e uma olefina C₃₋₂₀ ou cicloolefina, e o mais 25 especialmente etileno e uma α -olefina C₄₋₂₀, usando catalisadores múltiplos que são incapazes de interconversão. Ou seja, os catalisadores são quimicamente distintos. Sob condições de polimerização em solução contínua, o processo é idealmente apropriado para

polimerização de misturas de monômeros em altas conversões de monômero. Sob essas condições de polimerização, o traslado do agente de traslado de cadeia para o catalisador torna-se vantajoso em
5 comparação com o crescimento de cadeia, e os copolímeros em multibloco, especialmente os copolímeros em multibloco lineares, são formados com alta eficiência.

Os interpolímeros da invenção podem ser diferenciados dos copolímeros aleatórios convencionais, de misturas
10 físicas de polímeros, e de copolímeros em bloco preparados através de adição seqüencial de monômero, catalisadores fluxionários, técnicas de polimerização viva aniônica ou catiônica. Em especial, se comparado com um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e teor de
15 monômero com cristalinidade ou módulo equivalente, os interpolímeros da invenção possuem resistência térmica melhor (mais alta) quando medida através de ponto de fusão, temperatura de penetração TMA mais alta, resistência à tração a alta temperatura mais alta, e/ou
20 módulo de armazenamento de torsão a alta temperatura mais alto, conforme determinado por análise mecânica dinâmica. Se comparado com um copolímero aleatório contendo os mesmos monômeros e teor de monômero, os interpolímeros da invenção possuem deformação permanente à compressão mais
25 baixa, particularmente a temperaturas elevadas, relaxamento de tensão mais baixo, resistência de arrasto mais alta, resistência à ruptura mais alta, resistência à blocagem mais alta, instalação mais rápida devido à temperatura de cristalização (solidificação) mais alta,
30 recuperação mais alta (especialmente a temperaturas elevadas), melhor resistência à abrasão, maior força de retração, e melhor aceitação de óleo e carga.

Os interpolímeros da invenção também exibem uma relação inédita de cristalização e distribuição de ramificação.
35 Ou seja, os interpolímeros da invenção possuem uma diferença relativamente grande entre a temperatura de pico mais alta medida utilizando CRYSTAF e DSC como

função de calor de fusão, especialmente se comparados com os copolímeros aleatórios contendo os mesmos monômeros e nível de monômero ou misturas físicas de polímeros, tal como uma mistura de um polímero de alta densidade e de um copolímero de densidade mais baixa, a uma densidade total equivalente. Acredita-se que essa característica inédita dos interpolímeros da invenção deve-se à distribuição inédita do comonômero em blocos na cadeia polimérica principal. Em especial, os interpolímeros da invenção podem compreender blocos alternados de teor de comonômero diferente (incluindo blocos de homopolímero). Os interpolímeros da invenção também compreendem uma distribuição em número e/ou tamanho de bloco de blocos de polímero de densidade e teor de comonômero diferentes, que é um tipo de distribuição Schultz-Flory. Além disso, os interpolímeros da invenção também possuem um perfil inédito de ponto de fusão de pico e de temperatura de cristalização que é substancialmente independente da densidade de polímero, módulo e morfologia. Numa concretização preferida, a ordem microcristalina dos polímeros demonstra esferulitos característicos e lâminas que são distinguíveis de copolímeros aleatório ou em bloco, mesmo em valores PDI que são inferiores a 1,7, ou mesmo inferiores a 1,5, até mesmo inferior a 1,3.

Além disso, os interpolímeros da invenção podem ser preparados utilizando técnicas para influenciar o grau ou nível de formação de blocos. Ou seja, a quantidade de comonômero e a extensão de cada bloco ou segmento de polímero pode ser alterada controlando-se a relação e o tipo de catalisadores e do agente de translado, bem como a temperatura de polimerização, e outras variáveis de polimerização. Um benefício surpreendente deste fenômeno é a descoberta de que, à medida que o grau de formação de blocos é aumentada, as propriedades ópticas, resistência à ruptura e as propriedades de recuperação a alta temperatura são melhoradas. Em especial, a opacidade diminui, ao passo que as propriedades de transparência,

resistência à ruptura e de recuperação a alta temperatura aumentam à medida que aumenta o número médio de blocos no polímero. Selecionando-se os agentes de translado e as combinações de catalisador com capacidade de
5 transferência de cadeia desejada (altas taxas de translado com baixos níveis de terminação de cadeia) outras formas de terminação de polímero são eficientemente suprimidas. Conseqüentemente, observa-se pouca ou nenhuma eliminação de β -hidreto na polimerização
10 de misturas de comonômero de etileno/ α -olefina de acordo com concretizações da invenção e os blocos cristalinos resultantes são altamente ou substancialmente completamente lineares, possuindo pouca ou nenhuma ramificação de cadeia longa.

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

cristalino. Conseqüentemente, ambas as extremidades do copolímero em multibloco resultante são preferivelmente altamente cristalinas.

Os interpolímeros de etileno/ α -olefina utilizados nas concretizações da invenção são preferivelmente interpolímeros de etileno com pelo menos uma α -olefina C_3 - C_{20} . Copolímeros de etileno e uma α -olefina C_3 - C_{20} são especialmente preferidos. Os interpolímeros podem ainda compreender diolefina C_4 - C_{18} e/ou alquenilbenzeno.

10 Comonômeros insaturados apropriados úteis para polimerização com etileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não-conjugados, polienos, alquenilbenzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas C_3 - C_{20} tais como

15 propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e similares. 1-buteno e 1-octeno são especialmente preferidos. Outros monômeros incluem estireno, ou estirenos substituídos com alquila,

20 vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (ex: ciclopenteno, ciclohexeno, e cicloocteno).

Embora os interpolímeros de etileno/ α -olefina sejam polímeros preferidos, outros polímeros de etileno/ α -olefina podem também ser usados. Olefinas são usadas na presente invenção referem-se a uma família de compostos baseados em hidrocarboneto insaturado com pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. Dependendo da seleção de catalisadores, qualquer olefina pode ser usada em

30 concretizações da invenção. Preferivelmente, olefinas apropriadas são os compostos alifáticos e aromáticos C_3 - C_{20} contendo insaturação vinílica, bem como os compostos cíclicos, tal como o ciclobuteno, ciclopenteno, dicitclopentadieno e norborneno, inclusive, porém não

35 limitado a, norborneno substituído na posição 5 e 6 com grupos hidrocarbila ou ciclohidrocarbila C_1 - C_{20} . São também incluídas as misturas de tais olefinas, bem como

as misturas de tais olefinas com compostos de diolefina C_4 - C_{40} .

Exemplos de monômeros olefínicos incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etilideno, norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, diciclopentadieno, cicloocteno, dienos C_4 - C_{20} , inclusive, porém não limitado a 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras α -olefinas C_4 - C_{20} e similares. Em certas concretizações, a α -olefina é propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma combinação dos mesmos. Embora qualquer hidrocarboneto contendo um grupo vinila possa ser potencialmente utilizado nas concretizações da invenção, questões práticas tais como disponibilidade de monômero, custo e a capacidade de convenientemente remover monômero não reagido do polímero resultante podem tornar-se mais problemáticas, à medida que o peso molecular do monômero tornar-se alto demais.

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

Monômeros de dieno não-conjugados apropriados podem ser um dieno de hidrocarboneto de cadeia linear, de cadeia ramificada ou cíclico tendo de 6 a 15 átomos de carbono.

Exemplos de dienos não-conjugados apropriados incluem, porém não se restringem a dienos acíclicos de cadeia linear, tais como o 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadeia ramificada, tais como o 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isômeros mistos de dihidromiriceno e dihidroocineno, dienos alicíclicos de anel simples, tais como o 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno e 1,5-ciclododecadieno e dienos de anel múltiplo, alicíclicos fundidos e de anel ligado em ponte, tais como o tetrahydroindeno, tetrahydroindeno de metila, diciclopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquenila, alquilideno, cicloalquenila e cicloalquilideno norbornenos, tais como o 5-metileno-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos dienos tipicamente utilizados para preparar EPDMs, os dienos particularmente preferidos são 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB) e diciclopentadieno (DCPD). Os dienos especialmente preferidos são o 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD).

Uma classe de polímeros desejáveis que pode ser preparada de acordo com as concretizações da invenção são os interpolímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina C_3 - C_{20} , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno. α -olefinas preferidas para uso nesta concretização da presente invenção são designadas pela fórmula $CH_2=CHR^*$, onde R^* é um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de α -olefinas apropriadas incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente preferida é o propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente designados no estado

da técnica como polímeros EP ou EPDM. Dienos adequados para uso na preparação de tais polímeros, especialmente dos polímeros do tipo EPDM em multibloco, incluem dienos conjugados ou não-conjugados, de cadeia linear ou ramificada, cíclicos ou policíclicos compreendendo de 4 a 20 carbonos. Dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, diciclopentadieno, ciclohexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno especialmente preferido é o 5-etilideno-2-norborneno.

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

Em algumas concretizações, os interpolímeros da invenção feitos com dois catalisadores que incorporam quantidades de comonômero diferentes possuem uma relação de peso de blocos formados de 95:5 a 5:95. Os polímeros elastoméricos possuem desejavelmente um teor de etileno de 20 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de α -olefina de 10 a 80 por cento, com base no peso total do polímero. Ainda preferivelmente, os polímeros elastoméricos em multibloco possuem um teor de etileno de 60 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de α -olefina de 10 a 40 por cento, com base no peso total do polímero. Polímeros

preferidos são polímeros de alto peso molecular, com um peso molecular médio ponderal (Mw) de 10.000 a cerca de 2.500.000, preferivelmente de 20.000 a 500.000, mais preferivelmente de 20.000 a 350.000 e uma polidispersidade inferior a 3,5, mais preferivelmente inferior a 3,0, e uma viscosidade Mooney (ML (1+4)125°C) de 1 a 250. Mais preferivelmente, tais polímeros possuem um teor de etileno de 65 a 75 por cento, um teor de dieno de 0 a 6 por cento, e um teor de α -olefina de 20 a 35 por cento.

Os interpolímeros de etileno/ α -olefina podem ser funcionalizados incorporando-se pelo menos um grupo funcional em sua estrutura polimérica. Grupos funcionais representativos podem incluir, por exemplo, ácidos carboxílicos mono e di-funcionais etilenicamente insaturados, anidridos de ácido carboxílico mono e di-funcionais etilenicamente insaturados, sais dos mesmos e ésteres dos mesmos. Tais grupos funcionais podem ser enxertados a um interpolímero de etileno/ α -olefina, ou pode ser copolimerizado com etileno e um comonômero adicional opcional para formar um interpolímero de etileno, o comonômero funcional e opcionalmente outro(s) comonômero(s). Meios para enxertar grupos funcionais no polietileno são descritos, por exemplo, nas patentes americanas Nos. 4.762.890, 4.927.888 e 4.950.541, cujas descrições foram aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Um grupo funcional particularmente útil é o anidrido málico.

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

por cento em peso, preferivelmente inferior a cerca de 30 por cento em peso, e mais preferivelmente inferior a cerca de 25 por cento em peso.

Métodos de Teste

- 5 Nos exemplos a seguir, são empregadas as técnicas analíticas seguintes:

Método GPG para as Amostras 1-4 e A-C

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

Um sistema Symyx Rapid GPC é usado para determinar os
20 dados de peso molecular para cada amostra. Uma bomba Gilson 350 ajustada a uma taxa de escoamento de 2,0 ml/min é usada para bombear 1,2-diclorobenzeno purgado com hélio estabilizado com 300 ppm de Ionol como fase móvel através de três colunas Plgel de 10 micrômetros
25 (μm) Mista B 300mm x 7,5 mm colocadas em série e aquecidas até 160°C. Um detector Polymer Labs ELS 1000 é utilizado com o Evaporador ajustado em 250°C, o Nebulizado é ajustado em 165°C e a taxa de fluxo de nitrogênio ajustada em 1,8 SLM a uma pressão de 60-80 psi
30 (400-600 kPa)N₂. As amostras de polímero são aquecidas até 160°C e cada amostra injetada num laço de 250 μl utilizando o robô de manueio de líquido e uma agulha aquecida. São utilizadas análise em série das amostras de polímero utilizando dois laços ligados e injeções de
35 sobreposição. Os dados de amostra são coletados e analisados utilizando-se Software Symyx EpochTM. Os picos são manualmente integrados e as informações sobre peso

molecular reportadas não corrigidas contra uma curva de calibração padrão de poliestireno.

Método CRYSTAF Padrão

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

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

Método Padrão de DSC (Excluindo as Amostras 1-4 e A-C)
Os resultados da Calorimetria Diferencial Exploratória são determinados utilizando um equipamento Q1000 DSC modelo TAI equipado com um acessório de resfriamento RCS e um amostrador automático. É utilizado um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 ml/min. A amostra é prensada numa película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e então resfriada a ar até temperatura ambiente (25°C). 3-

10 mg de material é então cortado num disco de 6mm de diâmetro, pesado com precisão, colocado num recipiente de alumínio leve (ca 50 mg) e então fechado. O comportamento térmico da amostra é investigado com o perfil de temperatura seguinte. A amostra é rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotérmica durante 3 minutos para remover qualquer histórico térmico anterior. A amostra é então resfriada até -40°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min e mantida a -40°C durante 3 minutos. A amostra é então aquecida até 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas de resfriamento e de segundo aquecimento são registradas.

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

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

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

A calibração do conjunto de coluna GPC é realizada com 21 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, dispostos em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma década de separação entre os pesos moleculares

individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados a 0,025 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 e 0,05 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com leve agitação durante 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são executadas primeiro e na ordem de peso molecular decrescente mais alto para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno utilizando a seguinte equação (conforme descrita em Williams e Ward, J.Polym.Sci., Polym.Let. 6, 621 (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431 (M_{\text{poliestireno}})$.

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

Deformação Permanente à Compressão

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

Densidade

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

Módulo de Flexão/Secante/Módulo de Armazenamento

As amostras são moldadas por compressão utilizando ASTM D1928. Os módulos de flexão e secante 2% são medidos de

acordo com ASTM D-790. O módulo de armazenamento é medido de acordo com ASTM D-5026-01 ou técnica equivalente.

Propriedades Ópticas

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

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

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

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

Propriedades Mecânicas - Tração, Histerese e Ruptura

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

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

deformação e a 21°C, a tensão de retração a uma deformação de 150% do primeiro ciclo de descarga é registrada. A recuperação percentual para todos os experimentos é calculada a partir do primeiro ciclo de
 5 descarga utilizando a deformação na qual a carga retornou à linha de referência. A recuperação percentual é definida como:

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

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

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

$$20 \quad \% \text{ Relaxamento de Tensão} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

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

Os experimentos de ruptura com entalhe por tração são
 25 conduzidos nas amostras que possuem uma densidade de 0,88 g/cc ou menos utilizando um instrumento INSTRONTM. A geometria consiste de uma seção de aferição de 76mm x 13mm x 0,4mm com um corte por entalhe de 2 mm na amostra na metade de seu comprimento. A amostra é distendida a
 30 508mm min⁻¹ a 21°C até que se quebre. A energia de ruptura é calculada como a área sob a curva de tensão-alongamento até deformação na carga máxima. É reportada uma média de pelo menos 3 amostras.

TMA

35 A Análise Mecânica Térmica (Temperatura de Penetração) é

conduzida em discos moldados por compressão com 30mm de diâmetro x 3,3mm de espessura, formados a 180°C e sob pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados rapidamente a ar. O instrumento utilizado é o

5 TMA 7 da Perkin Elmer. No teste, uma sonda com ponta de 1,5mm de raio (P/N N519-0416) é aplicada à superfície do disco de amostra com força de 1N. A temperatura é elevada em 5°C/ min a partir de 25°C. A distância de penetração da sonda é medida como função de temperatura. O

10 experimento termina quando a sonda tiver penetrado 1mm para dentro da amostra.

DMA

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

15 180°C a uma pressão de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados a água na prensa a 90°C/min. O teste é conduzido utilizando um reômetro de tensão controlada (TA Instruments) equipado com fixações em cantiléver duplo para teste de torsão.

20 Uma placa de 1,5mm é prensada e cortada numa barra de dimensões 32x12mm. A amostra é fixada em ambas as extremidades entre fixações separadas em 10mm (separação de pega ΔL) e submetida a sucessivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). Em cada

25 temperatura, o módulo de torsão G' é medido numa frequência angular de 10 rad/s, a amplitude de deformação sendo mantida entre 0,1 por cento e 4 por cento para garantir que o torque seja suficiente e que a medição permaneça no regime linear.

30 Uma força estática inicial de 10g é mantida (modo de auto-tensão) para evitar afrouxamento na amostra quando a expansão térmica ocorrer. Como consequência, a separação de pega ΔL aumenta com a temperatura, especialmente acima do ponto de fusão ou de amolecimento da amostra de

35 polímero. O teste pára na temperatura máxima ou quando o espaço entre as fixações atinge 65 mm.

Índice de Fusão

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

5 ATREF

A análise de Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura Analítico (ATREF) é conduzida de acordo com o método descrito em USP 4.798.081 e Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D.C.; Peat, I.R.; *Determination of Branching*
10 *Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*, J.Polym.Sci., 20, 441-455 (1982), que são aqui incorporados por referência em sua totalidade. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e deixada cristalizar numa coluna
15 contendo um suporte inerte (esfera de aço inoxidável) reduzindo-se lentamente a temperatura para 20°C a uma taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é equipada com um detector infravermelho. Uma curva de cromatograma ATREF é então gerada eluindo-se a amostra cristalizada de
20 polímero da coluna aumentando-se lentamente a temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120°C a uma taxa de 1,5°C/min.

Análise ^{13}C NMR

As amostras são preparadas adicionando-se aproximadamente
25 3g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenzeno a uma amostra de 0,4 g num tubo NMR 10mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo-se o tubo e seu conteúdo até 150°C. Os dados são coletados utilizando um espectrômetro JEOL ECLIPSE™
30 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity PLUS™ 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância ^{13}C de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos utilizando 4000 transientes por arquivo de dados com um retardo de repetição de pulso de 6 segundos. Para obter sinal-ruído
35 mínimo para análise quantitativa, os arquivos de dados múltiplos são adicionados. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de pontos de

dados de 32K. As amostras são analisadas a 130°C numa sonda de banda larga de 10mm. A incorporação de comonômero é determinada utilizando um método triade Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev.Macromol.Chem.Phys., C29, 201-317 (1989) aqui incorporado por referência em sua totalidade.

Fracionamento de Polímero através de TREF

O fracionamento TREF em larga escala é conduzido dissolvendo-se 15-20g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) agitando-se por 4 horas a 160°C. A solução de polímero é forçada com 15 psig (100 kPa) de nitrogênio numa coluna de aço de 3 polegadas por 4 pés (7,6cm x 12 cm) carregada com uma mistura 60:40 (v:v) de glóbulos de vidro esféricos de qualidade técnica de malha 30-40 (600-425 μ m) (da Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801) e uma esfera de fio cortado em aço inoxidável com 0,028"diâmetro (0,7mm) (da Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY 14120). A coluna foi imersa numa camisa de óleo termicamente controlada, ajustada inicialmente em 160°C. A coluna é primeiramente resfriada balisticamente em até 125°C, e então lentamente resfriada para 20°C a 0,04°C por minuto e mantida durante 1 hora. TCB fresco é introduzido a cerca de 65 ml/min enquanto a temperatura é aumentada em 0,167°C por minuto. Porções de eluente de aproximadamente 2000 ml da coluna TREF preparatória são coletadas num coletor de fração aquecida com 16 estações. O polímero é concentrado em cada fração utilizando um evaporador rotativo até que permaneça cerca de 50 a 100 ml da solução de polímero. As soluções concentradas são deixadas repousar da noite para o dia antes da adição de metanol excedente, filtração e enxágüe (aprox.300-500 ml de metanol incluindo o enxágüe final). A etapa de filtração é realizada numa estação de filtração de 3 posições assistida por vácuo utilizando papel de filtro revestido com 5,0 μ m de politetrafluoroetileno (da Osmonics Inc., Cat.# Z50WP04750). As frações filtradas são secadas da noite

para o dia num forno a vácuo a 60°C e pesadas numa balança analítica antes de teste adicional.

Resistência de Fundido

A Resistência de Fundido (MS) é medida utilizando-se um reômetro capilar ajustado a uma matriz 20:1 com diâmetro de 2,1mm com um ângulo de entrada de aproximadamente 45 graus. Após equilibrar as amostras a 190°C durante 10 minutos, o pistão é operado a uma velocidade de 1 polegada/minuto (2,54 cm/minuto). A temperatura padrão de teste é de 190°C. A amostra é puxada uniaxialmente para um conjunto de espaços de aceleração localizados 100mm abaixo da matriz com uma aceleração de 2,4mm/seg². A força de tração necessária é registrada como função da velocidade de compensação dos cilindros de compressão. A força de tração máxima obtida durante o teste é definida como a resistência de fundido. No caso de fundido de polímero exibindo ressonância de tração, a força de tração antes do início da ressonância de tração foi considerada como resistência de fundido. A resistência de fundido é registrada em centiNewtons ("cN").

Catalisadores

O termo "da noite para o dia" refere-se a um tempo de aproximadamente 16-18 horas, o termo "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de 20-25°C e o termo "alcanos mistos" refere-se a uma mistura comercialmente obtida de hidrocarbonetos alifáticos C₆₋₉ disponível no comércio sob a marca ISOPAR E® da Exxon Mobil Chemical Company. Caso o nome de um composto na presente invenção não esteja de acordo com sua representação estrutural, a representação estrutural terá prioridade. A síntese de todos os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos de triagem foram conduzidas numa atmosfera de nitrogênio seco utilizando técnicas de caixa seca. Todos os solventes utilizados foram de grau HPLC e secados antes do uso.

MMAO refere-se a metilalumoxano modificado, um metilalumoxano modificado com triisobutilalumínio

comercializado pela Akzo Nobel Corporation.

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

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

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

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

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

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

a) Preparação de (1-(20metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina

25 2-metilciclohexilamina (8,44 ml, 64,0 mmol) é dissolvida em metanol (90 ml) e di-t-butilsalicilaldeído (10,00g, 42,67 mmol) é adicionado. A mistura de reação é agitada durante três horas e então resfriada até $-25^{\circ}C$ durante 12 horas. O precipitado sólido amarelo resultante é
30 coletado por filtração e lavado com metanol frio (2 x 15 ml) e então secado sob pressão reduzida. O rendimento é de 11,17 g de um sólido amarelo. ^1H NMR é compatível com o produto desejado como uma mistura de isômeros.

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

Uma solução de bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-

3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63g, 23,2 mmol) em 200 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (5,28g, 11,6 mmol) em 600 ml de tolueno. A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 1
5 hora a 25°C. A solução é diluída com 680 ml de tolueno para dar uma solução com uma concentração de 0,00783M.

Cocatalisador 1. Uma mistura de sais de tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquil C_{14-18})amônio (adiante designado borato de armênio),
10 preparada através de reação de uma trialkilamina de cadeia longa (ARMEENTMM2HT, da Akzo Nobel, Inc.), HCl e $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, substancialmente conforme descrito em USP 5.919.9883, Ex. 2.

Cocatalisador 2 - Sal de bis(tris(pentafluorofenil)-
15 alumano)-2-undecilimidazolida de C_{14-18} alquildimetilamônio misto, preparado de acordo com USP 6.395.671, Ex. 16.

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

Exemplos 1-4, Comparativo A-C

Condições Gerais de Polimerização Paralela de Alta

Produtividade

As polimerizações são conduzidas utilizando um reator de polimerização paralela de alta produtividade (PPR) da Symyx Technologies, Inc. e operado substancialmente de acordo com USP's 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658 e 6.316.663. As copolimerizações de etileno são conduzidas a 130°C e 200 psi (1,4 MPa) com etileno sob demanda utilizando 1,2 equivalentes de cocatalisador 1 com base no catalisador total utilizado (1,1 equivalentes quando MMAO está presente). Uma série de polimerizações são conduzidas num reator de pressão paralelo (PPR) contendo 48 células individuais de reator numa série de 6x8 que são equipados com um tubo de vidro pré-pesado. O volume de trabalho em cada célula de reator é de 6000 µl. Cada célula tem pressão e temperatura controlados com agitação provida por palhetas de agitação individuais. O gás de monômero e gás de resfriamento rápido são injetados diretamente na unidade PPR e controlados por válvulas automáticas. Os reagentes líquidos são roboticamente adicionados em cada célula de reator através de seringas e o solvente do reservatório é alcano misto. A ordem de adição é solvente de alcanos mistos (4ml), etileno, comonômero de 1-octeno (1ml), cocatalisador 1 ou mistura de cocatalisador 1/MMAO, agente de translado e catalisador ou mistura de catalisador. Quando uma mistura de cocatalisador 1 e MMAO ou uma mistura de dois catalisadores é utilizada, os reagentes são premisturados num frasco pequeno imediatamente antes da adição ao reator. Quando um reagente é omitido num experimento, a ordem de adição acima é mantida. As polimerizações são conduzidas por aproximadamente 1-2 minutos, até que os consumos predeterminados de etileno sejam alcançados. Após resfriamento rápido com CO, os reatores são resfriados e os tubos de vidro descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade de centrífuga/secagem a vácuo e secados durante 12 horas a 60°C. Os tubos

contendo polímero seco são pesados e a diferença entre esse peso o peso vazio dá o rendimento líquido do polímero. Os resultados estão contidos na Tabela 2. Na Tabela 2 e em outra parte do pedido, os compostos comparativos são indicados com um asterisco (*).

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

Tabela 1

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

¹ teor de cadeia C₆ ou maior por 1000 carbonos² distribuição de peso molecular bimodal

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

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

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

15 A curva DSC para o polímero do Exemplo 2 mostra um pico com um ponto de fusão de 109,7°C (T_m) com um calor de fusão de 214,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 46,2°C com uma área de pico de 57,0 por cento. A diferença entre DSC T_m e $T_{Crystaf}$ é de 20 63,5°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 3 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,7°C (T_m) com um calor de fusão de 160,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 66,1°C com uma área de pico de 71,8 25 por cento. A diferença entre DSC T_m e $T_{Crystaf}$ é de 54,6°C.

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

A curva DSC para o Exemplo Comparativo A* mostra um ponto de fusão de 90,0°C (T_m) com um calor de fusão de 86,7 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais 35 alto a 48,5°C com uma área de pico de 29,4 por cento. A diferença entre DSC T_m e $T_{Crystaf}$ é de 41,8°C.

A curva DSC para o Exemplo Comparativo B* mostra um ponto

de fusão de 129,8°C (T_m) com um calor de fusão de 237,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 82,4°C com uma área de pico de 83,7 por cento. Ambos valores são compatíveis com uma resina cuja
5 densidade é alta. A diferença entre o DSC T_m e TCrystaf é de 47,4°C.

A curva DSC para o Exemplo Comparativo C* mostra um ponto de fusão de 125,3°C (T_m) com um calor de fusão de 143,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais
10 alto a 81,8°C com uma área de pico de 34,7 por cento, bem como um pico cristalino mais baixo a 52,4°C. A separação entre os dois picos é compatível com a presença de um polímero de alta cristalinidade e de baixa cristalinidade. A diferença entre DSC T_m e TCrystaf é de
15 43,5°C.

Exemplos 5-19 - Exemplos Comparativos D*-F*, Polimerização em Solução Contínua, Catalisador A1/B2+DEZ
As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator autoclave controlado por computador equipado com
20 um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificado (ISOPARTM da Exxon Mobil Chemical Company), etileno a 2,70 libras/hora (1,22 kg/hora), 1-octeno, e hidrogênio (se utilizado) são supridos para um reator de 3,8L equipado com uma camisa para controle de temperatura
25 e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para
30 prover fluxos de jato para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador 1 e para o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de válvulas de controle ou através de ajuste manual de
35 válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (quando utilizado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é

usado para liberar hidrogênio para o reator quando necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada mediante o uso de um trocador de calor antes de ingresso no reator. A corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componente de catalisador são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa e são combinadas com o solvente de lavagem de catalisador e introduzidas pelo fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 500 psig (3,45 MPa) com agitação vigorosa. O produto é removido pelas linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são rastreadas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida mediante adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando-se a mistura por um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida mediante passagem por um trocador de calor antes da desvolatização. O produto polimérico é recuperado através de extrusão utilizando-se uma extrusora desvolatizante e peletizador refrigerado a água. Detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 2. As propriedades selecionadas de polímero constam da Tabela 3.

Tabela 2
Detalhes de Processo para Preparação de polímeros representativos

Ex.	C ₈ H ₁₀ kg/hr	Solv. kg/hr	H ₂ Scm ¹	T °C	Cat Al ² ppm	Fluxo por catA1 kg/hr	Cat B ³ ppm	Fluxo B ² kg/hr	Conc. DEZ %	Fluxo DEZ kg/hr	Conc. cocat ppm	Fluxo Cocat kg/hr	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	Taxa de polímero ⁵ kg/hr	Conv % ⁶	Sólidos %	Efic. ⁷
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	-	--	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	--	--	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	--	--	"	0.11	-	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	-	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

* Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

¹ padrão cm³/min

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

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

⁴ razão molar no reator

⁵ taxa de produção de polímero

⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

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

Tabela 3
Propriedades de Polímeros Representativos

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

*Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

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

- 5 A curva DSC para o polímero do Exemplo 5 mostra um pico com um ponto de fusão de $119,6^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $60,0 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $47,6^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $59,5$ por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $72,0^{\circ}\text{C}$.
- 10 A curva DSC para o polímero do Exemplo 6 mostra um pico com um ponto de fusão de $115,2^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $60,4 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $44,2^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $62,7$ por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $71,0^{\circ}\text{C}$.
- 15 A curva DSC para o polímero do Exemplo 7 mostra um pico com um ponto de fusão de $121,3^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $69,1 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $49,2^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $29,4$ por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $72,1^{\circ}\text{C}$.
- 20 A curva DSC para o polímero do Exemplo 8 mostra um pico com um ponto de fusão de $123,5^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $67,9 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $80,1^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $12,7$ por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $43,4^{\circ}\text{C}$.
- 25 A curva DSC para o polímero do Exemplo 9 mostra um pico com um ponto de fusão de $124,6^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $73,5 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $80,8^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $16,0$ por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $43,8^{\circ}\text{C}$.
- 30 A curva DSC para o polímero do Exemplo 10 mostra um pico com um ponto de fusão de $115,6^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $60,7 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $40,9^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $52,4$ por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $74,7^{\circ}\text{C}$.
- 35 A curva DSC para o polímero do Exemplo 11 mostra um pico com um ponto de fusão de $113,6^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $70,4 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $39,6^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $25,2$

por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 74,1°C.

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

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

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

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

A curva DSC para o polímero do Exemplo 16 mostra um pico com um ponto de fusão de 116,6°C (Tm) com um calor de
25 fusão de 44,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 48,0°C com uma área de pico de 65,0 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 68,6°C.

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

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

- A curva DSC para o polímero do Exemplo 19 mostra um pico com um ponto de fusão de $124,8^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $174,8 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $79,9^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $87,9$ por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $45,0^{\circ}\text{C}$.
- A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo D* mostra um pico com um ponto de fusão de $37,3^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $31,6 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $30,0^{\circ}\text{C}$. Esses dois valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é baixa. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $7,3^{\circ}\text{C}$.
- A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo E* mostra um pico com um ponto de fusão de $124,0^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $179,3 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $79,3^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $94,6$ por cento. Esses dois valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é alta. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $44,6^{\circ}\text{C}$.
- A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo F* mostra um pico com um ponto de fusão de $124,8^{\circ}\text{C}$ (T_m) com um calor de fusão de $90,4 \text{ J/g}$. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a $77,6^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de $19,5$ por cento. A separação entre os dois picos é compatível com a presença tanto de polímero de alta cristalinidade como de um polímero de baixa cristalinidade. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de $47,2^{\circ}\text{C}$.

Teste de Propriedade Física

- As amostras de polímero são avaliadas quanto às propriedades físicas tais como propriedades de resistência a alta temperatura, conforme comprovado pelo teste de temperatura TMA, resistência de blocagem de pelota, recuperação a alta temperatura, deformação permanente à compressão e relação de módulo de armazenamento, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$. Diversos polímeros disponíveis no comércio são incluídos nos testes:

Comparativo G* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY®, da The Dow Chemical Company), Comparativo H* é um copolímero de etileno/1-octeno elastomérico, substancialmente linear (AFFINITY® EG8100, da The Dow Chemical Company), Exemplo Comparativo I* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY® PL1840, da The Dow Chemical Company), Exemplo Comparativo J* é um copolímero em tribloco de estireno/butadieno/estireno (KRATON™ G1652, da KRATON Polymers), Exemplo Comparativo K* é um vulcanizado termoplástico (TPV, uma mistura de poliolefina contendo nela disperso um elastômero reticulado). Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4

15 Propriedades Mecânicas a alta temperatura

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

Na Tabela 4, o Exemplo Comparativo F* (que é uma mistura física dos dois polímeros resultantes de polimerizações simultâneas utilizando catalisador A1 e B1) possui uma temperatura de penetração de 1mm de cerca de 70°C, ao passo que os Exemplos 5-9 possuem uma temperatura de penetração de 1mm de 100°C ou maior. Além disso, os exemplos 10-19 possuem uma temperatura de penetração de 1mm maior que 85°C, sendo que a maioria tem uma temperatura TMA de 1mm superior a 90°C ou ainda maior que 100°C. Isso mostra que os polímeros novos possuem melhor estabilidade dimensional a temperaturas mais altas, se comparados com uma mistura física. O Exemplo Comparativo J* (um SEBS comercial) possui uma boa temperatura 1mm de cerca de 107°C, mas uma deformação permanente à compressão muito precária de cerca de 100%, tendo também apresentado falha na recuperação (quebra de amostra) durante uma recuperação de deformação de 300% a alta temperatura (80°C). Assim, os polímeros exemplificados possuem uma combinação inédita de propriedades não disponíveis mesmo em alguns elastômeros termoplásticos de alto desempenho encontrados no comércio.

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

particularmente útil em aplicações de elastômero tal como em formulações adesivas sensíveis à pressão.

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

A deformação permanente à compressão a alta temperatura
15 (70°C) para os polímeros da invenção é geralmente boa, significando geralmente inferior a cerca de 80 por cento, preferivelmente inferior a cerca de 70 por cento, e especialmente inferior a cerca de 60 por cento. Ao contrário, os Exemplos Comparativos F*, G*, H* e J*
20 possuem uma deformação permanente à compressão a 70°C de 100 por cento (o valor máximo possível, indicando nenhuma recuperação). A boa deformação permanente à compressão a alta temperatura (valores numéricos baixos) é especialmente necessária para aplicações, tais como
25 gaxetas, perfis de janela, anéis "o-ring", e similares.

Tabela 5
Propriedades Mecânicas a Temperatura Ambiente

Ex	Módulo de flexão (Mpa)	Módulo de tração (Mpa)	Resist. à tração (Mpa) ¹	Alongamento na ruptura ¹ (%)	Resist. à tração (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)	Abrasão: perda de volume (nm ³)	Resist. à ruptura por tração (mJ)	100% Recuperação de deformação 21°C (percentual)	300% Recuperação de deformação 21°C (percentual)	Tensão retrativa a 150% deformação (kPa)	Deformação permanente à compressão 21°C (Percentual)	Relaxamento de tensão a 50% deformação
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

¹ Testado a 51 cm/minuto

² Medido a 38°C durante 12 horas

A Tabela 5 mostra resultados das propriedades mecânicas para os novos polímeros, bem como para os diversos polímeros comparativos à temperatura ambiente. Pode-se observar que os polímeros da invenção possuem resistência
5 à abrasão muito boa quando testados de acordo com ISO 4649, geralmente mostrando um volume inferior a cerca de 90 mm³, preferivelmente inferior a cerca de 80 mm³, e especialmente inferior a cerca de 50 mm³. Nesse teste, números mais altos indicam perda de volume maior e
10 conseqüentemente, menor resistência à abrasão.

A resistência à ruptura, medida pela resistência a ruptura com entalhe por tração dos polímeros da invenção é geralmente de 1000 mJ ou maior, conforme mostra a Tabela 6. A resistência à tração para os polímeros da
15 invenção pode ser tão alta quanto 3000 mJ, ou ainda tão alta quanto 5000 mJ. Os polímeros comparativos geralmente possuem resistências à tração não superiores a 750 mJ.

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

A Tabela 5 também mostra que o relaxamento de tensão (a
35 50% de deformação) é também melhorado (menos) nos polímeros da invenção, se comparados, por exemplo, ao Exemplo Comparativo G*. Menor relaxamento de tensão

significa que o polímero retém melhor sua força em aplicações tais como fraldas e outros vestuários onde se deseja retenção de propriedades elásticas em longos períodos de tempo a temperaturas corporais.

5 Teste Óptico

Tabela 6

Propriedades Ópticas de Polímero

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

As propriedades ópticas reportadas na Tabela 6 baseiam-se em películas moldadas por compressão substancialmente sem orientação. As propriedades ópticas dos polímeros podem variar em faixas amplas, devido à variação no tamanho do cristalito, resultante da variação na quantidade de agente de translado de cadeia empregado na polimerização.

Extração de Copolímeros em Multibloco

Os estudos de extração dos polímeros dos Exemplos 5, 7 e Exemplo Comparativo E* são conduzidos. Nos experimentos, a amostra de polímero é pesada dedal de extração de frita de vidro e adaptado a um extrator do tipo Kumagawa. O extrator com a amostra é purgado com nitrogênio, e um

frasco de fundo redondo de 500 ml é carregado com 350 ml de dietil éter. O frasco é então adaptado ao extrator. O éter é aquecido durante a agitação. O tempo é anotado quando o éter começa a condensar no dedal, e a extração é deixada prosseguir sob nitrogênio durante 24 horas. Neste momento, o aquecimento é interrompido e a solução deixada esfriar. Qualquer éter remanescente no extrator é retornado para o frasco. O éter no frasco é evaporado sob vácuo à temperatura ambiente, e os sólidos resultantes são purgados a seco com nitrogênio. Qualquer resíduo é transferido para um frasco pesado utilizando lavagens sucessivas com hexano. As lavagens combinadas de hexano são então evaporadas com outra purga de nitrogênio, e o resíduo secado sob vácuo da noite para o dia a 40°C. Qualquer éter remanescente no extrator é purgado a seco com nitrogênio. Um segundo frasco limpo de fundo redondo carregado com 350 ml de hexano é então conectado ao extrator. O hexano é aquecido até refluxo com agitação e mantido sob refluxo durante 24 horas após se observar pela primeira vez condensação de hexano no dedal. O aquecimento é então interrompido e o frasco deixado esfriar. Qualquer hexano remanescente no extrator é transferido de volta ao frasco. O hexano é removido por evaporação sob vácuo à temperatura ambiente, e o qualquer resíduo restante no frasco é transferido para um frasco pesado em lavagens sucessivas com hexano. O hexano no frasco é evaporado através de purga com nitrogênio e o resíduo secado a vácuo da noite para o dia a 40°C. A amostra de polímero restante no dedal após extração é transferida do dedal para um frasco pesado e secada a vácuo da noite para o dia a 40°C. Os resultados constam da Tabela 7.

Tabela 7

Amostra	peso (g)	Solúvel em éter (g)	Solúvel em éter (percentual)	C ₈ Mole por cento ¹	Solúvel em hexano (g)	Solúvel em haxano (percentual)	C ₈ mole por cento ¹	Resíduo C ₈ mole por cento ¹
Comp.F*	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5
Ex. 5	1.006	0.041	4.08	-	0.040	3.98	14.2	11.6
Ex. 7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

¹ Determinado por ¹³C NMR

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

Para os Exemplos 19A-I

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

Para Exemplo 19J

As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator de autoclave computadorizado equipado com agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificados (ISOPARTME da ExxonMobil Chemical Company), etileno a 2,70 lbs/hora (1,22 kg/h), 1-octeno e hidrogênio (se utilizados) são supridos a um reator de 3,8 L equipado com camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de

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

Os detalhes e resultados do processo estão contidos na
30 Tabela 8. As propriedades selecionadas de polímero constam das Tabelas 9A-C.

Na Tabela 9B, os exemplos da invenção 19F e 19G mostram deformação imediata baixa em torno de 65-70% de deformação após 500% alongamento.

35 Tabela 8

Tabela 8 Condições de Polimerização

Ex.	C ₂ H ₄ lb/h	C ₈ H ₁₆ lb/h	Solv. lb/hr	H ₂ Sccm ¹⁰	T °C	Conc. cat A1 ² ppm	Fluxo Catal lb/hr	Conc. cat B2 ³ Ppm	Fluxo cat B2 lb/hr	Conc. DEZ % em lb/hr	Fluxo DEZ lb/hr	Conc. cocat1 ppm	Fluxo cocat1 lb/hr	Conc. cocat2 ppm	Fluxo Cocat2 lb/hr	[Zn] ⁴ em ppm	Taxa de poli- mero ⁵ lb/hr	Conv ⁶ % peso poli- mero	% emEfic. ⁷	
19A	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	3.0	0.70	4500	0.65	525	0.33	248	83.94	88.0	17.28	297
19B	53.95	28.96	325.3	577	120	600	0.25	200	0.55	3.0	0.24	4500	0.63	525	0.11	90	80.72	88.1	17.2	295
19C	55.53	30.97	324.37	550	120	600	0.216	200	0.609	3.0	0.69	4500	0.61	525	0.33	246	84.13	88.9	17.16	293
19D	54.83	30.58	326.33	60	120	600	0.22	200	0.63	3.0	1.39	4500	0.66	525	0.66	491	82.56	88.1	17.07	280
19E	54.95	31.73	326.75	251	120	600	0.21	200	0.61	3.0	1.04	4500	0.64	525	0.49	368	84.11	88.4	17.43	288
19F	50.43	34.80	330.33	124	120	600	0.20	200	0.60	3.0	0.74	4500	0.52	525	0.35	257	85.31	87.5	17.09	319
19G	50.25	33.08	325.61	188	120	600	0.19	200	0.59	3.0	0.54	4500	0.51	525	0.16	194	83.72	87.5	17.34	333
19H	50.15	34.87	318.17	58	120	600	0.21	200	0.66	3.0	0.70	4500	0.52	525	0.70	259	83.21	88.0	17.46	312
19I	55.02	34.02	323.59	53	120	600	0.44	200	0.74	3.0	1.72	4500	0.70	525	165	600	86.63	88.0	17.6	275
19J	7.46	9.04	50.6	47	120	150	0.22	76.7	0.36	0.5	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ padrão cm³/min² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil)metano)]háfnio dimetila³ bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butyl)fenil)imino) zircônio dibenzila⁴ ppm no produto final calculado por balanço de massa⁵ taxa de produção de polímero⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator⁷ eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr

Tabela 9A - Propriedades Físicas do Polímero

Ex.	Densidade (g/cc)	I2	I10	I10/I2	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Calor de fusão (J/g)	Tm(°C)	Tc(°C)	T CRYSTAF (°C)	Tm- CRYSTAF (°C)	Área de pico CRYSTAF (% em peso)
19A	0.8781	0.9	6.4	6.9	123700	61000	2.0	56	119	97	46	73	40
19B	0.8749	0.9	7.3	7.8	133000	44300	3.0	52	122	100	30	92	76
19C	0.8753	5.6	38.5	6.9	81700	37300	2.2	46	122	100	30	92	8
19D	0.8770	4.7	31.5	6.7	80700	39700	2.0	52	119	97	48	72	5
19E	0.8750	4.9	33.5	6.8	81800	41700	2.0	49	121	97	36	84	12
19F	0.8652	1.1	7.5	6.8	124900	60700	2.1	27	119	88	30	89	89
19G	0.8649	0.9	6.4	7.1	135000	64800	2.1	26	120	92	30	90	90
19H	0.8654	1.0	7.0	7.1	131600	66900	2.0	26	118	88	-	-	-
19I	0.8774	11.2	75.2	6.7	66400	33700	2.0	49	119	99	40	79	13
19J	0.8995	5.6	39.4	7.0	75500	29900	2.5	101	122	106	-	-	-

Tabela 9B - Propriedades Físicas do Polímero de Película Moldada por Compressão

Exemplo	Densidade (g/cm ³)	Índice de fusão (g/10 min)	Deformação imediat após 100% esforço (%)	Deformação imediat após 300% esforço (%)	Deformação imediat após 500% esforço (%)	Recuperação após 100% (%)	Recuperação após 300% (%)	Recuperação após 500% (%)
19A	0.878	0.9	15	63	131	85	79	74
19B	0.877	0.88	14	49	97	86	84	81
19F	0.865	1	-	-	70	-	87	86
19G	0.865	0.9	-	-	66	-	-	87
19H	0.865	0.92	-	39	-	-	87	-

Tabela 9C - Índice Médio de Bloco para polímeros representativos¹

Exemplo	Zn/C ₂ ²	BI médio
Polímero F	0	0
Polímero 8	0.56	0.59
Polímero 19a	1.3	0.62
Polímero 5	2.4	0.52
Polímero 19b	0.56	0.54
Polímero 19h	3.15	0.59

¹ Informações adicionais relativas ao cálculo dos índices de bloco para os diversos polímeros estão descritas no Pedido de Patente Americana No. Série_____ (inserir se conhecido) intitulado "Ethylene/ α -Olefin Interpolymers" depositado em 15 de março de 2006, em nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al., e concedido a Dow Global Technologies Inc., cuja descrição foi aqui incorporada por referência em sua totalidade.

² $Zn/C_2 \times 1000 = (\text{fluxo de alimentação } Zn \times \text{concentração } Zn / 1000000 / Mw \text{ de } Zn) (\text{fluxo de alimentação de etileno total} \times (\text{taxa de conversão de etileno } 1\text{-fracionada}) / Mw \text{ de Etileno}) \times 1000$. Queira observar que "Zn" em " $Zn/C_2 \times 1000$ " refere-se à quantidade de zinco em dietil zinco ("DEZ") utilizada no processo de polimerização, e "C₂" refere-se à quantidade de etileno utilizada no processo de polimerização.

Os interpolímeros em multibloco acima descritos podem ser modificados por exemplo, por enxerto, hidrogenação, reações de inserção de nitreno, ou outras reações de funcionalização, tais como as conhecidas pelos habilitados na técnica. Funcionalizações preferidas são reações de enxerto utilizando um mecanismo de radical livre.

Uma variedade de espécies radicalmente enxertáveis podem ser ligadas ao polímero, seja individualmente, ou como enxertos relativamente curtos. Essas espécies incluem moléculas insaturadas, cada qual contendo pelo menos um heteroátomo. Essas espécies incluem, porém não se restringem a, anidrido maleico, maleato de dibutila,

maleato de diciclohexila, maleato de diisobutyla, maleato de dioctadecila, N-fenilmaleimida, anidrido citracônico, anidrido tetrahidroftálico, anidrido bromomaleico, anidrido cloromaleico, anidrido náutico, anidrido metilnático, anidrido alquenilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, fumarato de dietila, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido crotônico, e os respectivos ésteres, imidas, sais e adutos de Diels-Alder desses compostos. Essas espécies também incluem compostos de silano.

Espécies radicalmente enxertáveis da classe de materiais de silano podem ser ligadas ao polímero, seja individualmente ou na forma de enxertos relativamente curtos. Essas espécies incluem, porém não se restringem a vinilalcoxisilanos, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltriacetoxisilano, viniltriclorosilano e similares. Geralmente, materiais dessa classe incluem, porém não se restringem a grupos hidrolisáveis, tais como grupos alcoxi, aciloxi, ou haleto, ligados a silício. Materiais dessa classe também incluem grupos não hidrolisáveis, tais como grupos alquila e siloxi, ligados a silício.

Outras espécies radicalmente enxertáveis podem ser ligadas ao polímero, individualmente, ou na forma de enxertos curtos a mais longos. Essas espécies incluem, porém não se restringem a ácido metacrílico, ácido acrílico; ácido acrílico; adutos de ácido acrílico Diels-Alder; metacrilatos incluindo metila, etila, butila, isobutyla, etilhexila, laurila, estearila, hidroxietila, e dimetilaminoetila; acrilatos incluindo metila, etila, butila, isobutyla, etilhexila, laurila, estearila, e hidroxietile; metacrilato de glicidila; metacrilatos de trialcoxisilano, tais como 3-(metacriloxi)propiltrimetoxisilano e 3-(metacriloxi)propil-triethoxisilano, metacriloximetiltrimetoxisilano, metacriloximetiltriethoxisilano; acrilonitrila; 2-

isopropenil-2-oxazolina; estireno; α -metilestireno; viniltolueno; dicloroestireno; N-vinilpirrolidinona, acetato de vinila, metacriloxipropiltrialcoxisilanos, metacriloximetiltrialcoxisilanos, e cloreto de vinila.

- 5 Misturas de espécies radicalmente enxertáveis que compreendem pelo menos uma das espécies acima podem ser usadas, com estireno/anidrido maleico e estireno/acrilonitrila como exemplos representativos.

Um processo de enxerto térmico é um método para reação, 10 porém, podem ser usados outros processo de enxerto, tais como a fotoiniciação, incluindo formas diferentes de radiação, feixe de elétrons ou geração de radical redox. Os interpolímeros funcionalizados aqui descritos podem também ser modificados através de diversos processos de 15 extensão de cadeia e reticulação, inclusive, porém não limitados a sistemas de cura baseados em peróxido-silano, enxofre, radiação ou azida. Uma descrição completa das diversas tecnologias de reticulação é feita nas patentes americanas Nos. 5.869.591 e 5.977.271, ambas aqui 20 incorporadas por referência em sua totalidade.

Agentes de cura apropriados podem incluir peróxidos, fenóis, azidas, produtos de reação aldeído-amina; uréias substituídas; guanidinas substituídas; xantatos substituídos; ditiocarbamatos substituídos; compostos 25 contendo enxofre, tais como tiazóis, imidazóis, sulfenamidas, tiuramidissulfetos, paraquinonodioxima, dibenzoparaquinonodioxima, enxofre e suas combinações. Enxofre elementar pode ser usado como agente reticulante para polímeros contendo dieno.

30 Em alguns sistemas, por exemplo, em sistemas enxertados com silano, a reticulação pode ser promovida com um catalisador reticulante, e qualquer catalisador que possa prover essa função pode ser usado na presente invenção. Esses catalisadores geralmente incluem ácidos e bases, 35 especialmente bases orgânicas, ácidos carboxílicos e ácidos sulfônicos, e compostos organometálicos incluindo titanatos orgânicos, zirconatos orgânicos, e complexos ou

carboxilados de chumbo, cobalto, ferro, níquel, zinco e estanho. Dilaurato de dibutilestanho, maleato de dioctilestanho, diacetato de dibutilestanho, dioctoato de dibutilestanho, acetato estanhoso, octoato estanhoso, 5 naftenato de chumbo, caprilato de zinco, naftenato de cobalto e similares, são exemplos de catalisadores reticulantes apropriados.

Em vez de empregar um agente reticulante químicos, a reticulação pode ser efetuada mediante o uso de radiação 10 ou de feixe de elétrons. Tipos de radiação úteis incluem radiação ultravioleta (UV) ou visível, raio beta, raios gama, raios X ou raios de nêutrons. Acredita-se que a radiação efetue reticulação gerando radicais de polímero que podem se combinar e reticular.

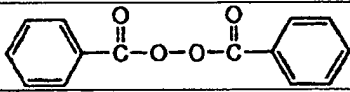
15 Sistemas de cura duplos que utilizam uma combinação de etapas de calor, cura por umidade e radiação, podem ser efetivamente empregados. Os sistemas de cura duplos são descritos nas patentes americanas Nos. 5.911.940 e 6.124.370, aqui incorporadas por referência em sua 20 totalidade. Por exemplo, pode ser desejável empregar agentes reticulantes de peróxido juntamente com agentes reticulantes de silano; agentes reticulantes de peróxido juntamente com radiação; ou agentes reticulantes contendo enxofre juntamente com agentes reticulantes de silano.

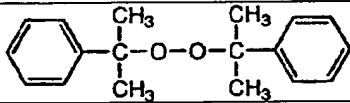
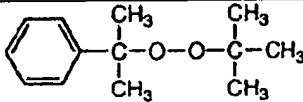
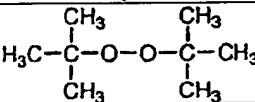
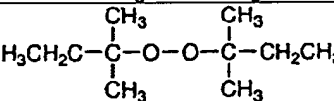
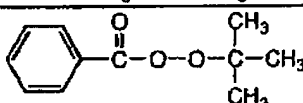
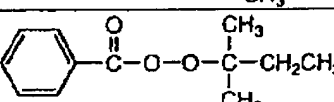
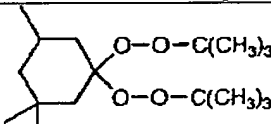
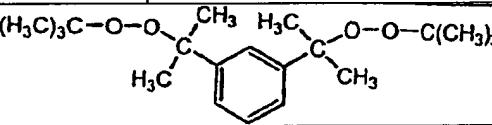
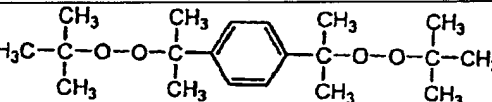
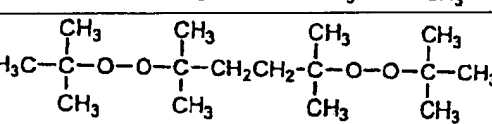
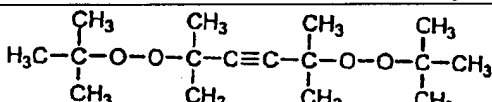
25 A funcionalização pode também ocorrer nos grupos insaturados terminais (ex: grupo vinila) ou num grupo de insaturação interna, quando tais grupos estão presentes no polímero. Tal funcionalização inclui, porém não se restringe a reações de hidrogenação, halogenação (tal 30 como cloração), ozonização, hidroxilação, sulfonação, carboxilação, epoxidação e enxerto. Quaisquer grupos funcionais, tais como halogênio, amina, amida, éster, ácido carboxílico, éter, silano, siloxano e assim por diante, ou compostos insaturados funcionais, tais como 35 anidrido maleico, podem ser adicionados numa insaturação terminal ou interna através de química conhecida. Outros métodos de funcionalização incluem os descritos nas

seguintes patentes americanas 5.849.828, intitulada "Metalation and Functionalization of Polymers and Copolymers"; 5.814.708 intitulada "Process for Oxidative Functionalization of Polymers Containing Alkylstyrene" e 5.717.039 intitulada "Functionalization of Polymers Based on Koch Chemistry and Derivatives Thereof". Cada uma dessas patentes é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

10 Iniciadores de Radical Livre úteis para Iniciar Reações de Enxerto

Existem diversos tipos de compostos que podem iniciar reações de enxerto decompondo-se para formar radicais livres, incluindo os compostos contendo azo, peroxiácidos carboxílicos e peroxiésteres, hidroperóxidos de alquila, e peróxidos de alquila e diacila, entre outros. Muitos desses compostos e suas propriedades foram descritos (Referência: J.Brandrup, E.Immergut, E.Grulke, eds."Polymer Handbook", 4a.edição, Wiley, New York, 1999, Seção II, págs. 1-76). É preferível para as espécies formadas pela decomposição do iniciador que o radical livre seja baseado em oxigênio. É mais preferível que o iniciador seja selecionado de peroxiésteres carboxílicos, peroxiacetais, peróxidos de dialquila, e peróxidos de diacila. Alguns dos iniciadores mais preferíveis, comumente utilizados para modificar a estrutura de polímeros estão abaixo relacionados. Também constam da tabela abaixo as respectivas estruturas químicas e os rendimentos teóricos do radical. O rendimento teórico do radical é o número teórico de radicais livres gerados por mole de iniciador.

Nome do Iniciador	Estrutura do Iniciador	Rendimento teórico do radical
Peróxido de benzoíla		2
Peróxido de lauroíla	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	2

Peróxido de dicumila		2
Peróxido de t-butil α-cumila		2
Peróxido de di-t-butila		2
Peróxido de di-t-amila		2
Peroxibenzoato de t-butila		2
Peroxibenzoato de t-amila		2
1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano		4
α-α'-bis(t-butilperoxi)-1,3-diisopropilbenzeno		4
α-α'-bis(t-butilperoxi)-1,4-diisopropilbenzeno		4
2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano		4
2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexano		4

Interpolímeros Olefínicos Funcionalizados com Anidrido Maleico

Os interpolímeros olefínicos em multibloco acima descritos podem ser modificados, por exemplo, através de

5 enxerto com anidrido maleico. O interpolímero olefínico enxertado com anidrido maleico pode ou não conter pequenas quantidades de produto de hidrólise e/ou outros derivados. Numa concretizaçõa, os interpolímeros olefínicos enxertados com anidrido maleico tem uma

10 distribuição de peso molecular de cerca de 1 a 7, preferivelmente de 1,5 a 6, e mais preferivelmente de 2 a 5. Todos os valores e subfaixas individuais de cerca de 1

a 7 estão incluídos na presente invenção e são aqui descritos.

Em outra concretização, os interpolímeros olefínicos enxertados com anidrido maleico possuem uma densidade de
5 0,855 g/cc a 0,955 g/cc, preferivelmente de 0,86 g/cc a 0,90 g/cc e mais preferivelmente de 0,865 g/cc a 0,895 g/cc. Todos os valores e subfaixas individuais de 0,84 g/cc a 0,955 g/cc estão incluídos na presente invenção e são aqui descritos.

10 Em outra concretização, a quantidade de anidrido maleico utilizada na reação de enxerto é inferior ou igual a 10 phr (partes por cem, com base no peso do interpolímero olefínico), preferivelmente inferior a 5 phr, e mais preferivelmente de 0,5 a 10 phr e ainda mais
15 preferivelmente de 0,5 a 5 phr. Todos os valores e subfaixas individuais de 0,05 phr a 10 phr estão incluídos na presente invenção e são aqui descritos.

Em outra concretização, a quantidade de iniciador utilizada na reação de enxerto é inferior ou igual a 10
20 radicais de milimoles por 100 gramas de interpolímero olefínico, preferivelmente inferior ou igual a 6 radicais de milimoles por 100 gramas de interpolímero olefínico. Todos os valores e subfaixas individuais de 0,01 a 10 radicais de milimoles por 100 gramas de interpolímero
25 olefínico estão incluídos e descritos na presente invenção.

Em outra concretização, a quantidade de constituinte de anidrido maleico enxertado na cadeia poliolefínica é maior que 0,05 por cento em peso (com base no peso do
30 interpolímero olefínico), conforme determinado por análise de titulação, análise de FTIR, ou qualquer outro método apropriado. Numa outra concretização, essa quantidade é maior que 0,25 por cento em peso, e em outra concretização ainda, essa quantidade é maior que 0,5 por
35 cento em peso. Numa concretização preferida, 0,5 por cento em peso a 2,0 por cento em peso de anidrido maleico é enxertado. Todos os valores e subfaixas individuais

maiores que 0,05 por cento em peso são consideradas incluídas no escopo da presente invenção e são aqui descritos.

O anidrido maleico, bem como muitas outras espécies
5 contendo heteroátomo insaturado, podem ser enxertados ao polímero através de qualquer método convencional, tipicamente na presença de um iniciador de radical livre, por exemplo o peróxido e as classes azo de compostos, etc., ou através de radiação ionizante. Iniciadores
10 orgânico são preferidos, tais como qualquer um dos iniciadores de peróxido, tal como peróxido de dicumila, peróxido de di-ter-butila, perbenzoato de t-butila, peróxido de benzoíla, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de t-butila, peróxido de metil etil cetona, 2,5-dimetil-
15 2,5-di(ter-butil)peroxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butil)peroxi)-3-hexino, peróxido de laurila, e peracetato de ter-butila. Um composto azo apropriado é o 2,2'-azobis(isobutironitrila). Os iniciadores orgânicos possuem reatividades variadas a diferentes temperaturas,
20 e muitos geram tipos diferentes de radicais livres para enxerto. Um habilitado na técnica pode selecionar o iniciador orgânico apropriado, conforme necessário, para as condições de enxerto.

A quantidade e tipo de iniciador, a quantidade de
25 anidrido maleico, bem como as condições de reação, incluindo temperatura, tempo, cisalhamento, ambiente, aditivos, diluentes, e similares, empregados no processo de enxerto, podem impactar a estrutura final do polímero maleatado. Por exemplo, o grau de anidrido
30 maleico/anidrido succínico, seus oligômeros, e seus derivados, inclusive produtos de hidrólise, enxertados em polímero enxertado podem ser influenciados pelas considerações anteriormente citadas. Adicionalmente, o grau e o tipo de ramificação, e a quantidade de
35 reticulação podem também ser influenciadas pelas condições de reação e concentrações. Em geral, é preferido que a reticulação durante o processo de

- maleatação seja minimizada. A composição do interpolímero olefínico de base pode também desempenhar um papel na estrutura final do polímero maleatado. A estrutura resultante, por sua vez, irá afetar as propriedades e o uso do produto final. Tipicamente, a quantidade de iniciador e anidrido maleico empregados não irá exceder a quantidade determinada para prover o nível desejado de maleatação e fluxo de fundido desejado, necessários para o polímero funcionalizado e seu uso posterior.
- 10 A reação de enxerto deve ser conduzida sob condições que maximizem os enxertos na cadeia principal polimérica, e que minimizem reações colaterais, tal como a homopolimerização do agente de enxerto, que não é enxertado no interpolímero olefínico. Não é incomum que
- 15 alguma fração do anidrido maleico (e/ou seus derivados) enxerte-se no interpolímero olefínico, e é geralmente desejado que o agente de enxerto não reagido seja minimizado. A reação de enxerto pode ser conduzida no fundido, em solução, no estado sólido, num estado
- 20 intumescido e similares. A maleatação pode ser conduzida numa ampla variedade de equipamentos, tais como, porém não restritos a extrusoras de dupla rosca, extrusora de rosca simples, Bradenders, reatores de batelada e similares.
- 25 Concretizações adicionais da invenção provêm interpolímeros olefínicos enxertados com outros compostos contendo carbonila. Numa concretização, esses interpolímeros olefínicos enxertados podem ter distribuições de peso molecular e/ou densidades iguais ou
- 30 similares às descritas acima para os interpolímeros olefínicos enxertados com anidrido maleico. Em outra concretização, esses interpolímeros olefínicos enxertados são preparados utilizando-se quantidades de composto de enxerto e de iniciador iguais ou similares às utilizadas
- 35 para os interpolímeros olefínicos enxertados com anidrido maleico, conforme acima descrito. Em outra concretização, esses interpolímeros olefínicos enxertados contêm níveis

de composto enxertado iguais ou similares aos do anidrido maleico enxertado, conforme acima descrito.

Compostos adicionais contendo carbonila incluem, porém não se restringem a maleato de dibutila, maleato de
5 diciclohexila, maleato de diisobutila, maleato de dioctadecila, N-fenilmaleimida, anidrido citracônico, anidrido tetrahidroftálico, anidrido bromomaleico, anidrido cloromaleico, anidrido náutico, anidrido metilnáutico, anidrido alquênilsuccínico, ácido maleico,
10 ácido fumárico, fumarato de dietila, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido crotônico, seus ésteres, suas imidas, seus sais, e seus adutos Diels-Alder.

Interpolímeros Olefínicos Funcionalizados com Silano

Os interpolímeros olefínicos em multibloco acima descrito
15 podem ser modificados por exemplo através de enxerto com pelo menos um composto de silano. O interpolímero olefínico enxertado com silano pode ou não conter pequenas quantidades de produto de hidrólise e/ou outros aditivos.

20 Numa concretização, os interpolímeros olefínicos enxertados com silano possuem uma distribuição de peso molecular de cerca de 1 a 7, preferivelmente de 1,5 a 6, e mais preferivelmente de 2 a 5. Todos os valores e subfaixas individuais de cerca de 1 a 7, estão incluídos
25 na presente invenção e são aqui descritos.

Em outra concretização, os interpolímeros olefínicos enxertados com silano possuem densidade de 0,855 g/cc a 0,955 g/cc, e preferivelmente de 0,86 g/cc a 0,90 g/cc e mais preferivelmente de 0,865 g/cc a 0,895 g/cc. Todos os
30 valores e subfaixas individuais de 0,84 g/cc a 0,955 g/cc estão incluídos na presente invenção e aqui descritos.

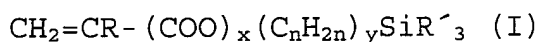
Em outra concretização, a quantidade de silano utilizado na reação de enxerto é maior ou igual a 0,05 phr (com base na quantidade do interpolímero olefínico), mais
35 preferivelmente de 0,5 phr a 6 phr, e ainda mais preferivelmente de 0,5 phr a 4 phr. Todos os valores e subfaixas individuais de 0,05 phr a 6 phr estão incluídos

na presente invenção e aqui descritos.

Em outra concretização, a quantidade de iniciador utilizado na reação de enxerto é inferior ou igual a 4 radicais de milimoles por 100 gramas de interpolímero olefínico, preferivelmente inferior ou igual a 2 radicais de milimoles por 100 gramas de interpolímero olefínico, e mais preferivelmente inferior ou igual a 1 radical de milimole por 100 gramas de interpolímero olefínico. Todos os valores e subfaixas individuais de radicais de 0,01 milimoles a 4 milimoles por 100 gramas de interpolímero olefínico estão incluídos na presente invenção e aqui descritos.

Em outra concretização, a quantidade de constituinte de silano enxertado na cadeia de poliolefina é maior ou igual a 0,05 por cento em peso (com base no peso do interpolímero olefínico), conforme determinado por análise de FTIR, ou outro método apropriado. Numa outra concretização, essa quantidade é maior ou igual a 0,5 por cento em peso, e em outra concretização ainda, essa quantidade é maior ou igual a 1,2 por cento em peso. Numa concretização preferida, a quantidade de constituinte de silano no interpolímero olefínico é de 0,5 por cento em peso a 4,0 por cento em peso. Todos os valores e subfaixas individuais superiores a 0,05 por cento em peso são considerados como incluídos no escopo da presente invenção e são aqui descritos.

Silanos apropriados incluem, porém não se restringem aos de fórmula geral (I):



Nesta fórmula, R é um átomo de hidrogênio ou grupo metila; x e y são 0 ou 1, contanto que quando x for 1, y seja 1; n é um número inteiro de 1 a 12 inclusive, preferivelmente de 1 a 4, e cada R' independentemente é um grupo orgânico, inclusive, porém não limitado a um grupo alcoxi, tendo de 1 a 12 átomos de carbono (ex: metoxi, etoxi, butoxi), um grupo ariloxi (ex: fenoxi), um grupo araloxi (ex: benziloxi), um grupo siloxi alifático

ou aromático, um grupo aciloxila aromático, um grupo aciloxi aromático tendo de 1 a 12 átomos de carbono (ex: formiloxi, acetiloxi, propanoiloxi), grupos amino ou substituídos com amino (alquilamino, arilamino) ou grupo
5 alquila inferior tendo de 1 a 6 átomos de carbono.

Numa concretização, o composto de silano é selecionado de viniltrialcoxisilanos, viniltriaciloxisilanos ou viniltriclorosilano. Além disso, qualquer silano ou misturas de silanos, que irão efetivamente enxertar-se
10 e/ou reticular com os interpolímeros olefínicos, podem ser usados na prática da presente invenção. Silanos apropriados incluem silanos insaturados que compreendem tanto grupo hidrocarbila etilenicamente insaturados, tais como grupo vinila, alila, isopropenila, butenila,
15 ciclohexenila ou γ -(met)acriloxi alila, e um grupo hidrolisável, tal como um grupo hidrocarbiloxi, hidrocarboniloxi, ou hidrocarbilamino ou um haleto. Exemplos de grupos hidrolisáveis incluem grupos metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi, cloro e alquila
20 ou arilamino. Silanos preferidos são os alcoxi silanos insaturados que podem enxertados no polímero. Esses silanos e seu método de preparação são mais amplamente descritos na patente americana No. 5.266.627 a Meverden et al, aqui incorporada por referência em sua totalidade.
25 Silanos preferidos incluem viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propila metacrilato(γ -(met)acriloxipropil trimetoxisilano) e suas misturas.

O silano pode ser enxertado no polímero através de
30 qualquer método convencional, tipicamente na presença de um iniciador de radical livre, por exemplo, peróxidos e compostos azo, etc., ou através de radiação ionizante. Iniciadores orgânicos são preferidos, tal como qualquer um dos iniciadores de peróxido, por exemplo, peróxido de dicumila, peróxido de di-ter-butila, perbenzoato de t-butila,
35 peróxido de benzoíla, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de t-butila, peróxido de metil-etil-cetona,

2,5-dimetil-2,5-di(ter-butil peroxi)hexano, peróxido de laurila, e peracetato de ter-butila. Um composto azo apropriado é o 2,2'-azobis(isobutironitrila).

A quantidade de iniciador e de silano empregados irá afetar a estrutura final do polímero enxertado com silano, tal como, por exemplo, o grau de enxerto no polímero enxertado e o grau de reticulação no polímero curado. A estrutura resultante, por sua vez, irá afetar as propriedades mecânicas e físicas do produto final. Tipicamente, a quantidade de iniciador e silano empregada não irá exceder a quantidade determinada para prover o nível desejado de reticulação e as propriedades resultantes no polímero.

A reação de enxerto deve ser conduzida sob condições que maximizem os enxertos na cadeia principal polimérica, e que minimizem reações colaterais, tal como a homopolimerização do agente de enxerto, que não é enxertado no polímero. Alguns agentes de silano passam por homopolimerização mínima ou nenhuma, devido às características estéricas na estrutura molecular, baixa reatividade e/ou outras razões.

A cura (reticulação) de um enxerto silanado é promovida com um catalisador reticulante, e qualquer catalisador que efetivamente promova a reticulação do silano enxertado específico pode ser usado. Esses catalisadores geralmente incluem ácidos e bases, e compostos organometálicos, inclusive titanatos orgânicos, zirconatos orgânicos, e complexos ou carboxilatos de chumbo, cobalto, ferro, níquel, zinco e estanho.

Dilaurato de dibutilestanho, maleato de dioctilestanho, diacetato de dibutilestanho, dioctoato de dibutilestanho, acetato estanhoso, octoato estanhoso, naftenato de chumbo, caprilato de zinco, naftenato de cobalto e similares, podem ser usados. A quantidade de catalisador dependerá do sistema específico em questão.

Em certas concretizações da invenção, sistemas reticulantes duplos, que utilizam uma combinação de

etapas de radiação, calor, umidade, e reticulação, podem ser efetivamente empregados. Por exemplo, pode ser desejável empregar agentes reticulantes de peróxido juntamente com agentes reticulantes de silano, agentes reticulantes de peróxido juntamente com radiação, agentes reticulantes contendo enxofre juntamente com agentes reticulantes de silano. Sistemas reticulantes duplos são descritos e reivindicados nas patentes americanas Nos. 5.911.940 e 6.124.370, cujos conteúdos foram aqui incorporados por referência.

Os interpolímeros enxertados com silano da presente invenção são freqüentemente utilizados em composições adesivas. Nesse aspecto, os interpolímeros funcionalizados podem ser caracterizados, por exemplo, por uma Temperatura de Falha de Adesão por Descascamento (PAFT) maior ou igual a 110°F(43°C) ou uma Temperatura de Falha de Adesão por Cisalhamento (SAFT) maior ou igual a 140°F (60°C) ou ambas, sendo que PAFT e SAFT são medidos conforme a seguir descrito:

20 Temperatura de Falha de Adesão por Cisalhamento (SAFT)

A temperatura de falha de adesão por cisalhamento (SAFT) de cada amostra foi medida de acordo com ASTM D 4498 com um peso de 500g no modo de cisalhamento. Os testes foram iniciados à temperatura ambiente (25°C/77°F) e a temperatura de forno foi elevada até uma faixa média de 0,5°C/minuto. A temperatura na qual a amostra falhou foi registrada. Essa medição foi utilizada como indicação da resistência térmica da composição que é importante para fins de embarque.

30 Temperatura de Falha de Adesão por Descascamento (PAFT)

A temperatura de falha de adesão por descascamento (PAFT) foi testada de acordo com ASTM D 4498 com um peso de 100 gramas no modo de descascamento. Os testes foram iniciados à temperatura ambiente (25°C/77°F) e a temperatura elevada até uma taxa média de 0,5°C/minuto.

Além disso, se o interpolímero enxertado com silano deve ser empregado, por exemplo, numa composição adesiva, é

frequentemente preferível que o polímero de etileno/ α -olefina enxertado com silano tenha uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de cerca de 1 a cerca de 3,5 e/ou um peso molecular médio numérico de 5.000 a 25.000.

5 Modificação com Azida

Os interpolímeros olefínicos em multibloco acima descritos podem ser modificados, por exemplo, através de modificação com azida. Os compostos com pelo menos dois grupos sulfonil azida capazes de inserção C-H sob condições de reação são aqui designados agentes de acoplamento. Para fins da invenção, a poli (sulfonil azida) é qualquer composto com pelo menos dois grupos sulfonil azida reativos com uma poliolefina sob condições de reação. Preferivelmente, as poli (sulfonil azida)s possuem uma estrutura -X--R--X onde cada X é SO_2N_3 e R representa um grupo hidrocarbila inertemente substituído, hidrocarbíl éter ou grupo contendo silício, preferivelmente tendo átomos de carbono, oxigênio ou silício suficientes, preferivelmente carbono para separar os grupos sulfonil azida suficientemente para permitir uma reação facilitada entre a poliolefina e o sulfonil azida, mais preferivelmente pelo menos 1, mais preferivelmente pelo menos 2, o mais preferivelmente pelo menos 3 átomos de carbono, oxigênio ou silício, preferivelmente carbono entre grupos funcionais. Embora não exista limite crítico à extensão de R, cada R vantajosamente possui pelo menos um átomo de carbono ou silício entre X's e preferivelmente possui menos de cerca de 50, mais preferivelmente menos de cerca de 30, o mais preferivelmente menos de cerca de 20 átomos de carbono, oxigênio ou silício. Dentro desses limites, o maior é melhor por motivos que incluem estabilidade térmica e ao choque. Quando R for um hidrocarboneto de alquila de cadeia linear, haverá preferivelmente menos de 4 átomos de carbono entre os grupos sulfonil azida para reduzir a propensão de o nitreno dobrar para trás e reagir consigo próprio. Grupos contendo silício incluem silanos e

siloxanos, preferivelmente siloxanos. O termo inertemente substituído refere-se à substituição com átomos ou grupos que não interferem indesejavelmente com a(s) reação(ões) desejadas ou propriedades desejadas dos polímeros acoplados resultantes. Tais grupos incluem flúor, éter alifático ou aromático, siloxano, bem como grupos sulfonil azida quando mais de duas cadeias poliolefínicas devem ser unidas. Estruturas apropriadas incluem R como grupos arila, alquila, aril alcarila, arilalquil silano, siloxano, ou heterocíclicos e outros grupos que são inertes e que separam os grupos sulfonil azida conforme descrito. Mais preferivelmente, R inclui pelo menos um grupo arila entre os grupos sulfonila, o mais preferivelmente pelo menos dois grupos arila (tal como quando R é 4,4'-difeniléter ou 4,4'-bifenil). Quando R é um grupo arila, é preferido que o grupo tenha mais de um anel, como no caso de naftileno bis(sulfonil azidas). Poli(sulfonil)azidas incluem tais compostos como 1,5-pentano bis(sulfonil azida), 1,8-octano bis(sulfonil azida), 1,10-decano bis(sulfonil azida), 1,10-octadecano bis(sulfonil azida), 1-octil-2,4,6-benzeno tris(sulfonil azida), 4,4'-difenil éter bis(sulfonil azida), 1,6-bis(4'-sulfonazidofenil)hexano, 2,7-naftaleno bis(sulfonil azida), e sulfonil azidas mistas de hidrocarbonetos clorados alifáticos contendo uma média de 1 a 8 átomos de cloro e de cerca de 2 a 5 grupos sulfonil azida por molécula e suas misturas. Poli(sulfonil azidas) preferidas incluem oxi-bis(4-sulfonilazidobenzeno), 2,7-naftaleno bis(sulfonil azido), 4,4'-bis(sulfonil azido)bifenila, 4,4'-difenil éter bis(sulfonil azida) e bis(4-sulfonil azidofenil)metano, e suas misturas.

Sulfonil azidas são convenientemente preparadas através da reação de azida sódica com o cloreto de sulfonila correspondente, embora a oxidação de sulfonil hidrazinas com diversos reagentes (ácido nitroso, tetraóxido de dinitrogênio, tetrafluoroborato de nitrosônio) tenha sido utilizada.

Compostos polifuncionais capazes de inserção em ligações C--H também incluem compostos formadores de carbeno tais como sais de alquila e aril hidrazonas e compostos diazo, e compostos formadores de nitreno tal como alquila e aril azidas (R--N₃), acil azidas (R--C(O)N₃), azidoformiatos (R--O--C(O)--N₃), sulfonil azidas (R--SO₂--N₃), fosforil azidas ((RO)₂--(PO)--N₃), azidas fosfínicas (R₂--P(O)--N₃) e silil azidas (R₃--Si--N₃). Alguns dos agentes de acoplamento da invenção são preferidos devido à sua propensão de formar maior abundância de produtos de inserção carbono-hidrogênio. Tais compostos como os sais de hidrazonas, compostos diazo, azidoformiatos, sulfonil azidas, fosforil azidas, e silil azidas são preferidos por formarem produtos eletrônicos estáveis em estado simples (carbenos e nitrenos) que realizam reações de inserção carbono-hidrogênio eficientes, em vez de substancialmente 1) rearranjar via mecanismos tais como rearranjo tipo Curtius, como no caso de acil azidas e azidas fosfínicas, ou 2) rapidamente converter à configuração eletrônica em estado tripleto que preferivelmente passam por reações de abstração de átomo de hidrogênio, como ocorre com alquila e aril azidas. Da mesma forma, a seleção de entre os agentes de acoplamento preferidos é convenientemente possível devido às diferenças nas temperaturas às quais as classes diferentes de agentes de acoplamento são convertidas nos produtos de carbeno ou nitreno ativos. Por exemplo, os habilitados na técnica reconhecerão que os carbenos são formados de compostos diazo eficientemente a temperaturas inferiores a 100°C, embora os sais de hidrazonas, azidoformiatos e compostos sulfonil azida reajam a uma taxa conveniente a temperaturas acima de 100°C, até temperaturas de cerca de 200°C. (Por taxas convenientes, entende-se que os compostos reagem a uma taxa que é rápida o suficiente para tornar possível o processamento comercial, enquanto reagem lentamente o suficiente para permitir a adequada mistura e combinação para resultar

num produto final com o agente de acoplamento adequadamente dispersado e localizado substancialmente na posição desejada no produto final. Tal localização e dispersão podem ser diferentes de produto para produto, dependendo das propriedades desejadas do produto final). Fosforil azidas podem ser reagidos a temperaturas que excedem 180°C, até cerca de 300°C, embora silil azidas reajam preferencialmente a temperaturas de cerca de 250°C a 400°C.

10 Para modificar a reologia, também designada na presente invenção como "acoplar", a poli(sulfonil azida) é usada numa quantidade modificadora de reologia, ou seja, uma quantidade eficaz para aumentar a viscosidade em baixo cisalhamento (a 0,1 rad/seg) do polímero, preferivelmente

15 pelo menos cerca de 5 por cento, em comparação com o material polimérico de partida, porém inferior a uma quantidade reticulante, ou seja, uma quantidade suficiente para resultar em cerca de pelo menos 10 por cento em peso de gel conforme medido através do

20 procedimento A de ASTM D2765. Embora um habilitado na técnica reconheça que a quantidade de azida suficiente para aumentar a viscosidade em baixo cisalhamento e resultar em menos de cerca de 10 por cento em peso de gel dependa do peso molecular da azida utilizada e do

25 polímero, a quantidade é preferivelmente inferior a cerca de 5 por cento, mais preferivelmente inferior a cerca de 2 por cento, o mais preferivelmente inferior a cerca de 1 por cento em peso de poli(sulfonil azida), com base no peso total de polímero quando a poli(sulfonil azida)

30 possui um peso molecular de cerca de 200 a cerca de 2000. Para obter modificação reológica mensurável, a quantidade de poli(sulfonil azida) é preferivelmente de cerca de pelo menos 0,01 por cento em peso, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 0,05 por cento em peso, o mais

35 preferivelmente de cerca de pelo menos 0,10 por cento em peso com base no polímero total. Se a reticulação for desejada, então a azida será tipicamente utilizada numa

quantidade reticulante.

Para modificação de reologia e/ou reticulação, a sulfonil azida é misturada com o polímero e aquecida até pelo menos a temperatura de decomposição da sulfonil azida.

- 5 Por temperatura de decomposição da azida entende-se a temperatura na qual a azida se converte em sulfonil nitreno, eliminando nitrogênio e calor no processo, conforme determinado por calorimetria diferencial exploratória (DSC). A poli(sulfonil azida) começa a
- 10 reagir a uma taxa cineticamente significativa (conveniente para uso na prática da invenção) a temperaturas de cerca de 130°C e é quase que completamente reagida até cerca de 160°C num DSC (varredura a 10°C/min). A Calorimetria de Taxa Acelerada
- 15 (ARC) (varredura a 2°C/h) mostra que o início de decomposição é de cerca de 100°C. A extensão de reação é uma função de tempo e temperatura. Nos baixos níveis de azida utilizados na prática da invenção, as propriedades ótimas não são atingidas até que a azida seja
- 20 essencialmente reagida totalmente. As temperaturas para uso na prática da invenção são também determinadas pelas temperaturas de amolecimento ou fusão dos materiais poliméricos de partida. Por essas razões, a temperatura é
- 25 vantajosamente maior que cerca de 90°C, preferivelmente maior que cerca de 120°C, mais preferivelmente maior que cerca de 150°C, o mais preferivelmente maior que 180°C.
- Tempos preferidos nas temperaturas de decomposição desejadas são tempos que são suficientes para resultar em reação do agente de acoplamento com o(s) polímero(s) sem
- 30 degradação térmica indesejável da matriz polimérica. Tempos de reação preferidos em termos de meia-vida do agente de acoplamento, ou seja o tempo necessária para cerca de metade do agente a ser reagido a uma temperatura pré-selecionada, cuja meia-vida é determinável através de
- 35 DSC, é de cerca de 5 meia-vidas do agente de acoplamento. No caso de bis(sulfonil azida), por exemplo, o tempo de reação é preferivelmente de cerca de pelo menos 4 minutos

a 200°C.

A mistura do polímero e do agente de acoplamento é convenientemente realizada através de quaisquer meios existentes no estado da técnica. A distribuição desejada
5 é diferente em muitos casos, dependendo em que as propriedades reológicas devem ser modificadas. Num homopolímero, é desejável ter uma distribuição tão homogênea quanto possível, preferivelmente atingindo a solubilidade da azida no fundido de polímero. Numa
10 mistura é desejável ter baixa solubilidade em uma ou mais matrizes poliméricas, de forma que a azida fique preferencialmente em uma ou outra fase, ou predominantemente na região interfacial entre as duas fases.

15 Processos preferidos incluem pelo menos um de (a) misturar a seco o agente de acoplamento com o polímero, preferivelmente para formar uma mistura substancialmente uniforme e adicionar essa mistura ao equipamento processador de fundido, como por exemplo uma extrusora de
20 fundido para obter a reação de acoplamento, a uma temperatura pelo menos igual à temperatura de decomposição do agente de acoplamento; (b) introduzir, por exemplo, através de injeção, um agente de acoplamento na forma líquida, como por exemplo, dissolvido num
25 solvente para o mesmo, ou numa pasta do agente de acoplamento num líquido, num dispositivo contendo polímero, preferivelmente polímero amolecido, fundido ou derretido, mas alternativamente na forma de particulado, em solução ou dispersão, mais preferivelmente em
30 equipamento processador de fundido; (c) formar uma primeira mistura de uma primeira quantidade de um primeiro polímero e um agente de acoplamento, vantajosamente a uma temperatura inferior a cerca da temperatura de decomposição do agente de acoplamento,
35 preferivelmente através de mistura sob fusão e então formar uma segunda mistura da primeira mistura com uma segunda quantidade de um segundo polímero (por exemplo,

um concentrado de um agente de acoplamento misturado com pelo menos um polímero e opcionalmente outros aditivos, é convenientemente misturado com um segundo polímero ou combinação dos mesmos opcionalmente com outros aditivos, para modificar o segundo(s) polímero(s)); (d) alimentar pelo menos um agente de acoplamento, preferivelmente na forma sólida, mais preferivelmente finamente triturado, como por exemplo, pó, diretamente no polímero amolecido ou fundido, como por exemplo, em equipamento processador de fundido, como por exemplo, numa extrusora; ou combinações dos mesmos. Entre os processos (a) a (d), processos (b) e (c) são preferidos, com (c) sendo o mais preferido. Por exemplo, o processo (c) é convenientemente utilizado para fazer um concentrado com uma primeira composição polimérica, tendo uma temperatura de fusão mais baixa, vantajosamente a uma temperatura abaixo da temperatura de decomposição do agente de acoplamento, e o concentrado é misturado sob fusão numa segunda composição polimérica com uma temperatura de fusão mais alta para completar a reação de acoplamento. Concentrados são especialmente preferidos quando as temperaturas são suficientemente altas para resultar em perda de agente de acoplamento através de evaporação ou decomposição, não levando à reação com polímero, ou outras condições que pudessem resultar nesse efeito. Alternativamente, algum acoplamento ocorre durante a mistura do primeiro polímero e agente de acoplamento, mas algum agente de acoplamento permanece não reagido até que o concentrado seja misturado à segunda composição polimérica. Cada polímero ou composição polimérica inclui pelo menos um homopolímero, copolímero, terpolímero, ou interpolímero e opcionalmente inclui aditivos previstos no estado da técnica. Quando o agente de acoplamento é adicionado na forma seca, é preferido misturar o agente e o polímero num estado amolecido ou fundido abaixo da temperatura de decomposição do agente de acoplamento, para então aquecer a mistura resultante até uma temperatura pelo menos igual

à temperatura de decomposição do agente de acoplamento.

O termo "processamento de fundido" é usado para significar qualquer processo no qual o polímero é amolecido ou fundido, tal como extrusão, peletização, moldagem, termoformação, sopragem de película, combinação
5 na forma de fundido polimérico, fiação de fibra, e similares.

A(s) poliolefina(s) e o agente de acoplamento são adequadamente combinados em qualquer forma que resulte na
10 reação desejada dos mesmos, preferivelmente misturando-se o agente de acoplamento com o(s) polímero(s) sob condições que permitam mistura suficiente antes da reação para evitar quantidades irregulares de reação localizada, submetendo-se então a mistura resultante a calor
15 suficiente para reação. Preferivelmente, uma mistura substancialmente uniforme de agente de acoplamento e polímero é formada antes da exposição a condições nas quais ocorra acoplamento de cadeia. Uma mistura substancialmente uniforme é aquela na qual a distribuição
20 de agente de acoplamento no polímero é suficientemente homogênea para ser evidenciada por um polímero com uma viscosidade de fusão após tratamento de acordo com a prática da invenção, pelo menos (a) mais alta a uma frequência angular baixa (ex: 0,1 rad/seg), ou (b) mais
25 baixa a uma frequência angular mais alta (ex: 100 rad/seg), do que aquela do mesmo polímero que não foi tratado com o agente de acoplamento, mas que foi submetido ao mesmo histórico de cisalhamento e térmico. Assim, preferivelmente, na prática da invenção, a
30 decomposição do agente de acoplamento ocorre após mistura suficiente para resultar numa mistura substancialmente uniforme de agente de acoplamento e polímero. Essa mistura é preferivelmente obtida com o polímero no estado fundido ou derretido, ou seja, acima da temperatura de
35 fusão cristalina ou numa condição dissolvida ou finalmente dispersada ao invés de numa massa sólida ou na forma de particulado. A forma fundida ou derretida é mais

preferida para garantir homogeneidade ao invés de concentrações localizadas na superfície.

Qualquer equipamento é apropriadamente utilizado, preferivelmente equipamentos que possam prover mistura e controle de temperatura suficiente nos mesmos equipamentos, porém vantajosamente a prática da invenção é levada a cabo em dispositivos tais como extrusora ou um dispositivo estático de mistura de polímero, tal como um misturador Brabender. O termo extrusora é utilizado, em seu sentido mais amplo, para incluir dispositivos como um dispositivo que extruda pelotas ou peletizador. Convenientemente, quando existe uma etapa de extrusão de fundido entre a produção do polímero e seus uso, ocorre pelo menos uma etapa do processo da invenção na etapa de extrusão de fundido. Embora esteja previsto no escopo da invenção que a reação ocorra num solvente ou outro meio, é preferido que a reação seja numa fase volumétrica para evitar etapas posteriores para remoção do solvente ou de outro meio. Para esse fim, um polímero acima da temperatura de fusão cristalina é vantajoso para misturação homogênea e para atingir uma temperatura de reação (a temperatura de decomposição de sulfonil azida). Numa concretização preferida, o processo da presente invenção ocorre num único recipiente, ou seja, a mistura do agente de acoplamento e do polímero ocorre no mesmo recipiente de aquecimento do agente de acoplamento até temperatura de decomposição. O recipiente é preferivelmente uma extrusora de dupla rosca, mas é também vantajosamente uma extrusora de rosca simples, um misturador de batelada ou uma zona de mistura estática para misturar o polímero no lado posterior de um processo de produção. O recipiente de reação mais preferivelmente possui pelo menos duas zonas de temperaturas diferentes pelas quais passa uma mistura de reação, a primeira zona vantajosamente sendo a uma temperatura que é pelo menos a temperatura de fusão cristalina ou a temperatura de amolecimento do(s) polímero(s) e preferivelmente inferior

à temperatura de decomposição dos agentes de acoplamento e a segunda zona sendo a uma temperatura suficiente para decomposição do agente de acoplamento. A primeira zona é preferivelmente a uma temperatura suficientemente alta para amolecer o polímero e permitir que ele se combine com o agente de acoplamento através de mistura distributiva até uma mistura substancialmente uniforme. Para polímeros que possuem pontos de amolecimento acima da temperatura de decomposição do agente de acoplamento (preferivelmente maior que 200°C), e especialmente quando a incorporação de um polímero com fusão mais baixa (tal como num concentrado) é indesejável, a concretização preferida para incorporação do agente de acoplamento é misturar o agente de acoplamento em solução ou mistura no polímero, para permitir a embebição do polímero (absorção ou adsorção pelo menos de parte do agente de acoplamento), e então evaporação do solvente. Após evaporação, a mistura resultante é extrudada. O solvente é preferivelmente um solvente para o agente de acoplamento, e mais preferivelmente também para o polímero, quando este é solúvel, tal como no caso de polycarbonato. Tais solventes incluem solventes polares tais como acetona, THF (tetrahidrofurano) e hidrocarbonetos clorados, tal como cloreto de metileno. Alternativamente, outros compostos não-polares tais como óleos minerais nos quais o agente de acoplamento é suficientemente miscível para dispersar o agente de acoplamento num polímero são utilizados. Para evitar a etapa extra e o custo resultante de re-extrusão e para garantir que o agente de acoplamento seja bem misturado ao polímero, em concretizações preferidas alternativas, é preferido que o agente de acoplamento seja adicionado à área pós-reator de uma usina de processamento de polímero. Por exemplo, num processo de produção de polietileno em pasta, o agente de acoplamento é adicionado na forma de pó ou líquido ao polietileno em pó após o solvente ser removido por decantação e antes do

processo de secagem e extrusão por densificação. Numa concretização preferida, quando os polímeros são preparados num processo em fase gasosa, o agente de acoplamento é preferivelmente adicionado na forma de pó ou líquido ao polietileno em pó antes da extrusão por densificação. Numa concretização alternativa, quando um polímero é feito num processo em solução, o agente de acoplamento é preferivelmente adicionado à corrente de fundido de polímero após desvolatização e antes do processo de extrusão e peletização.

A prática do processo da invenção para modificar a reologia de polímeros produz polímeros acoplados em cadeia ou de reologia modificada, ou seja, os polímeros que possuem sulfonamida, amina, carboxamida substituído com alquila ou com arila, fosforamida substituído com alquila ou arila, metileno substituído com alquila ou arila acoplando entre diferentes cadeias poliméricas. Os compostos resultantes vantajosamente mostram viscosidade sob baixo cisalhamento mais alta do que o polímero original devido ao acoplamento de cadeias poliméricas longas às cadeias poliméricas principais. Polímeros com distribuição monomodal de peso molecular amplo (MWD de 3,0 e maior) e níveis de gel inferiores a 10 por cento, conforme determinados através de extração de xileno mostram menor melhoria do que o efeito dramático observado em polímero com MWD estreito (ex: MWD = de cerca de 2,0) com gel inferior a 10 por cento, conforme determinado por extração de xileno. Alternativamente, os habilitados na técnica reconhecerão ser possível preparar polímeros com polidispersidade mais ampla (ex: MWD maior que cerca de 2,0) misturando-se polímeros de baixa polidispersidade, seja através de combinação pós-reator, ou preparando-se os polímeros numa configuração de reatores múltiplos onde as condições de cada reator são controladas para prover um polímero com peso molecular e MWD desejados para cada resina de componente específico do produto final.

A modificação de reologia leva a polímeros que possuem propriedades reológicas controladas, especificamente resistência de fundido melhorada, conforme evidenciado por viscosidade sob baixo cisalhamento aumentada, melhor
5 capacidade para reter óleo, resistência a risco e abrasão melhorada, pega melhorada, resistência pré-cura (fundido) melhorada, maior orientação em processos de alto cisalhamento e alta extensão, tal como moldagem por injeção, extrusão de película (soprada e fundida),
10 calandragem, rotomoldagem, produção de fibra, extrusão de perfil, espumas, e isolamento de fios e cabos, conforme medido por $\tan \delta$ conforme adiante descrito, elasticidade por viscosidade a 0,1 rad/seg e 100 rad/seg, respectivamente. Acredita-se também que esse processo
15 possa ser usado para produzir dispersões com propriedades melhoradas de viscosidade sob baixo cisalhamento mais alta do que a do polímero não modificado conforme medido por Espectroscopia Mecânica Dinâmica (DMS).

Polímeros com reologia modificada são úteis como artigos
20 grandes moldados a sopro devido à viscosidade em baixo cisalhamento mais alta do que o polímero não modificado e a manutenção da viscosidade em alto cisalhamento para processabilidade conforme indicado pela viscosidade em cisalhamento alto, espumas para estrutura celular estável
25 conforme medida por viscosidade em baixo cisalhamento, película soprada para melhor estabilidade de bolha, conforme medido por viscosidade em baixo cisalhamento, fibras para melhor fiabilidade conforme medido por viscosidade em alto cisalhamento, isolamento de cabos e
30 fios para resistência pré-cura para evitar arqueamento ou deformação do polímero no fio conforme medido por viscosidade em baixo cisalhamento, que são aspectos da invenção.

Polímeros com reologia modificada de acordo com a prática
35 da invenção são superiores aos materiais poliméricos de partida não modificados correspondentes para essas aplicações, devido à elevação de viscosidade,

preferivelmente de cerca de pelo menos 5 por cento a taxas de cisalhamento baixas (0,1 rad/seg), resistências de fundido suficientemente altas para evitar deformação durante o processamento térmico (ex: para evitar 5 arqueamento durante termoformação ou extrusão de perfil) ou para obter resistência de bolha durante moldagem a sopro, e viscosidades com taxa de cisalhamento alta suficientemente baixas para facilitar a moldagem e a extrusão. Composições compreendendo copolímero em 10 multibloco com reologia modificada possuem preferivelmente relação de viscosidade (relação de viscosidade de cisalhamento a 0,1 rad/seg para viscosidade de cisalhamento a 100 rad/seg medida a 190°C) superior a 5, preferivelmente superior a 10 e mais 15 preferivelmente superior a 20, e o mais preferivelmente superior a 30. Esses atributos reológicos permitem enchimento mais rápido dos moldes de injeção a altas taxas do que os materiais de partida não modificados, o arranjo das espumas (estrutura celular estável) conforme 20 indicado pela formação de espuma de célula fechada com densidade mais baixa, preferivelmente com resistência à tração mais alta, propriedades de isolamento, e/ou deformação permanente à compressão do que os obtidos mediante o uso de acoplamento ou modificação de reologia 25 utilizando agente de acoplamento que geram radicais livres, devido à viscosidade de fusão alta. Vantajosamente, a dureza e a resistência à tração do material de partida são mantidas. Adicionalmente, a propriedade de deformação permanente à compressão 30 (particularmente a alta temperatura tal como cerca de 70°C ou mais) é melhorada.

Os polímeros resultantes da prática da invenção são diferentes dos resultantes da prática dos processos do estado da técnica conforme demonstrado em CA 797.917. Os 35 polímeros da presente invenção mostram elasticidade de fundido melhorada, ou seja tan delta mais alto conforme medido por DMA, melhor estirabilidade, ou seja

resistência de fundido mais alta conforme medido por
tensão de fundido, menor empolamento conforme medido por
abaulamento da matriz de moldagem a sopro, e menor
contração conforme medida por contração do molde do que o
5 polímero não modificado e o equivalente de MWD amplo
(maior que cerca de 3,0 Mw/Mn) na termoformação e moldagem
a sopro de peça grande.

Composições e Misturas contendo os Interpolímeros
Olefínicos Funcionalizados

10 Os interpolímeros olefínicos funcionalizados da invenção
podem ser misturados com um ou mais outros polímeros para
melhorar o desempenho, processabilidade e/ou custo da
mistura resultante.

Polímeros adequados para mistura com os interpolímeros
15 olefínicos funcionalizados da invenção incluem
copolímeros em multibloco não funcionalizados, outros
copolímeros em multibloco funcionalizados, polímeros
termoplásticos e não termoplásticos, incluindo polímeros
naturais e sintéticos. Polímeros representativos para
20 mistura incluem polipropileno (tanto o polipropileno
modificador de impacto, polipropileno isotático,
polipropileno atático, e copolímeros aleatórios de
etileno/propileno), diversos tipos de polietileno (PE),
inclusive Polietileno de Baixa Densidade de alta pressão
25 e radical livre (LDPE), Polietileno Linear de Baixa
Densidade Ziegler Natta (LLDPE), PE de metaloceno,
inclusive PE em reator múltiplo (misturas "em reator" de
PE Ziegler-Natta e PE de metaloceno, tal como produtos
descritos nas patentes americanas 6.545.088, 6.538.070,
30 6.566.446, 5.844.045, 5.869.575 e 6.448.341, etileno
acetato de vinila (EVA), copolímeros de etileno/álcool
vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por
impacto, acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS),
copolímeros em bloco de estireno/butadieno, e derivados
35 hidrogenados dos mesmos (SBS e SEBS), e poliuretanos
termoplásticos. Polímeros homogêneos, tais como os
plastômeros e elastômeros olefínicos, copolímeros

baseados em etileno e propileno (por exemplo, polímeros comercializados sob a marca VERSIFY™, da The Dow Chemical Company, e VISTAMAXX™, da ExxonMobil, podem também ser úteis como componentes em misturas compreendendo os interpolímeros funcionalizados.

Polímeros adicionais para mistura incluem, porém não se restringem a poliamidas, poliésteres, policarbonato, outros termoplásticos de engenharia, álcool polivinílico, cloreto de polivinilideno, cloreto de polivinila, e produtos naturais, tais como celulose e fibras de lã. Poliamidas apropriadas incluem, porém não se restringem a poliamidas alifáticas, tais como policaprolactam (náilon 6), poli(hexametileno adipamida) (náilon 6.6), poli(hexametileno sebacamida) e poliamidas aromáticas (ou poliaramidas). Poliésteres adequados incluem, porém não se restringem a poli(etileno tereftalato) (PET) e poli(butileno tereftalato) (PBT). Sistemas termofixos tais como epóxis, poliésteres insaturados, e similares, podem ter os polímeros em multibloco funcionalizados misturados neles misturados antes da cura ou durante a cura do sistema termofixo.

Numa concretização, a invenção provê composições termoplásticas, compreendendo um polímero matriz termoplástico, especialmente uma poliamida, poliéster ou poliolefina, tal como polipropileno, e uma fase dispersa contendo uma morfologia de núcleo-invólucro ou de núcleo-invólucro múltiplo. O invólucro compreende um interpolímero em multibloco funcionalizado de acordo com a invenção, e o núcleo compreende o interpolímero não funcionalizado em multibloco e/ou outros tipos de poliolefinas.

O interpolímero base não funcionalizado em multibloco pode também formar partículas do tipo núcleo-invólucro interno com blocos cristalinos ou semi-cristalinos duros na forma de um "núcleo", contornado por blocos moles ou elastoméricos, formando um "invólucro" em torno dos domínios oclusos do polímero duro. Essas partículas podem

ser formadas e dispersadas dentro do polímero matriz pelas forças incorridas durante a combinação ou mista de fundido.

Essas morfologias desejadas de núcleo-invólucro ou
5 núcleo-invólucro múltiplo podem resultar de, ou ser aumentadas por interações químicas entre a porção funcionalizada do interpolímero base e a resina matriz. Essas interações químicas podem resultar em ligações covalentes ou associações não covalentes. Por exemplo,
10 enxertos de anidrido maleico podem formar ligações amida com aminas terminais de uma poliamida, ou formar ligações éster com hidroxilas terminais de um poliéster. As interações químicas podem também derivar de associações aumentadas entre os grupos funcionais dos interpolímeros
15 olefínicos funcionalizados e porções químicas no polímero matriz. Tais associações incluem, porém não se restringem a interações dipolo-dipolo, ligação de hidrogênio, interações hidrofílicas e interações hidrofóbicas.

Misturas adicionais incluem misturas de poliolefina
20 termoplástica, misturas de elastômero termoplástico, vulcanisitos termoplásticos e misturas de polímero estirênico. Misturas de poliolefina termoplástica e de vulcanisitos termoplásticos podem ser preparadas combinando-se os polímeros funcionalizados em multibloco,
25 incluindo derivados insaturados dos mesmos, com uma borracha opcional, inclusive copolímeros em bloco convencionais, especialmente um copolímero em bloco SBS, e opcionalmente, um agente reticulante ou vulcanizante (incluindo peróxidos e/ou outros coagentes). As misturas
30 de poliolefina termoplástica são geralmente preparadas misturando-se os copolímeros em multibloco funcionalizados com uma poliolefina, e opcionalmente um agente reticulante ou vulcanizante. As misturas anteriormente citadas podem ser usadas na formação de um
35 objeto moldado, e opcionalmente para reticular o artigo moldado resultante. Um procedimento similar, utilizando componentes diferentes, foi previamente descrito na

patente americana 6.797.779, aqui incorporada por referência. Copolímeros em bloco convencionais apropriados possuem desejavelmente uma viscosidade Mooney ($ML_{1+4}@100^{\circ}C$) na faixa de 10 a 135, mais preferivelmente de 25 a 100, e o mais preferivelmente de 30 a 80. Poliolefinas apropriadas incluem polietileno linear ou de baixa densidade, polipropileno (inclusive versões atáticas, isotáticas, sindiotáticas e modificadas por impacto dos mesmos), e poli(4-metil-1-penteno). Polímeros estirênicos apropriados incluem poliestireno, poliestireno modificado com borracha (HIPS), copolímeros de estireno/acrilonitrila (SAN), SAN modificado com borracha (ABS ou AES), e copolímero de estireno anidrido maleico.

Misturas, conforme aqui descritas, podem ser preparadas através de mistura ou amassamento dos respectivos componentes a uma temperatura em torno ou acima da temperatura de ponto de fusão de um ou ambos os componentes. Para alguns copolímeros em multibloco funcionalizados, essa temperatura pode estar acima de $90^{\circ}C$, o mais geralmente acima de $100^{\circ}C$, e o mais preferivelmente acima de $110^{\circ}C$. Os equipamentos típicos para mistura ou amassamento de polímero, capazes de atingir as temperaturas desejadas e capazes de plastificar a mistura sob fusão, podem ser empregados. Esses incluem moinhos, amassadores, extrusoras (tanto de rosca simples como de rosca dupla), misturadores Banbury, calandras, e similares. A seqüência de mistura e o método podem depender da composição final. Uma combinação de misturadores Banbury e misturadores contínuos podem também ser empregados, tal como um misturador Banbury, seguido de um misturador de moinho, seguido de uma extrusora.

As composições de mistura podem conter óleos de processamento, plastificantes, e auxiliares de processamento. Os óleos para processamento de borracha possuem uma certa designação ASTM, e os óleos para

processamento parafínicos, naftênicos ou aromáticos são todos apropriados para uso. Geralmente, de 0 a 150 partes, mais preferivelmente de 0 a 100 partes, e o mais preferivelmente de 0 a 50 partes de óleo por 100 partes de polímero total são empregadas. Quantidades maiores de óleo podem tender a melhorar o processamento do produto resultante às custas de algumas propriedades físicas. Auxiliares de processamento adicionais incluem ceras convencionais, sais de ácido graxo, tais como estearato de cálcio ou estearato de zinco, (poli)álcoóis incluindo glicóis, éteres de (poli) álcool, incluindo glicol éteres (poli)ésteres incluindo ésteres de (poli)glicol, e derivados de sal metálico, especialmente metal do Grupo 1 ou 2 ou de sal de zinco dos mesmos.

Composições, inclusive as misturas termoplásticas de acordo com a invenção, podem também conter agentes antiozonantes e antioxidantes conhecidos por um químico na área de borracha. Os agentes antiozonantes podem ser protetores físicos, tais como materiais cerosos que sobem à superfície e protegem a peça do oxigênio ou ozônio, ou podem ser protetores químicos que reagem com oxigênio ou ozônio. Protetores químicos apropriados incluem fenóis estirenados, fenol butilado octilado, di(dimetilbenzil)fenol butilado, p-fenilenodiaminas, produtos de reação butilados, produtos de p-cresol e diciclopentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioéster, e suas misturas. Alguns nomes comerciais representativos de tais produtos são o antioxidante WingstayTM, antioxidante PolystayTM100, antioxidante WingstayTMLHS, antioxidante WingstayTMK, antioxidante WingstayTM 29, antioxidante WingstayTM SN-1, e os antioxidantes IrganoxTM. Em algumas aplicações, os antioxidantes e os antiozonantes utilizados, serão não-manchantes e não-migratórios.

Para prover estabilidade adicional contra radiação UV, estabilizantes de luz de amina impedida (HALS) e

absorventes UV podem também ser usados. Exemplos apropriados incluem TinuvinTM123, TinuvinTM144, TinuvinTM622, TinuvinTM765, TinuvinTM770 e TinuvinTM780, da Ciba Specialty Chemicals, e ChemisorbTMT944, da Cytex
5 Plastics, Houston TX, USA. Um ácido de Lewis pode ser adicionalmente incluído num composto HALS para atingir qualidade superficial superior, conforme descrito na patente americana 6.051.681.

Para algumas composições, um processo de mistura
10 adicional pode ser empregado para pré-dispersar os antioxidantes, os antiozonantes, negro de carvão, absorventes UV, e/ou estabilizantes de luz para formar um lote padrão, e posteriormente, para formar misturas poliméricas dos mesmos.

15 Agentes reticulantes apropriados (também designados agentes de cura ou vulcanizantes), para uso na presente invenção incluem compostos à base de enxofre, à base de peróxido ou fenólicos. Exemplos dos materiais anteriormente citados são encontrados no estado da
20 técnica, inclusive nas patentes americanas 3.758.643, 3.806.558, 5.051.478, 4.104.210, 4.130.535, 4.202.801, 4.271.049, 4.340.684, 4.250.273, 4.927.882, 4.311.628 e 5.248.729, todas aqui incorporadas por referência.

Quando são empregados os agentes de cura à base de
25 enxofre, também podem ser usados aceleradores e ativadores de cura. Os aceleradores são utilizados para controlar o tempo e/ou temperatura necessários para vulcanização dinâmica, e para melhorar as propriedades do artigo reticulado resultante. Numa concretização, é utilizado um
30 acelerador único ou acelerador primário. O(s) acelerador(es) primário(s) podem ser usados em quantidades totais variando de cerca de 0,5 a cerca de 4, preferivelmente de cerca de 0,8 a cerca de 1,5 phr, com base no peso total da composição. Em outra concretização,
35 a combinação de um acelerador primário e de um secundário pode ser usada, com o acelerador secundário sendo usado em quantidades menores, tal como de cerca de 0,05 a cerca

de 3 phr, para ativar, e melhorar as propriedades do artigo curado. As combinações de aceleradores geralmente produz artigos com propriedades um pouco melhores do que as produzidas mediante o uso de um acelerador único. Além disso, podem ser usados aceleradores de ação retardada que não sejam afetados pelas temperaturas normais de processamento, mas que ainda assim produzam uma cura satisfatória a temperaturas normais de vulcanização. Retardadores de vulcanização também podem ser usados.

Tipos apropriados de aceleradores que podem ser usados na presente invenção são aminas, dissulfetos, guanidinas, tiouréias, tiazóis, tiuram, sulfenamidas, ditiocarbamatos, e xantatos. Preferivelmente, o acelerador primário é uma sulfenamida. Se um segundo acelerador for utilizado, o acelerador secundário é preferivelmente um composto de guanidina, ditiocarbamato ou tiuram. Certos auxiliares de processamento e ativadores de cura, tal como ácido esteárico e ZnO podem também ser usados. Quando agentes de cura baseados em peróxido são utilizados, co-ativadores ou coagentes podem ser usados em combinação com os mesmos. Coagentes apropriados incluem triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), cianurato de trialila (TAC), isocianurato de trialila (TAIC) entre outros. O uso de reticulantes de peróxido e coagentes opcionais, usados para vulcanização dinâmica parcial ou completa, são conhecidos no estado da técnica, e descritos por exemplo na publicação "Peroxide Vulcanization of Elastomer", vol. 74, No. 3, julho-agosto de 2001.

Quando a composição contendo copolímero em multibloco funcionalizado for pelo menos parcialmente reticulada, o grau de reticulação pode ser medido dissolvendo-se a composição num solvente durante um tempo específico, e calculando-se o gel percentual ou o componente não extraível. O gel percentual normalmente aumenta com o aumento dos níveis de reticulação. Para artigos curados

de acordo com a invenção, o teor de gel percentual está geralmente na faixa de 5 a 100 por cento.

Os copolímeros em multibloco funcionalizados da invenção, bem como misturas dos mesmos, podem possuir
5 processabilidade melhorada em comparação com as composições do estado da técnica, devido à viscosidade de fusão mais baixa. Assim, a composição ou mistura pode também ter uma aparência superficial melhorada, especialmente quando formada num artigo moldado ou
10 extrudado. Ao mesmo tempo, as composições e misturas da presente invenção podem também possuir propriedades de resistência de fundido melhoradas, permitindo assim que os copolímeros em multibloco melhorados da presente invenção e suas misturas, especialmente misturas TPO,
15 sejam vantajosamente empregadas em aplicações de espuma e termoformação, quando a resistência de fundido é inadequada.

As composições termoplásticas e termofixas, cada qual contendo copolímero em multibloco funcionalizado, de
20 acordo com a invenção, podem também conter cargas orgânicas ou inorgânicas ou outros aditivos tais como amido, talco, carbonato de cálcio, fibras de vidro, fibras poliméricas (inclusive náilon, raion, algodão, poliéster e poliaramida), fibras metálicas, flocos ou
25 partículas, silicados em camadas expansíveis, fosfatos ou carbonatos, tais como argilas, mica, sílica, alumina, aluminosilicatos ou aluminofosfatos, "whiskers" de carbono, fibras de carbono, nanopartículas incluindo nanotubos, wolastonita, grafite, zeólitos, e cerâmicas,
30 tal como carbeto de silício, nitreto de silício ou titânias. Agentes de acoplamento baseados em silano ou outros agentes de acoplamento podem também ser empregados para melhor ligamento de carga.

As composições termoplásticas da presente invenção,
35 inclusive as misturas anteriormente citadas, podem ser processadas através de técnicas de moldagem convencionais, tais como moldagem por injeção, moldagem

por extrusão, termoformação, moldagem em casquilha, sobremoldagem, moldagem por inserção, moldagem por sopro, e outras técnicas. Películas, inclusive películas multicamada, podem ser produzidas através de processos de fundição ou estiramento, inclusive processos de película soprada.

Exemplos da presente invenção

Maleatação de Polímeros Base

Polímeros Base

Uma descrição dos polímeros base utilizados nos exemplos abaixo é mostrada na Tabela de Polímeros Base. O comonômero em cada polímero base é o 1-octeno. Nos estudos que se seguem, o EO885 enxertado, o EO870 enxertado e o EO875 enxertado serve como exemplos comparativos. A Multi-Block R6 enxertada, a Multi-Block R9 enxertada, a Multi-Block R21 enxertada e a Multi-Block R22 enxertada são exemplos de resinas da invenção. A Multi-Block R6 e a Multi-Block R9 são similares ao polímero do Exemplo 5 na Tabela 2 abaixo.

20 Tabela de Polímeros Base

Polímero base	Densidade 9g/cc)	Índice de fusão (I ₂) g/10 min	Tipo de copolímero	Tipo Bloco
EO885	0.885	1.5	aleatório	NA
EO870	0.870	5.0	aleatório	NA
EO875	0.875	3.0	aleatório	NA
Multi-Block R6	0.879	1.09	aleatório	Curto
Multi-Block R9	0.883	0.87	aleatório	Curto
Multi-Block R21	0.877	4.7	aleatório	Longo
Multi-Block R22	0.877	4.6	aleatório	curto

NA=não aplicável

Índice de fusão (I₂): 190°C/2,16 kg

Exemplos de Polimerização em Solução Contínua de Multi-Block R21 e Multi-Block R22, Catalisador A1/B2 + DEZ

Polimerizações em solução contínua foram conduzidas num reator bem misturado computadorizado. Solvente de alcanos mistos purificados (IsoparTME da Exxon Mobil, Inc.), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (quando utilizados) foram combinados e alimentados a um reator de 102 L. As

alimentações ao reator foram medidas através de controladores de massa-fluxo. A temperatura da corrente de alimentação foi controlada mediante o uso de um trocador de calor refrigerado a glicol antes de ingresso no reator. As soluções de componente catalisador foram medidas utilizando bombas e medidores de fluxo de massa. O reator foi operado cheio de líquido a uma pressão de aproximadamente 550 psig. Quando da saída do reator, água e aditivo foram injetados na solução de polímero. A água hidroliza os catalisadores, e conclui as reações de polimerização. A solução pós-reator foi então aquecida em preparação para uma desvolatização em dois estágios. O solvente e os monômeros não reagidos foram removidos durante o processo de desvolatização. O fundido de polímero foi bombeado para uma matriz para corte de pelota submerso. As condições de processo estão resumidas na Tabela de Condições de Processo.

Condições de Processo para Multi-Block R21 e Multi-Block R22

	Multi-Block R21	Multi-Block R22
C_2H_4 (lb/h) *	55.53	54.83
C_8H_{16} (lb/h)	30.97	30.58
Solvente (lb/h)	324.37	326.33
H_2 (sccm ¹)	550	60
T (°C)	120	120
Cat A1 ² (ppm)	600	600
Fluxo Cat A1 (lb/h)	0.216	0.217
Cat B2 ³ P (ppm)	200	200
Fluxo cat B2 (lb/h)	0.609	0.632
Conc.DEZ % em peso	3.0	3.0
Fluxo DEZ (lb/hr)	0.69	1.39
Conc.Cocat1 (ppm)	4500	4500
Fluxo cocat1 (lb/h)	0.61	0.66
Conc.cocat2 (ppm)	525	525
Fluxo Cocat2 (lb/h)	0.33	0.66
[DEZ] ⁴ em polímero (ppm)	246	491
Taxa de polimerização ⁵ (lb/hr)	84.13	82.56
Conversão ⁶ (% em peso)	88.9	88.1
Polímero (% em peso)	17.16	17.07
Eficiência ⁷	293	280

* 1 lb/h = 0,45 kg/h

¹ padrão cm³/min

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

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

⁴ ppm no produto final calculado por balanço de massa

⁵ taxa de produção de polímero

⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

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

Processo de Maleatação de Fundido

Exemplo : Maleatação de Fundido - Misturador Haake

Procedimento Representativo

O polímero base (45,0 gramas) foi adicionado a um
 15 misturador Haake Rheomix 600P, pré-aquecido até 170°C, e
 girando a 10 RPM. A velocidade do misturador foi
 aumentada em etapas, durante um período de dois minutos,
 até 60 RPM. Anidrido maleico (MAH, 1,39 gramas) foi então
 adicionado ao misturador, e a mistura resultante foi
 20 misturada durante três minutos. Em seguida, uma solução a
 10% em peso de 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butilperoxi)hexano
 em dodecano (0,0895 gramas) foi injetada ao misturador e
 a mistura prosseguiu por mais 6,25 minutos. A resina
 enxertada, isolada do misturador, tinha uma MFR de 1,5
 25 (ASTM D-1238 a 190°C/2,16 kg).

A resina isolada foi dissolvida em xileno quente a uma
 concentração de 2-5% em peso. A solução de resina foi
 então precipitada em acetona (5x o volume de solução de
 xileno) e a resina precipitada foi coletada e imersa em
 30 acetona, e então coletada e secada até peso constante.

A resina secada foi titulada com K⁺OH 0,02N para
 determinar a quantidade de anidrido maleico enxertado. O
 polímero secado e precipitado foi titulado dissolvendo-se
 0,3 a 0,5 gramas de polímero em cerca de 150 ml de xileno
 35 refluxante. Quando da dissolução completa, água
 deionizada (quatro gotas) foi adicionada à solução, e a
 solução refluxada durante uma hora. Em seguida, azul de

timol a 1% (algumas gotas) foi adicionado à solução e a solução foi super titulada com KOH 0,02N em etanol, conforme indicado pela formação de uma cor púrpura. A solução foi então retro-titulada até um ponto final
5 amarelo, com HCl 0,05N em isopropanol.

Os resumos dos dados para os experimentos de maleatação de fundido nos interpolímeros de base com índices de fusão de aproximadamente um a cinco são mostrados nas Tabelas de Dados de Maleatação de Fundido.

Tabela de Dados sobre Maleatação de Fundido

Polímero	Solução Peróxido gramas R*/100g (meia- (mmoles)	Radicais peróxido* mmol vidas)	Alimen- tação MAH % em peso	Alimen- tação MAH g (mmoles)	Torque Nm (rpm)	MFR de produto final g/10 min	% em peso MAH enxerta- do	T _m °C	T _{cr} °C
EO885 (conf. recebido)	-	-	-	-	-	1.48	-	85	59
EO885 (somente termicamente tratado)	-	-	-	-	36.5 (75)	0.54	-	-	-
EO885 (somente termicamente tratado)	-	-	-	-	13.2 (60)	0.79	-	-	-
EO885	0.0891** (0.292)	2.5 (10 half- lives)	3.0	1.39 (14.2)	24.6	0.00 (curado)	-	-	-
EO885	0.0876** (0.287)	2.5 (10 half- lives)	5.0	2.37 (24.2)	25.0	0.00 (curado)	-	-	-
EO885	0.0907 (0.0297)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	12.6	0.43	0.23	82	60
EO885	0.0892 (0.0292)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	13.2	0.35	0.29	83	59
Multi-Block R6 (como rec.)	-	-	-	-	-	1.09	-	119	93
Multi-bloco R6 (Termica- mente tratado - 1700C/60 rpm)	-	-	-	-	13.0	0.547	-	-	-
Multi-Block R6	0.0895 (0.0293)	0.25	3.0	1.39	13.2	0.074	0.39	118	91
Multi-Block R6	0.0898 (0.0294)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	13.5	0.043	0.54	117	90
Multi-Block R9 (como rec.)	-	-	-	-	-	0.87	-	124	100
Multi-Block R9 (Termica- mente tratado-1700C/60rpm)	-	-	-	-	13.0	0.85	-	-	-
Multi-Block R9	0.0880 (0.0288)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	13.0	0.26	0.39	122	100
Multi-Block R9	0.0856 (0.0280)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	13.8	0.17	0.45	122	100

Quantidade teórica de radicais; ** peróxido adicionado conforme recebido sem diluição; MRF: 190°C/2,16kh; Tm = pico de ponto de fusão, primeiro aquec. 10°C/min; Tcr= temperatura cristalização, resfriamento 10°C/min de 200°C

Tabela de Dados sobre Maleatação de Fundido (continuação)

Polímero	Solução Peróxido gramas (mmoles)	Radicais peróxido* mmol R*/100g (meia-vidas)	Alimen- tação MAH % em peso	Alimentação MAH gramas (mmoles)	Torque Nm (rpm)	MFR de produto final g/10 min	% em peso MAH enxer- tado	T _m °C	T _{cr} °C
EO870 (conf. recebido)	-	-	-	-	-	4.46	-	53	43
EO870 (Termicamente Tratado 170oC @ 60 rpm)	-	-	-	-	5.2	4.10	-	-	-
EO870	0.1728(0.0566)	0.50	1.0	0.454(4.63)	6.1	1.29	0.59	69	39
EO870	0.1625(0.0533)	0.50	3.0	1.39(14.2)	6.8	0.477	0.58	68	40
EO870	0.1761(0.0577)	0.50	5.0	2.37(24.2)	6.5	0.466	0.58	68	39
EO870	0.0889(0.0291)	0.25	1.0	0.454(4.63)	6.3	2.07	0.36	67	40
EO870	0.0889(0.0291)	0.25	3.0	1.39(14.2)	-	2.38	0.28	69	40
EO870	0.0895(0.0293)	0.25	5.0	2.37(24.2)	5.7	2.35	0.21	69	39
EO870	0.0846**(0.0139)	0.125	1.0	0.454(4.63)	5.0	2.94	-	66	39
EO870	0.0869**(0.0142)	0.125	3.0	1.39(14.2)	4.8	2.69	-	-	41
EO870	0.0869**(0.0142)	0.125	5.0	2.37(24.2)	5.0	2.39	-	68	40

* Quant.teórica de radicais

** Peróxido adicionado como solução 5,0% em peso em dodecano

Tm = pico ponto de fusão, primeiro aquecimento, 10°C/min

Tcr= temperatura cristalização, resfriamento 10°C/min de 200°C

MFR: 190°C/2,16 kg

Tabela de Dados sobre Maleatação de Fundido (cont.)

Polímero	Solução Peróxido gramas (mmoles)	Radicais peróxido* mmol R*/100g (meia-vidas)	Alimen- tação MAH % em peso	Alimen- tação MAH gramas (mmoles)	Torque Nm (rpm)	MFR de produto final g/10 min	% em peso MAH enxer- tado	T _m °C	T _{cr} °C
Multi-Block R21	-	-	-	-	-	4.98	-	125	93
Multi-Block R21 (Termicamente tratado 170oC @60 rpm)	-	-	-	-	4.8	4.70	-	-	-
Multi-Block R21	0.1760 (0.0577)	0.50	1.0	0.454	5.0	2.26	0.47	122	104
Multi-Block R21	0.1739 (0.0570)	0.50	3.0	1.39	6.6	0.512	0.75	122	102
Multi-Block R21	0.1729 (0.0567)	0.50	5.0	2.37 (24.2)	7.2	0.304	0.76	122	101
Multi-Block R21	0.0886 (0.0290)	0.25	1.0	0.454 (4.63)	4.5	3.10	0.29	124	103
Multi-Block R21	0.0893 (0.0293)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	6.2	1.46	0.53	123	103
Multi-Block R21	0.0908 (0.0298)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	6.7	1.07	0.57	123	102
Multi-Block R21	0.0858** (0.0141)	0.125	1.0	0.454 (4.63)	4.1	4.23	-	125	103
Multi-Block R21	0.0870** (0.0143)	0.125	3.0	1.39 (14.2)	4.8	2.52	-	-	104
Multi-Block R21	0.0872** (0.0143)	0.125	5.0	2.37 (24.2)	4.9	1.90	0.33	123	103

* Quant.teórica de radicais

** Peróxido adicionado como solução 5,0% em peso em dodecano

T_m = pico ponto de fusão, primeiro aquecimento, 10°C/minT_{cr}= temperatura cristalização, resfriamento 10°C/min de 200°C

MFR: 190°C/2,16 kg

Tabela de Dados sobre Maleatação de Fundido (cont.)

Polímero base	Sol.peró- xido gramas (mmoles)	Radicais peróxido* R./100g	Alim. MAH % peso	Alim. MAH gramas (mmoles)	Torque Nm (rpm)	MFR prod.final g/10 min	% Peso MAH enxert.	T _m °C	T _{cr} °C
Multi-Block R22	-	-	-	-	-	4.75	-	122	88
Multi-Block R22 (Termic.tratado 170oC @60 rpm)	-	-	-	-	5.2	4.43	-	-	-
Multi-Block R22	0.1686 (0.0553)	0.50	1.0	0.454	5.2	1.68	0.41	120	95
Multi-Block R22	0.1757 (0.0576)	0.50	3.0	1.39 (14.2)	7.8	0.262	0.75	118	94
Multi-Block R22	0.1753 (0.0575)	0.50	5.0	2.37 (24.2)	7.2	0.342	0.77	119	94
Multi-Block R22	0.0895 (0.0293)	0.25	1.0	0.454 (4.63)	4.9	2.78	0.42	120	98
Multi-Block R22	0.0897 (0.0294)	0.25	3.0	1.39 (14.2)	6.6	1.24	0.54	120	97
Multi-Block R22	0.0909 (0.0298)	0.25	5.0	2.37 (24.2)	6.7	1.03	0.62	120	95
Multi-Block R22	0.868** (0.0142)	0.125	1.0	0.454 (4.63)	4.5	3.75	-	121	120
Multi-Block R22	0.0854** (0.0140)	0.125	3.0	1.39 (14.2)	4.6	2.60	-	121	98
Multi-Block R22	0.0876** (0.0144)	0.125	5.0	2.37 (24.2)	5.1	1.52	0.38	121	97

Exemplo : Maleatação de Fundido - Enxerto de MAH em Interpolímero Olefínico numa Extrusora de Dupla Rosca

Resinas enxertadas em MAH foram preparadas num processo de extrusão reativo contínuo utilizando uma extrusora de
 5 dupla rosca. As resinas utilizadas para esse processo foram Eo980, E0875, Multi-Block R21, e Multi-Block R22. O aparelho era uma extrusora ZSK-30 de 30-mm com uma relação de comprimento-para-diâmetro de 35,67. O ponto de ajuste de temperatura na extrusora era de 235°C. A taxa
 10 de rotação de rosca era de 300 rpm. As pelotas de resina foram alimentadas na extrusora a uma taxa de 10 lb/h. O iniciador de peróxido era o 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano. Uma solução contendo aproximadamente 1,24% em peso de peróxido, 49,38% em peso de MAH, e 49,38% em
 15 peso de metil etil cetona, foi alimentada na extrusora a uma taxa de aproximadamente 6,17 g/min. Essa taxa de adição correspondia à adição de 4% em peso de MAH e 1000 ppm de peróxido com base na massa de resina. Uma porta de vácuo foi instalada na extremidade da extrusora para
 20 remover metil etil cetona e MAH não enxertado excedente. A resina enxertada deixou a extrusora e foi peletizada e coletada.

Aproximadamente 2,5g de cada resina enxertada foram dissolvidos em 100 ml de xileno em ebulição, e então
 25 precipitados despejando-se a solução em cinco volumes de acetona. Os sólidos foram coletados, secados e titulados para determinar o nível de MAH enxertado. A resina E0870 continha 1,85% em peso de MAH enxertado. A resina E0875 continha 1,85% em peso de MAH enxertado. A resina Multi-
 30 Block R21 continha 1,80% em peso de MAH enxertado. A resina Multi-Block R22 continha 1,49% em peso de MAH. As resinas enxertadas foram misturadas com uma resina de poliamida conforme discutido abaixo na seção intitulada Misturas de Poliamida/Resina Enxertada com MAH.

35 Processo de Maleatação em Solução

Exemplo : Procedimento Representativo de Maleatação em Solução

A poliolefina (resina Multi-Block, EO885 ou EO870) foi carregada num frasco de 250 ml. Em seguida, anidrido maleico (0,5g) e xileno anidro foram adicionados. A mistura foi agitada e aquecida até refluxo para dissolver o polímero e o anidrido maleico, e então a temperatura da solução foi reduzida para 120° C. Em seguida, uma solução contendo 0,03 g de peróxido de benzoíla (equivalente a 2,5mmol de radicais de benzoiloxi por 100g de polímero) em xileno foi adicionada à solução. A mistura foi deixada reagir durante 30 minutos a 120°C (aproximadamente 10 meia-vidas) e então a temperatura foi aumentada até refluxo. A solução foi refluxada durante uma hora para decompor totalmente o peróxido. O produto enxertado foi isolado despejando-se a mistura de reação em 500ml de acetona, coletando-se o sólido através de filtração e secando-se o sólido. O sólido foi então dissolvido em xileno em ebulição, precipitado em cinco volumes de acetona e secado. O produto enxertado foi analisado conforme acima descrito. O resumo dos dados é mostrado nas Tabelas de Maleatação em Solução abaixo.

Tabela de Dados sobre Maleatação em Solução

	EO885 (conf. Rece- bido)	EO885 (MAH enxer- tado)	Multi- Block R6 (conf. Rece- bido)	Multi- Block R6 (MAH enxer- tado)	Multi- Block R9 (conf. Rece- bido)	Multi- Block R9 (MAH enxer- tado)
MFR de resina (g/10 min)	1.48	0.26	1.09	0.12	0.87	0.21
MAH Enxer- tado (% peso)	NA	0.45	NA	0.49	NA	0.35

NA = não aplicável

MFR medido a 190°C/2,16 kg

Tabela de Dados sobre Maleatação em Solução

	EO885 (conf. Rece- bido)	EO870 (MAH enxer- tado)	Multi- Block R21 (conf. Rece- bido)	Multi- Block R21 (MAH enxer- tado)	Multi- Block R22 (conf. Rece- bido)	Multi- Block R22 (MAH enxer- tado)
MFR deresina (g/10 min)	4.46	2.57	4.98	2.26	4.75	1.99
MAH Enxertado (%peso)	NA	0.46	NA	0.37	NA	0.34

NA = não aplicável

MFR medido a 190°C/2,16 kg

Maleação de Fundido através de Processo de Embebição

Exemplo: Maleação de Fundido através de Processo de Embebição - Procedimento Representativo

- 5 Anidrido maleico (1,46g) e tolueno (7,7 ml) foram adicionados a um frasco de fundo redondo, de boca única com capacidade para 250 ml. A mistura foi lentamente aquecida para efetuar a dissolução. Em seguida, uma
- 10 solução de 10% em peso de 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butilperoxi)hexano em dodecano (0,0933 g) foi injetado no frasco, e 45,0 gramas da poliolefina (Multi-Block R21, Multi-Block R22 ou EO870) foram adicionados ao frasco. O frasco foi então submetido à rotação por um período da
- 15 noite para o dia, à temperatura ambiente, e seu conteúdo foi então secado ao ar. O produto secado ao ar foi então transferido para um misturador Haake Rheomix 600P, pré-aquecido a 170°C, e a uma rotação de 10 rpm. A velocidade de rotação foi aumentada em etapas até 60 rpm durante um período de dois minutos. Os conteúdos do misturador foram
- 20 misturados durante 9,25 minutos, e então analisados conforme acima descrito. Os dados estão resumidos na

Tabela de Dados sobre Maleatação através de Processo de Embebição

Resina	Sol.peró- xido gramas (mmoles)	Radicais peróxido* mmole R./100g	Alim. MAH % peso	Alim. MAH gramas (mmoles)	Torque Nm	MFR g/10 min	% Peso MAH enxertado	T _m °C	T _{cr} °C
EO870	0.0933 (0.0306)	0.27	3.1	1.46 (14.9)	5.5	3.52	-	68	40
Multi- Block R21	0.0933 (0.0306)	0.27	3.1	1.46 (14.9)	5.3	4.10	-	121	105
Multi- Block R22	0.0933 (0.0306)	0.27	3.1	1.46 (14.9)	5.6	3.47	-	121	99
Multi- Block R21	0.1866 (0.0612)	0.54	3.1	1.46 (14.9)	5.8	1.46	0.51	123	101

Maleatação em Estado Sólido

Exemplo : Maleatação em Estado Sólido - Multi-Block R21

Anidrido maleico (1,46 gramas, 14,9 mmoles) e tolueno (7,7 ml) foram adicionados a um frasco de fundo redondo de 1 boca com capacidade para 250 ml e o conteúdo do frasco foram aquecidos lentamente para efetuar a dissolução. Em seguida, uma solução contendo 7,4% em peso de peróxido de benzoíla em tolueno (1,91 gramas, 0,584 mmol) foi injetada no frasco, e a Multi-Block R21 (45,0 gramas) foi adicionado ao frasco. O conteúdo do frasco foi submetido à rotação da noite para o dia à temperatura ambiente e então secado ao ar. O produto secado ao ar foram recarregados num frasco de fundo redondo de 1 boca com capacidade para 250 ml e desoxigenado. O produto foi mantido sob nitrogênio, e agitado, enquanto se aquecia a 90°C durante 8 horas.

Uma alíquota de três gramas de produto foi trazida à ebulição em ~135 ml de xilenos ferventes e a fração solúvel foi precipitada em ~600ml de acetona agitada. O produto precipitado foi coletado por filtração, lavado e imerso em acetona fresca, recoletado e secado até peso constante a aproximadamente 55°C num forno a vácuo. A análise de FTIR de uma película prensada do polímero precipitado mostrou os carbonilas característicos de anidrido maleico enxertado/anidrido succínico (e formas hidrolisadas em ~1711 cm^{-1} , ~1789 cm^{-1} , e ~1865 cm^{-1} . Através de titulação, a porcentagem em peso de anidrido maleico enxertado foi de 0,47%. O produto tinha um ponto de fusão de 122°C, determinado por DSC, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O produto tinha uma temperatura de cristalização de 100°C, determinada por DSC, a uma taxa de resfriamento de 10°C/min, de 200°C.

Exemplo: Maleatação em Estado Sólido - Multi-Block R21

Anidrido maleico (1,46 gramas, 14,9 mmoles) e tolueno (7,7 ml) foram adicionados a um frasco de fundo redondo de 1 boca com capacidade para 250 ml. Os conteúdos foram aquecidos lentamente para efetuar dissolução. Uma solução

contendo 7,4% em peso de peróxido de benzoíla em tolueno (0,38 gramas, 0,116 mmol) foi injetada no frasco, e Multi-Block R21 (45,0 gramas) foi adicionado ao frasco. Os conteúdos do frasco foram submetidos à rotação da
 5 noite para o dia à temperatura ambiente. O frasco foi desoxigenado, mantido sob nitrogênio, e os conteúdos agitados, enquanto se aquecia a 90°C durante 8 horas. Taxas de fluxo de fundido (MFR) foram realizadas de acordo com ASTM D-1238 a 190°C e 2,16 kg. O produto bruto
 10 isolado tinha uma MFR de 1,8 g/10 min.

Uma alíquota de três gramas de produto foi trazida à ebulição em aproximadamente 135 ml de xilenos ferventes, e então precipitada em ~600 ml de acetona agitada. O produto precipitado foi coletado por filtração, lavado e
 15 imerso em acetona fresca, recoletado, e secado até peso constante a aproximadamente 55°C num forno a vácuo. FTIR de uma película prensada do polímero precipitado mostrou carbonilas característicos de anidrido maleico enxertado/hidreto succínico (e formas hidrolisadas) ~1788
 20 cm⁻¹ e ~1865 cm⁻¹. Através de titulação, a porcentagem em peso de anidrido maleico enxertado foi de 0,21 %. Ponto de fusão = 124°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Temperatura de cristalização = 102°C, a um resfriamento de 10°C/min de 200°C.

25 Misturas de Resina enxertada com MAH/Poliamida

Resinas Enxertadas com MAH

Os dados sobre índice de fusão em resinas enxertadas com MAH são mostrados abaixo na Tabela de Dados sobre Índice de Fusão e GPC

30 Dados sobre GPC e Índice de Fusão

Resina	% peso de MAH	I ₂ G/10 min enxertado
1. MAH-g-EO870*	1.85	0.0912
2. MAH-g-EO875*	1.85	0.049
3. MAH-g-Multi-Block R22	1.49	0.2393
4. MAH-g-Multi-Block R21	1.80	0.1482

* Resinas comparativas

I₂: 190°C/2,16kg

Misturas : Procedimento Representativo

Aproximadamente 454 gramas de resina enxertada com anidrido maleico (MAH-g-EO970, MAH-g-875, MAH-g-Multi-Block R22 ou MAH-g-Multi-Block R21) foram misturados em 5 pelotas com 1816 gramas de uma poliamida (Ultramide®B-3, da BASF), alimentando as duas resinas numa extrusora de dupla rosca Haake a uma taxa instantânea de 2724 gramas por hora. O perfil de temperatura da extrusora foi uma constante de 250°C. A amostra coletada foi posteriormente 10 moldada por injeção para produzir as barras de teste ASTM para o teste IZOD e de módulo de flexão. Os dados sobre Teste Mecânico estão resumidos na Tabela sobre Dados Mecânicos abaixo.

Tabela sobre Dados Mecânicos

Resina	Resist. média à flexão psi	Módulo flexão médio ksi	Mód. secante médio @1% ksi	Izod-RT médio@ B-3833 pés-lbs/pol	Izod médio j/m	cor das placas moldadas
1.MAH-g-EO870	5873	267	266	7.391	394.6	Tan
2.MAH-g-EO875	5799	265	265	10.08	537.9	Tan
3.MAH-g-Multi-Block R22	5864	264	264	8.624	460.4	Tan
4.MAH-g-Multi-Block R21	5463	246	246	7.346	392.2	Tan

15 As resinas Multibloco de viscosidade mais baixa têm propriedades mecânicas comparáveis ou ainda melhores, se comparadas com as resinas comparativas de viscosidade mais alta.

As resinas foram feitas com placas moldadas por injeção e 20 testadas quanto às propriedades de impacto. Os resultados são mostrados na tabela abaixo.

Resina	Módulo flexão médio(ksi)	Testador impacto (30oC)	Testador impacto (temp.amb)	Impacto IZOD médio (J/m)
1.MAH-g-EO870	267 com desvio padrão de 6	48.62	56.99	394.6
2.MAH-g-	265 com	58.18	56.64	537.9

EO875	desvio padrão de 4			
3.MAH-g- Multi-Block R22	264 com desvio padrão de 10	68.17	63.25	460.4
4.MAH-g- Multi-Block R21	246 com desvio padrão de 9	63.92	66.25	392.2

Nota: Os polímeros da invenção (Operação No.3 e 4) apresentam resistência ao impacto significativamente mais alta a baixa temperatura vs. as amostras comparativas (Operação No. 1 e 2). A Amostra No. 3 possui o melhor balanço entre alto módulo e alto impacto. Esse impacto melhorado é demonstrado tanto à temperatura ambiente como à baixa temperatura. Os corpos de prova eram placas moldadas por injeção e o teste foi concluído utilizando-se o procedimento descrito em ASTM D 3763 (Peças Moldadas por Injeção). O módulo de flexão foi realizado de acordo com ASTM D-790 e Impacto Izod foi conduzido de acordo com D-256.

Enxerto de Anidrido Maleico ^{13}C -marcado

Procedimento Representativo

Um frasco de 3 bocas com capacidade para 50 ml foi carregado com 2,0g de resina poliolefínica (EO870, Multi-Block R21, ou Multi-Block R22), 0,1g de $2,3\text{-}^{13}\text{C}_2$ anidrido maleico, e 20 ml de xileno anidro. Essa mistura foi agitada e aquecida até refluxo para dissolver o polímero e MAH, e então a temperatura foi reduzida para 120°C . Uma solução contendo 0,006g de peróxido de benzoíla em xileno foi adicionada, equivalente a 2,5 mmoles de radicais de benzoiloxi por 100g de polímero. Após permitir que a mistura reagisse a 120°C durante 30 minutos, aproximadamente 10 meia-vidas, a temperatura foi aumentada até refluxo durante uma hora para decompor totalmente o peróxido. O produto foi isolado despejando-se a mistura de reação em 100ml de acetona e filtrando-se o precipitado. O sólido coletado foi dissolvido em xileno fervente, precipitado em cinco volumes de acetona e

secado. Os produtos e as resinas base foram analisadas através de espectroscopia ^{13}C NMR.

NMR foi utilizado para determinar a relação molar de etileno-para-octeno (E/O) das resinas base. Os resultados são os seguintes:

EO870: E/O = 87,5:12,5;

Multi-Block R21: E/O = 88,1:11,9;

Multi-Block R22: E/O = 88,2:11,8.

A relação de "grupos CH_2 para grupos CH (ou CH_2/CH)" em cada uma das resinas base é a seguinte:

EO870: $\text{CH}_2/\text{CH} = 20,3$;

Multi-Block R21: $\text{CH}_2/\text{CH} = 20,7$;

Multi-Block R22: $\text{CH}_2/\text{CH} = 19,4$.

A relação baseiou-se no número de grupos "CH" e " CH_2 " na amostra (um grupo CH e seus grupos CH_2 para cada octeno, e dois grupos CH_2 para cada etileno).

NMR foi usado para determinar a localização do sítio de enxerto do MAH ^{13}C -marcado, seja num sítio CH_2 ou num sítio CH. Os resultados são os seguintes:

EO870 : $\text{CH}_2\text{-enxerto}/\text{CH-enxerto} = 4,4$;

Multi-Block R21 : $\text{CH}_2\text{-enxerto}/\text{CH-enxerto} = 6,2$;

Multi-Block R22: $\text{CH}_2\text{-enxerto}/\text{CH-enxerto} = 4,9$.

Uma vez que as relações de $\text{CH}_2\text{-enxerto}/\text{CH-enxerto}$ nas resinas enxertadas são consideravelmente melhores do que as relações correspondentes de sítios CH_2/CH nas resinas base, isso indica que, em relação ao número total de cada sítio disponível, há uma preferência por enxerto num sítio CH. Isso se reflete na energia de dissociação mais baixa da ligação C-H terciário em comparação com a da ligação C-H secundário, e a taxa mais rápida de abstração de hidrogênio de um CH terciário em comparação com a taxa de abstração de hidrogênio de um CH_2 secundário (vide: G.-H, Hu, J.-J.Flat, M.Lambla, em S.Al-Malaika, ed. "Reactive Modifiers for Polymers", Blackie Academic & Professional, London, 1997, p.11; K.E.Russell, Prog.Polym.Sci.27(2002), 1007).

Silanação de Interpolímeros Olefínicos

Descrição de Polímeros Base

Os interpolímeros base são descritos na Tabela de Polímeros Base acima.

Enxerto de Viniltriétoxisilano em EO870 e Multi-Block R21
5 e Multi-Block R22

Procedimento Representativo

Um recipiente de vidro foi carregado com viniltriétoxisilano (VTES, 1,81g, 9,51 mmol), 10% em peso de LUPEROXTM101 em VTES (0,18g, 0,059 mmol), e polímero
10 (EO870, Multi-Block R21, ou Multi-Block R22) (50,00 gramas). O recipiente foi vedado e termicamente tratado da noite para o dia a aproximadamente 40°C. O polímero embebido foi adicionado a um Haake Rheomix 600P, pré-aquecido até 190°C e submetido à rotação a 10 RPM. A
15 velocidade de rotação foi aumentada em etapas durante 2 minutos para 60 RPM. A mistura prosseguiu durante 2,7 minutos e então uma amostra (~7 gramas) foi removida para análise infravermelha e medição de taxa de fluxo de fundido. Dilaurato de dibutilestano (DBTDL), 0,09
20 gramas, 0,14 mmol) foi então adicionado, e a mistura prosseguiu por mais 5 minutos. O produto foi então removido e resfriado até temperatura ambiente.

Taxas de fluxo de fundido (MFR) foram realizadas de acordo com ASTM D-1238 a 190°C e 2,16 kg. Para a amostra
25 enxertada EO870, a MFR era de 3,0g/10 minutos; para a amostra enxertada Multi-Block R21, a MFR era de 3,9 g/10 minutos, e para a amostra enxertada Multi-Block R22, a MFR era de 3,1 g/10 minutos.

Determinação dos Níveis de Silano Enxertado

30 Uma pequena porção de cada produto enxertado que não continha dilaurato de dibutilestano foi moldada por compressão a 150°C até se tornar uma película, e cada película foi colocada num forno a vácuo a 65°C, da noite para o dia, para remoção de VTES residual que não havia
35 sido enxertado. Então, o espectro infravermelho de cada um deles foi coletado (Figuras 10 e 11).

Os espectros FTIR foram usados para determinar o nível de

VTES enxertado em cada amostra. Utilizando um método que tinha sido calibrado contra análise de ativação de nêutrons, a % em peso do VTES enxertado foi determinada a partir da relação de altura do pico a 1105 cm^{-1} ,
 5 correspondendo à absorção do grupo Si-O-C, para a altura do pico C-H a 2017 cm^{-1} , como segue:

$$\% \text{ em peso} = 0,1156 \left(\frac{\text{pico ht @}1105\text{cm}^{-1}}{\text{pico ht @}2017\text{cm}^{-1}} \right) + 0,0345$$

Os resultados FTIR são mostrados abaixo.

10 Resultados FTIR

Resina Base	Conteúdo VTES Enxertados
EO870	3.59 % peso
Multi-Block R21	3.53 % peso
Multi-Block R22	3.50 % peso

Reticulação de Resinas Enxertadas com Silano

Aproximadamente 6,5g da porção de cada produto enxertado que continha dilaurato de dibutilestanho foi moldada por compressão a 150°C , utilizando um molde de aço
 15 inoxidável, até se tornar uma placa com um tamanho de 4" x 4" x 0,0030". Cada placa foi imersa em água, dentro de um recipiente de vidro vedado, e o recipiente foi colocado num forno equilibrado em 90°C e termicamente tratado durante 7 dias. Após esse tempo, as placas
 20 reticuladas foram removidas da água, enxaguadas com água fresca, e secadas num forno a vácuo da noite para o dia a 65°C .

Aproximadamente 2g de cada produto reticulado foram cortados em tiras finas e colocados num dedal de extração
 25 de fibra de vidro pesado e o peso exato foi determinado. O dedal foi fechado e grampeado e o peso exato determinado novamente. O dedal vedado foi colocado num extrator Soxhlet e as amostras extraídas com xilenos em ebulição (bp $138-141^{\circ}\text{C}$) durante 24 horas. O dedal foi
 30 removido do extrator e secado num forno a vácuo a 65°C da noite para o dia. O peso exato do dedal secado e do resíduo de amostra foi determinado, e calculada a fração de gel, que é a fração de peso não solúvel em xileno. Os resultados de extração para as amostras são mostrados na

Tabela de Dados de Extração abaixo. Conforme demonstrado pelos dados, as resinas enxertadas foram substancialmente reticuladas.

Tabela de Dados de Extração

Resina Base	EO870	Multi-Block R21	Multi-Block R22
Peso amostra antes extração	2.2170 g	2.1285 g	2.3494 g
Peso resíduo amostra após extração	1.8849 g	1.8232 g	2.0229 g
Fração de gel	85.0%	85.7%	86.1%

- 5 Enxerto de Silano em Poliolefinas com Alto Fluxo de Fundido utilizando Extrusão Reativa
- Preparação de Interpolímero de Etileno Base/ α -olefina
- As polimerizações em solução contínua foram conduzidas num reator bem misturado computadorizado equipado com um
- 10 agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificados (ISOPARTME da ExxonMobil, Inc.), etileno a 5,96 lbs/h (2,7 kg/h), 1-octeno, e hidrogênio (se utilizado) foram supridos a um reator de 5,0 L equipado com camisa para controle de temperatura e um termopar interno. O solvente
- 15 alimentado ao reator foi medido através de controlador de massa-fluxo. Uma bomba de diafragma de velocidade variável controlava a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral foi tomada para prover fluxos de lavagem para as
- 20 linhas de injeção do catalisador e do cocatalisador 1 e o agitador do reator. Esses fluxos foram medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de válvulas de controle e ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente remanescente foi combinado
- 25 com 1-octeno, etileno e hidrogênio (se utilizado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa foi usado para liberar hidrogênio ao reator conforme necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero foi controlada utilizando-se um trocador de calor antes
- 30 do ingresso no reator. Essa corrente ingressou pelo fundo do reator. As soluções de componente catalisador foram medidas utilizando bombas e medidores de fluxo de massa e

foram combinadas com o solvente de lavagem de catalisador e introduzidas pelo fundo do reator. O reator foi operado cheio de líquido a 406 psig (2,8 MPa) com vigorosa agitação. O produto foi removido pelas linhas de saída no

5 topo do reator. Todas as linhas de saída do reator foram rastreadas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida mediante adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando-se a mistura

10 por um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida em trocadores de calor antes da desvolatização, passando por dois desvolatizadores em série antes de ser resfriada com água. Os detalhes e resultados de processo e produto estão contidos nas tabelas a seguir.

15 Outras propriedades e métodos foram anteriormente descritos. A viscosidade de fusão é determinada por ASTM D3236, aqui incorporada por referência, utilizando um viscosímetro DVII+ da Brookfield Laboratories equipado com câmaras de amostra em alumínio descartáveis. Em

20 geral, um fuso SC-31 é utilizado, apropriado para medir viscosidades na faixa de 30 a 100.000 centipoise (cP). Se a viscosidade estiver fora dessa faixa, deve-se utilizar um fuso alternativo que seja apropriado para a viscosidade do polímero. Uma lâmina de corte é empregada

25 para cortar amostras em pedaços pequenos o suficiente para ajustarem-se a uma câmara de amostras com 1 polegada de largura e 5 polegadas de comprimento. O tubo descartável é carregado com 8-9 gramas de polímero. A amostra é colocada na câmara, que, por sua vez é inserida

30 num Termosel Brookfield e travada no lugar com um alicate de bico curvo. A câmara de amostra possui um entalhe no fundo que se ajusta ao fundo do Brookfield Thermosel para garantir que a câmara não vire quando o fuso for inserido e girado. A amostra é aquecida até a temperatura desejada

35 (177°C/350°F). O viscosímetro é abaixado e o fuso mergulhado na câmara de amostra. A descida é contínua até que os suportes do viscosímetro se alinhem com o

Thermosel. O viscosímetro é ligado e ajustado a uma taxa de cisalhamento que leva a uma leitura de torque na faixa de 40 a 70 por cento. As leituras são tomadas a cada minuto por cerca de 15 minutos, ou até que os valores se
5 estabilizem, e então a leitura final é registrada. Os resultados do teste de viscosidade Brookfield estão relacionados na tabela a seguir.

Tabela. Resultados e Condições de Processo para Multibloco 500.

Ex.	C ₂ H ₄ kg/h	C ₈ H ₁₆ kg/h	Solv. kg/h	H ₂ sccm ¹	T °C	Cat Al ² ppm	Fluxo Cat A1 kg/h	Cat B ² ppm	Fluxo cat B2 kg/h	Conc. DEZ % em peso	Flu- xo DEZ kg/h	Conc. cocat1 ppm	Fluxo cocat1 kg/h	Conc. cocat2 ppm	Fluxo Cocat2 kg/h	Zn ⁴ em poli- mero ppm	Taxa de poli- mero ⁵ kg/h	Conv ⁶ % peso	Sólidos %	Efic. ⁷
Multi- bloco 500 ⁸	2.7	3.6	21.0	200	121	150	0.094	76.6	0.049	1.0	0.3	1008	0.16	0	0	750	4.0	90.0	16.0	232

¹ padrão cm3/min² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil)metano)]háfnio dimetila³ bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di (t-butil)fenil)imino) zircônio dibenzila⁴ ppm no produto final calculado por balanço de massa⁵ taxa de produção de polímero⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator⁷ eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr⁸ Pacote aditivo: 1200 ppm Irganox 1010.

Tabela. Propriedades de Multibloco 500 e AFFINITY® GA 1950.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade Brookfield @ 177oC (cP)	Mw(g/mol)	Mn(g/mol)	Mw/Mn	Calor de fusão (Jg)	Tm (oC)	Tm2 (oC)	Tc (oC)	Tc2 (oC)	Resistência tração (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)
Multi- bloco 500	0.8771	15,757	22,400	9,720	2.3	60	110	96	95	20.3	2.1	190
AFFINITY® GA 1950 ¹	0.8755	15,237	22,500	10,100	2.2	64	72	NA	53	33	2.3	262

NM - não medido

NA - não aplicável

¹AFFINITY®GA1950 é um plastômero poliolefínico obtido da The Dow Chemical Co., Midland, MI.

Para as medições de ativação de nêutrons, amostras em duplicata foram preparadas transferindo-se aproximadamente 3,5g do polímero em frascos de polietileno de 2-dracmas previamente limpos. As amostras
5 padrão em duplicata de Si foram preparadas a partir de sua solução padrão em frascos similares. Os padrões foram diluídos utilizando água pura. As amostras e os padrões foram então analisados após procedimento padrão NAA (ASIA-SOP-G.005) para Si. Observou-se que as amostras
10 foram transferidas para frascos não irradiados antes de realizar a espectroscopia gama. O Si medido em ppm foi então convertido em % em peso de Si e então % em peso de VTMS por: $(\% \text{ peso Si}) \times 5,277 = \% \text{ peso VTMS}$.

Enxerto com Silano em Polímeros de Alto Fluxo
15 AFFINITY®GA1950 e um polímero da presente invenção com viscosidade similar e densidade total, Multibloco 500, com propriedades discutidas acima, foram enxertados com silano de acordo com o procedimento representativo a seguir descrito. O silano VTMS A-171 da General Electric
20 foi usado a 4% em peso e o peróxido Trigonox 101 da Akzo Nobel foi adicionado a 950 e 1050 ppm. A resina e o silano/peróxido foram combinados e o lote padrão líquido foi alimentado na extrusora na zola de alimentação de sólidos antes da seção de fusão. Ambos copolímeros foram
25 estabilizados com Irganox™1010, da Ciba Specialty Chemicals, antes da seção de fusão.

A matéria prima de copolímero e uma mistura de lote padrão de silano líquido/peróxido contendo viniltrimetoxisilano (VTMS, 0,87 lbs(0,395 kg) e
30 Trigonox®101 (2,5-dimetil-2,5-di(ter-butil peroxi)hexano, 4,1g) foram simultaneamente adicionados ao gargalo de alimentação de uma extrusora contínua de dupla rosca co-girante (Werner & Pfleiderer-ZSK 40, com uma extrusora com seção de 11 cilindros). Cada seção de cilindro tinha
35 90mm de comprimento e as seções de cilindro eram empilhadas de comprimento a comprimento. As temperaturas para as seções de cilindro interno 3-9 foram ajustadas em

220°C-240°C. As seções de cilindro 1, 2, 10 e 11 não foram aquecidas, mas as temperaturas das seções de cilindro 10 e 11 realmente aumentaram através de transferência térmica da resina fundida. O rendimento total foi de 10 lb/h (4,54 kg/h) e a extrusora operou a 300 rpm. O tempo de residência da resina na extrusora foi em torno de 1-4 minutos. A mistura foi continuamente extrudada numa placa de matriz, rapidamente resfriada num peletizador submerso e cortada em pelotas. A temperatura de água de pelota foi mantida abaixo de 23°C para facilitar a peletização e para prevenir aglomerados de pelota. Durante a extrusão, uma porção do silano não reagido foi removido da extrusora através de uma saída de vácuo ajustada em -25 polegadas Hg (-635 mm Hg) localizada na seção de cilindro 9, localizada em direção à extremidade da extrusora.

A porcentagem em peso de silano no extrudado foi determinada a partir do fluxo de massa da resina, e da taxa de fluxo volumétrico do lote padrão de silano/peróxido, que foi convertida em taxa de fluxo de massa com base numa calibração.

Um projeto de rosca que provê um tempo de residência mais longo e características apropriadas de perfil de temperatura de fusão melhora a eficiência do enxerto. O comprimento e a relação comprimento-diâmetro (L/d) do projeto da rosca demonstrou causar pouco efeito sobre a eficiência de enxerto. Porém, o projeto da rosca pode ter um efeito sobre a eficiência de enxerto ótima do processo. As temperaturas de fusão de 220°C deram um nível de enxerto de silano levemente mais alto para a mesma quantidade de silano VTMS adicionada do que a temperatura de 240°C. Da mesma forma, o tipo de silano utilizado para enxerto pode ter um efeito sobre a eficiência de enxerto, sendo os mesmos os outros parâmetros. Por exemplo, a eficiência de enxerto com VTMS é mais baixa a temperaturas mais altas, ao passo que com VTES é mais alta. Duas roscas comparativas (projeto de

- rosca #Si-g-EO-4 e projeto de rosca #HMA Si-g-EO-1) com o mesmo comprimento total e a mesma relação comprimento-diâmetro (L/D) produziram diferentes níveis de polímero enxertado. Porém, um projeto de rosca, o projeto Si-g EO-4, tinha um tempo de residência de fundido mais longo do que o outro projeto de rosca, o projeto HMA Si-g-EO-1. O projeto de rosca Si-g-EO-4 tinha uma zona de fusão que iniciava-se em 6 L/D desde a extremidade de alimentação da rosca até a extremidade da extrusora, ao passo que o projeto de rosca HMA Si-g-EO-1 apresentava a mesma condição, mas também utilizada um grande número de blocos de amassamento, em toda a extensão da rosca, e esses blocos de amassamento eram desenhados para prover um amassamento mais intenso e um tempo de residência mais longo, especialmente nas zonas de mistura e fusão. Assim, a fusão antecipada dos materiais na extrusora e o pico de temperatura de extrusão mais alto, acoplados com um tempo de residência de material mais longo eram vantajosos para obter um nível aumentado de enxerto de silano.
- A tabela a seguir provê um sumário das porcentagens em peso de silano adicionado à extrusora, e a % VTMS no extrudado. O peso de silano e peróxido baseiam-se, cada qual, no peso total da composição reativa (resina base (ou formulação de resina) mais silano mais peróxido).
- Conforme observado na Tabela, a % VTMS no extrudado foi boa para as amostras produzidas de uma extrusora equipada com o projeto de rosca HMA Si-g-EO-1. Para o mesmo nível de peróxido e silano adicionado, o Multibloco 500 deu um nível de enxerto mais alto do que o AFFINITY®GA1950 copolímero aleatório de etileno/octeno.

Tabela - Sumário dos Resultados de Enxerto VTMS

Material:	Taxa alim. lb/h	Veloc. rosca rpm	CILINDRO #6 TERMOPAR FUNDIDO (°C)	Peróxido adic. à extrusora ppm	Silano adic. à extrusora	%VTMS Ativação nêutron*
AFFINITY®ga 1950	10	300	237	1050	4	2.13
Multibloco 500	10	300	238	1050	4	2.53

*Medido nas pelotas (não secado em forno a vácuo)

Cura de Resinas Enxertadas com Silano e Propriedades Resultantes

O AFFINITY®GA 1950 enxertado com silano previamente descrito e a Multibloco 500 enxertada com silano previamente descrita foram curadas com silano conforme a seguir descrito, resultando nos produtos curados e enxertados com silano, si-AFFINITY®GA1950 e si-Multi-Block 500. A temperatura de recipiente Haake foi ajustada em 100°C. O recipiente Rheomix 600 (50 gramas) foi pré-aquecido em 100°C. Os rotores foram iniciados a 300 rpm. O saco aluminizado vedado contendo o polímero enxertado com silano foi aberto para remoção de 50 gramas que foram imediatamente adicionados ao recipiente. Após 2 minutos de rotação e fusão, o percursor foi levantado, e 0,1g (2000 ppm) de dilaurato de di-butilestanho ALDRICH 95% foi adicionado. O percursor foi baixado para continuar a mistura. A mistura foi deixada misturar por mais 6 minutos. O polímero foi então removido e prensado em Mylar numa prensa à temperatura ambiente para solidificar a amostra. O polímero foi então moldado em plaques de 1-80 mil x 5" x 5" numa prensa laminadora. A placa foi então colocada numa bandeja de água que foi colocada num forno aquecido a 45°C durante 114 horas. As placas foram secadas e então testadas.

Os resultados incluem a densidade, a %gel dos extraíveis de xileno, a % VTMS de ativação de nêutrons (conforme anteriormente descrito), as propriedades térmicas de DSC, as propriedades mecânicas de dados sobre tração e os dados mecânicos de dinâmica em estado sólido (medidos conforme previamente descrito porém a 1 rad/s). Esses procedimentos foram anteriormente informados; a % gel de extraíveis de xileno e os testes de propriedades mecânicas serão aqui descritos.

Os extraíveis de xileno são a porção do polímero solúvel em xileno refluxante após 12 horas. Medidos como a porcentagem de perda de peso da amostra. O teste é

conduzido segundo ASTM D2765. A porção não extraível é designada como teor de gel e é reportada em %. Essas propriedades foram medidas no polímero base e no polímero curado e enxertado com silano. As propriedades mecânicas
5 foram medidas num Instron Modelo 5564. As amostras tinham aproximadamente 1,85 mm de espessura e foram tracionadas a 5"/min. As amostras de microtração estavam de acordo com ASTM D-1708.
Os resultados são informados na tabela a seguir descrita.

Tabela - Propriedades de AFFINITY®GA 1950 e Multi-Block 500 e silano em condições de processo de enxerto (si-AFFINITY®GA 1950 e si-Multi-Block 500)

	Densidade (g/cc)	% Extraíve is xileno	%Gel de extraíve xileno	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	Calor de fusão (J/g)	% Crist. c/base em 292 J/g	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _{c3} (°C)	T _g (°C)
AFFINITY®GA 1950	0.8801			72	56	53	18	54		34	-52
Multi-Block 500	0.8806			114	97	43	15	101	90	19	-61
Si-AFFINITY® GA1950 ¹	0.8796	36	64	71		51	18	53			-51
Si-Multi- Block 500 ¹	0.8801	31	69	100		40	14	100	75		-56

¹ silano enxertado e curado

	Tensão escoamento (Psi)	% alongamento na ruptura	Módulo de Young (Psi)	2% Módulo secante (Psi)	Energia em carga máx. (in-ibf)	Resistência à tração (Psi)
AFFINITY®GA 1950	293	123	1292	813	4	306
Multi-Block 500	266	105	1219	156	3	279
Si-AFFINITY® GA1950 ¹	467	253	2028	1501	13	659
Si-Multi-Block 500 ¹	335	257	4222	3108	14	745

¹ silano enxertado e curado

Conforme mostra acima e anteriormente, AFFINITY®GA 1950 e a Multi-Block 500 tinham densidade e viscosidade Brookfield comparáveis. Sob condições de processo de enxerto equivalentes, a Multi-Block 500 mostrou uma
5 incorporação mais favorável de VTMS (2,53%) em comparação com AFFINITY®GA 1950 (2,13%), indicando uma incorporação mais eficiente de silano resultando em economia mais benéfica para o processo. Temperaturas de fusão mais altas (T_{m1} e T_{m2} , T_{m1} representando a temperatura de fusão
10 primária e T_{m2} representando uma temperatura de fusão mais secundária) são observadas na Multi-Block 500 (T_{m1} de 114°C) e si-Multi-Block 500 (T_{m1} de 100°C) em comparação com AFFINITY®GA 1950 (T_{m1} de 72°C) e si-AFFINITY®GA 1950 (T_{m1} de 71°C) conforme mostra a Figura 12 anexa. A Multi-
15 Block 500 também mostra temperaturas de transição vítrea mais baixas (T_g) do que a AFFINITY®GA 1950 indicando melhores propriedades à baixa temperatura. As propriedades mecânicas da si-Multi-Block 500 curada e enxertada com silano mostra excelente alongamento, módulo
20 Young, 2% módulo secante, e resistência à tração em comparação com si-AFFINITY®GA 1950. As propriedades mecânicas na tabela anterior são a média de 5 réplicas. Uma comparação representativa é mostrada na Figura 13 anexa. As propriedades mecânicas dinâmicas em estado
25 sólido são mostradas na Figura 14 anexa e mostram para si-Multi-Block 500 que o módulo de armazenamento mostra um valor alto e estável a temperatura elevada superior a 100°C, indicando boa resistência em alta temperatura. Ocorre o contrário com si-AFFINITY®GA1950 quando o módulo
30 está baixo a alta temperatura, indicando resistência precária em baixa temperatura. Uma mudança dramática nas propriedades de alta temperatura é também observada quando Multi-Block 500 e si-Multi-Block 500 são comparadas, mostrando a eficácia da silanação e cura. O
35 tan delta, ou relação de perda para módulo de armazenamento (G''/G') é mostrado na Figura 15 anexa. Novamente, as temperaturas de transição vítrea são mais

baixas na Multi-Block 500 e si-Multi-Block 500 em
comparação com AFFINITY®GA 1950 e si-AFFINITY®GA 1950.
Isso se conclui devido ao pico a baixas temperaturas.
Adicionalmente, a temperaturas mais altas, o tal delta de
5 si-Multi-Block 500 permanece baixo, indicando boa
elasticidade a altas temperaturas. Esses dados estão
resumidos na tabela anexa. Espera-se que a Multi-Block
500 com suas boas propriedades de baixa viscosidade e
alta temperatura mostrem boas propriedades como adesivo
10 especialmente quando misturada com um secante e óleo e
curada.

Tabela - Mecânica Dinâmica em estado sólido G' e tan delta em AFFINITY®GA 1950, Multi-Block 500, si-AFFINITY®GA 1950 e si-Multi-Block 500.

Temp (°C)	G' (Pa) AFFINITY ® GA1950	Tan Delta AFFINITY ®GA1950	G' (Pa) Multi- block 500	Tan Delta Multi- block 500	G' (Pa) si- AFFINITY ®GA1950	Tan Delta si- AFFINITY ®1950	G' (Pa) si- Multi- block 500	Tan Delta si- Multi- block 500
-100	1.50E+09	-0.0043	1.70E+09	-0.0052	1.42E+09	0.0161	1.46E+09	0.0153
-95	1.49E+09	0.0024	1.64E+09	-0.0029	1.40E+09	0.0161	1.42E+09	0.0183
-90	1.43E+09	0.0074	1.58E+09	-0.0010	1.35E+09	0.0204	1.37E+09	0.0235
-85	1.38E+09	0.0147	1.52E+09	0.0027	1.30E+09	0.0261	1.31E+09	0.0318
-80	1.33E+09	0.0229	1.44E+09	0.0092	1.25E+09	0.0336	1.26E+09	0.0410
-75	1.27E+09	0.0319	1.35E+09	0.0265	1.19E+09	0.0419	1.20E+09	0.0508
-70	1.20E+09	0.0449	1.24E+09	0.0477	1.12E+09	0.0528	1.12E+09	0.0641
-65	1.10E+09	0.0641	1.13E+09	0.0795	1.04E+09	0.0715	1.02E+09	0.0866
-60	9.59E+08	0.0951	8.98E+08	0.1402	9.05E+08	0.1061	8.63E+08	0.1329
-55	7.41E+08	0.1483	5.84E+08	0.2149	7.03E+08	0.1674	6.30E+08	0.2120
-50	4.89E+08	0.2157	3.47E+08	0.2469	4.64E+08	0.2471	3.98E+08	0.2682
-45	2.95E+08	0.2522	2.14E+08	0.2191	2.65E+08	0.3079	2.43E+08	0.2697
-40	1.82E+08	0.2416	1.47E+08	0.1711	1.56E+08	0.2915	1.61E+08	0.2232
-35	1.18E+08	0.2166	1.09E+08	0.1401	9.97E+07	0.2460	1.19E+08	0.1713
-30	8.31E+07	0.1904	8.57E+07	0.1283	6.81E+07	0.1997	9.49E+07	0.1377
-25	5.96E+07	0.1768	6.89E+07	0.1240	5.07E+07	0.1635	7.95E+07	0.1125
-20	4.60E+07	0.1704	5.69E+07	0.1271	3.92E+07	0.1401	6.76E+07	0.1117
-15	3.72E+07	0.1564	4.81E+07	0.1177	3.20E+07	0.1245	5.87E+07	0.1063
-10	3.01E+07	0.1500	4.05E+07	0.1295	2.65E+07	0.1117	5.15E+07	0.1058
-5	2.49E+07	0.1326	3.46E+07	0.1268	2.26E+07	0.1042	4.47E+07	0.1222
0	2.13E+07	0.1237	2.96E+07	0.1288	1.95E+07	0.0925	3.94E+07	0.1268
5	1.81E+07	0.1141	2.50E+07	0.1501	1.69E+07	0.0869	3.47E+07	0.1344
10	1.56E+07	0.1091	2.11E+07	0.1537	1.46E+07	0.0860	2.95E+07	0.1589

15	1.31E+07	0.1054	1.77E+07	0.1715	1.23E+07	0.0810	2.56E+07	0.1678
20	1.12E+07	0.1023	1.50E+07	0.1746	1.04E+07	0.0772	2.20E+07	0.1807
26	7.45E+06	0.1214	1.16E+06	0.1850	7.17E+06	0.0877	1.59E+07	0.2036
30	6.68E+06	0.1244	1.02E+06	0.1888	6.47E+06	0.0892	1.40E+07	0.2276
35	5.33E+06	0.1357	8.30E+06	0.1955	5.13E+06	0.0958	1.25E+07	0.2291
40	3.58E+06	0.1564	6.44E+06	0.2094	3.63E+06	0.0991	1.12E+07	0.2323
45	2.55E+06	0.1660	4.99E+06	0.2149	2.83E+06	0.1012	1.00E+07	0.2355
50	1.85E+06	0.1799	3.70E+06	0.2306	2.37E+06	0.1113	8.72E+06	0.2478
55	1.35E+06	0.1928	2.80E+06	0.2264	2.01E+06	0.1230	7.89E+06	0.2433
60	9.32E+05	0.2132	2.00E+06	0.2241	1.63E+06	0.1425	7.04E+06	0.2389
65	5.25E+05	0.2383	1.35E+06	0.2131	1.14E+06	0.1861	5.90E+06	0.2383
70	2.13E+05	0.2900	9.15E+05	0.2038	5.82E+05	0.2297	4.38E+06	0.2372
75	48231	0.4426	5.63E+05	0.2002	2.11E+05	0.2435	3.41E+06	0.2284
80	4357.61	1.3004	3.10E+05	0.2016	75128.2	0.3468	2.73E+06	0.2155
85	249.978	8.8342	1.36E+05	0.2298	34498.2	0.5315	2.19E+06	0.2007
90	-337.85	0.6853	39387.1	0.3147	26323.3	0.5652	1.73E+06	0.1857
95	382.492	-1.3694	6014.76	0.8614	24373.6	0.5391	1.31E+06	0.1679
100			182.324	11.8690	24051.8	0.4831	9.54E+05	0.1478
105					26170.1	0.4101	6.63E+05	0.1190
110					30495.2	0.3244	4.42E+05	0.0848
115					36501.1	0.2637	3.01E+05	0.0452
120					43352.1	0.1913	2.66E+05	0.0323
125					48313.8	0.1759	2.78E+05	0.0304
130					52862.6	0.1330	2.98E+05	0.0295
135					42034.9	0.1555	3.20E+05	0.0230
140					29167.4	0.2329	3.37E+05	0.0258
145					18065.4	0.3069	3.56E+05	0.0229
150					9804.16	0.6027	3.68E+05	0.0251
155					7524.3	0.7163	3.77E+05	0.0205
160					-1148.7	-4.7266	3.89E+05	0.0228

MODIFICAÇÃO DE POLÍMERO BASE COM BSA OU PERÓXIDO

Uma série de amostras de polímero foi preparada numa extrusora de dupla rosca na qual o polímero foi modificado mediante o uso de diversos níveis de concentrado de bis-sulfonil azida (BSA) a BSA 25% ativa, Peróxido (Trigonox 101) ou uma combinação de Peróxido (Trigonox 101) com cianurato de tri-alila (TAC) como coagente. Abaixo consta uma tabela que descreve as misturas de 2,5 libras que foram preparadas.

Mistura	A 0.877 g/cc, 1 MI, % (da invenção)	B 0.877 g/cc, 5 MI, % (da invenção)	C ENGA- GE® 8100 %	BSA ppm	PERÓXIDO ppm	Coagente ppm
1	100			0	0	
2	100			100		
3	100			200		
4	100			400		
5	100			800		
6	100				100	
7	100				200	
8	100				400	
9	100				800	
10	100				800	800
11	70	30		0	0	
12	70	30		800		
13	70	30			800	
14	70	30			800	800
15			100	0	0	
16			100	800		
17			100		800	
18			100		800	800

- 10 Na tabela acima, as amostras A e B são interpolímeros em multibloco de etileno/ α -olefina preparados de forma similar à descrita nas Tabelas 2 e 8 acima. A amostra A possui uma densidade de 0,877 g/cc com 1MI e a amostra B possui uma densidade de 0,877 g/cc com 5MI.
- 15 A Amostra C é um exemplo comparativo disponível no comércio denominada ENGAGE®8100 da The Dow Chemical Company, com uma densidade de 0,870 g/cc e 1MI. A BSA na tabela refere-se à BSA ativa que se encontra num nível de 25% no concentrado. O peróxido é 90% ativo. A natureza

física do fundido molecular de BSA é um pó, o peróxido é um líquido, e o coagente um cristal granular. No caso de amostras de BSA, óleo de silicone (200 FLUID da Dow Corning, um polidimetilsiloxano 20 CST) foi utilizado
5 como surfactante para uniformemente revestir as pelotas com o pó de BSA. Isso foi realizado primeiramente misturando-se as pelotas num saco plástico. Aproximadamente 2 ml de fluido de silicone foi então adicionado às pelotas e sacudido no saco para dispersar o
10 óleo na superfície das pelotas. As pelotas revestidas forem então removidas para um saco novo e limpo. O fundido molecular de BSA foi então salpicado sobre as pelotas e sacudido com a mão no saco cheio de ar e vedado para dispersar o fundido molecular sobre a superfície da
15 pelota. O segundo saco plástico foi usado para minimizar perda de fundido molecular na superfície revestida de óleo do saco inicial. Com as misturas contendo peróxido, o peróxido foi adicionado em gotas sobre as pelotas no saco. O saco de pelotas foi preenchido com ar e vedado e
20 então sacudido com a mão para dispersar o peróxido em toda a mistura de pelotas. Se um coagente fosse utilizado, os grânulos de TAC pulverizados eram adicionados após o peróxido ser dispersado, o saco era preenchido com ar, vedado e sacudido para dispersar
25 uniformemente o TAC.

As amostras preparadas foram alimentadas numa extrusora de dupla rosca pré-aquecida. A extrusora é uma Leistritz
30 L/D co-girante de 18mm controlada por um sistema computadorizado Haake e incorpora uma série de elementos de transporte e áreas de bloco de amassamento para aquecimento por cisalhamento, mistura e reação. O polímero escoia da esquerda para a direita e finalmente passa pelas pontas através de uma matriz formando um
35 filamento que passa por uma série de dois banhos-maria, através de uma faca de ar, sendo finalmente peletizado por um cortador de filamento em pelotas que são coletadas e reservadas.

- A extrusora consistia de seis zonas e uma matriz aquecida. A primeira zona era resfriada com uma camisa de água circulante para impedir a fusão prematura da alimentação de pelota e posterior estagnação de fluxo
- 5 zona de alimentação. As cinco zonas restantes eram eletricamente aquecidas e resfriadas a ar controladas em 120, 150, 190, 190 e 190°C. A matriz era aquecida a 190°C. As pelotas eram alimentadas para a extrusora através de um alimentador de pelotas de dupla broca K-
- 10 TRON a uma taxa de 2-3 libras/hora. O funil de alimentação foi lacrado e suprido com um fluxo de nitrogênio para minimizar a oxidação do polímero na extrusora. A transição do alimentador de pelotas para a entrada de alimentação da extrusora foi vedada com folha
- 15 de alumínio para também minimizar a intrusão de ar. A unidade de acionamento da extrusora estava girando a 150 rpm resultando numa velocidade de rosca de 188 rpm. Isso permite um tempo de residência na extrusora de aproximadamente 1,25 - 1,75 minutos.
- 20 A tabela seguinte mostra os parâmetros de extrusão de diversas misturas preparadas. As pelotas coletadas preparadas com esta modificação de extrusão reativa foram posteriormente submetidas à análise.

MISTURA	Taxa alimentação #/h	Temp.fusão oC	Torque m-g	Pressão matriz PSI
1	3.0	197	6000	830
2	3.0	197	5700	870
3	2.9	197	5600	900
4	2.8	196	5700	945
5	2.9	198	6000	915
6	2.15	195	4700	675
7	2.0	195	4700	750
8	2.2	195	5000	720
9	2.2	195	5200	725
10	1.75	200	6500	1350
11	2.9	196	5200	740
12	2.9	196	5100	815
13	2.4	194	5300	700
14	2.0	196	5500	1200
15	3.0	196	5800	805
16	2.8	196	5500	875
17	2.2	195	5100	740
18	1.5	200	6900	1550

Densidade

A densidade das amostras foi medida mediante o uso de método de deslocamento de solvente (com base no princípio de Arquimedes) o que dá a gravidade específica da amostra. Antes da medição, um volume conhecido da amostra foi moldado por compressão a 190°C e então imerso em 2-propanol. O volume do solvente deslocado foi observado e como resultado a gravidade específica da amostra foi calculada. Esse teste está de acordo com ASTM D792 Método B.

Índice de Fusão

I₂, medido em gramas por 10 minutos, é feito de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/2,16 kg. I₁₀ é medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/10 kg.

15 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A Calorimetria Diferencial Exploratória foi conduzida num instrumento DSC W1000 da TA Instruments equipado com um acessório de resfriamento RCS e um auto-amostrador. Um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 ml/min foi utilizado. A amostra foi prensada numa película fina e fundida na prensa a cerca de 190°C e então resfriada a ar até atingir temperatura ambiente (25°C). Cerca de 3-10 mg de material foi então cortado, pesado com precisão, e colocado num recipiente de alumínio leve (ca 50 mg) que foi depois fechado por compressão. O comportamento térmico da amostra foi investigado com o seguinte perfil de temperatura: a amostra foi rapidamente aquecida até 230°C e mantida isotérmica durante 3 minutos para remover qualquer histórico térmico prévio. Para os polímeros baseados em buteno, a amostra foi então resfriada até -90°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min, e mantida a -90°C durante 3 minutos. A amostra foi então aquecida até 230°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Para polímeros baseados em octeno, a amostra foi então resfriada até -40°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min e mantida a -40°C durante 3 minutos. A amostra foi então aquecida até 190°C a uma taxa de aquecimento de

10°C/min. A primeira curva de resfriamento e a segunda curva de aquecimento foram registradas.

Reologia de Fundido

5 Todas as medições mecânicas dinâmicas (viscosidade versus frequência e temperatura, perda e módulo de armazenamento versus temperatura) foram feitas num ARES da TA Instruments. As medições de viscosidade versus frequência foram feitas utilizando uma configuração de placa paralela de 0,1-100 rad/seg a 190°C.

10 Análise Termomecânica (TMA)

Foi realizada uma Análise Termomecânica (TMA) que mede a penetração da sonda (ca.1,1 mm de diâmetro) numa pequena amostra cilíndrica à medida que a temperatura é elevada de condições ambientais. As amostras foram moldadas por
15 compressão numa geometria cilíndrica e ca. 3,3 mm de espessura e 8mm de diâmetro. A temperatura foi aumentada de 25°C para 190°C a uma taxa de 5°C/min com a sonda aplicando uma força constante de 1000 mN sobre a superfície da amostra.

20 Deformação Permanente à Compressão

A deformação permanente à compressão foi medida de acordo com ASTM D 395 à temperatura ambiente e 70°C. A amostra foi preparada empilhando-se discos redondos de 25,4 mm de diâmetro com 3,2mm, 2,0mm e 0,25mm de espessura até que
25 se atingisse uma espessura total de 12,7mm. Os discos foram cortados de placas moldadas por compressão de 12,7cm x 12,7 cm que foram moldadas numa prensa quente sob as seguintes condições: pressão zero durante 3 minutos a 190°C, seguido de 86 MPa durante 2 minutos a
30 190°C, seguido de resfriamento dentro da prensa com água corrente fria escoando dentro das placas metálicas a 86 MPa.

Resistência de Fundido

A resistência de fundido dos polímeros base e misturas
35 foi medida a 190°C num Gottfert Rheotester 2000 e Gottfert Rheotens 71.97. O comprimento do cilindro do reômetro era de 285mm e a largura ca.12mm. Uma matriz

30/2 para extrusão do polietileno juntamente com um transdutor de 1000 bar foram utilizados. Ao realizar a resistência de fundido, utilizou-se somente o transdutor para evitar sobrecarga do reômetro e para impedir qualquer dano sobre ele. A amostra foi deixada fundir no cilindro durante dez minutos, seguido de extrusão por uma matriz a uma taxa de .27 mm/s (taxa de cisalhamento de ca.38 s⁻¹). À medida que a amostra extruda saindo da matriz, ela passa pelas rodas do Rheotens, que traciona o polímero num movimento para baixo. À medida que aumentava a velocidade da roda, a força necessária para tracionar o extrudado fundido foi medida em cN.

Propriedades de Tração e Dureza Shore A

Películas moldadas por compressão rapidamente resfriadas e não orientadas de ca.0,4mm de espessura e placas com 2mm de espessura foram produzidas numa prensa quente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). Quantidades pré-pesadas das pelotas foram colocadas entre as folhas de politetrafluoroetileno, aquecidas a 190°C a 55 psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido de 1,3 MPa durante 3 minutos, e então 2,6 MPa durante 3 minutos. A película e as placas foram então resfriadas num conjunto separado de placas metálicas na prensa que foram mantidas à temperatura ambiente (ca.21°C). O comportamento tensão-deformação em tensão uniaxial foi medido utilizando ASTM D1708 nas películas. As amostras foram estiradas num InstronTM a 300% min⁻¹ a 21°C. A resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo secante a 100% deformação foram reportados de uma média de 5 amostras. As placas foram utilizadas para a medição de dureza Shore A num Testador de Dureza 28217-A, Shore Instrument & Manufacturing Company, de acordo com ASTM-D676.

*uso de óleo de silicone para dispersar o fundido molecular BSA

2 lbs cada

RMS, Resistência fundido, Viscosidade baixo cisalhamento
5 (fluência) e Baixa Viscosidade Extensional

I2 e I10, GPC, Deformação Permanente à Compressão nas amostras selecionadas

Análise AO na amostra selecionada

A Figura 16 mostra a modificação de resistência de
10 fundido do polímero "A" com peróxido. Pode-se observar que a resistência de fundido aumenta com o aumento na quantidade de peróxido em comparação com a resistência de fundido do polímero "A" não tratado, como por exemplo, a resistência de fundido a 800 ppm de peróxido foi de ca.2
15 vezes em relação à do polímero "A" não tratado. Além disso, quando o coagente foi adicionado com o peróxido, o aumento na resistência de fundido foi de ca.12-15 vezes em relação à do polímero "A" não tratado.

A Figura 17 mostra a modificação de resistência de
20 fundido do polímero "A" com BSA. Pode-se observar que a resistência de fundido aumenta com o aumento na quantidade de BSA em comparação com a resistência de fundido do polímero "A" não tratado, como por exemplo, a resistência de fundido a 800 ppm de BSA foi de ca.3 vezes
25 em relação à do polímero "A" não tratado. Lembre-se que neste mesmo nível de modificação, o tratamento com peróxido resultou num aumento de somente ca.2 vezes na resistência de fundido do polímero "A" não tratado, indicando assim que BSA era mais eficaz no aumento da
30 resistência de fundido do que o peróxido neste nível de modificação.

A Figura 18 mostra a modificação de reologia de cisalhamento de fundido (viscosidade versus freq üência)
do polímero "A" com peróxido. Ao aumentar as quantidades
35 de peróxido, aumentam a viscosidade de cisalhamento zero e o cisalhamento fino. A relação de reologia, que é a relação de viscosidade em 0,1 rad/s para aquela a 100

rad/s, dá uma estimativa de cisalhamento fino. Esses dados estão relacionados na Tabela anteriormente citada, onde estão listadas todas as propriedades gerais. Com adição de peróxido, a relação de reologia aumenta de 4
5 (para o polímero "A" não tratado) para 23 a 800 ppm de modificação com peróxido. Interessantemente, quando 800 ppm de coagente foi adicionado com 800 ppm de peróxido, a relação de reologia foi tão alta quanto 54. Uma relação de reologia mais alta ou cisalhamento fino mais alto
10 implica maior produtividade a taxas de cisalhamento mais altas.

A Figura 19 mostra a modificação de reologia de cisalhamento de fundido (viscosidade versus frequência) do polímero "A" com BSA. Ao aumentar as quantidades de
15 BSA, aumentam a viscosidade de cisalhamento zero e o cisalhamento fino. Com adição de BSA, a relação de reologia aumenta de 4 (para o polímero "A" não tratado) para 23 a 800 ppm de modificação de BSA.

A Figura 20 mostra a deformação permanente à compressão para o peróxido e para o polímero "A" modificado com BSA como função do ppm do modificador. A deformação permanente à compressão do polímero "A" não tratado (também relacionado na Tabela onde todas as propriedades gerais são listadas) é de ca.41%. A modificação com
25 peróxido leva a um aumento constante porém não significativo da deformação permanente à compressão, por exemplo, a deformação permanente à compressão ajustada em 800 ppm de peróxido é de ca.50%. Interessantemente, a modificação com BSA leva a uma deformação permanente à
30 compressão mais baixa, especialmente com quantidades maiores de BSA na formulação, como por exemplo, com 400 e 800 ppm, a deformação permanente à compressão era de 36 e 33% respectivamente. Outrossim, pode-se dizer que a modificação com BSA é mais eficaz para reduzir a
35 deformação permanente à compressão do polímero "A" não tratado do que com peróxido, especialmente em quantidades equivalentes ou maiores que 400 ppm na formulação.

Embora a invenção tenha sido descrita com respeito a um número limitado de concretizações, as características específicas de uma concretização devem ser atribuídas a outras concretizações da invenção. Nenhuma concretização

5 representa isoladamente todos os aspectos da invenção. Em algumas concretizações, as composições ou métodos incluem numerosos compostos ou etapas não mencionadas na presente invenção. Em outras concretizações, as composições ou métodos não incluem ou são substancialmente isentos de

10 quaisquer compostos ou etapas não enumerados na presente invenção. Há variações e modificações das concretizações descritas. Finalmente, qualquer número aqui descrito deve ser interpretado como significando um número aproximado, independentemente se a palavra "cerca de" ou

15 "aproximadamente" seja ou não utilizada para descrever o número. As reivindicações em anexo pretendem abranger todas essas modificações e variações, incluídas no escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um interpolímero olefínico funcionalizado, sendo que o interpolímero é um interpolímero em bloco compreendendo pelo menos 50 moles por cento de etileno, e sendo o interpolímero olefínico funcionalizado formado de um interpolímero olefínico tendo pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d^* , em gramas/centímetro cúbico, e sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

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

onde o interpolímero possui um M_w/M_n de 1,7 a 3,5.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero olefínico ser funcionalizado com pelo menos um composto insaturado contendo pelo menos um heteroátomo.

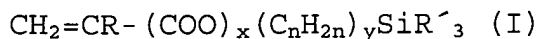
3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero olefínico ser funcionalizado com pelo menos um composto contendo carbonila.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto contendo carbonila ser selecionado do grupo consistindo de anidrido maleico, maleato de dibutila, maleato de dicitclohexila, maleato de diisobutila, maleato de dioctadecila, N-fenilmaleimida, anidrido citracônico, anidrido tetrahidroftálico, anidrido bromomaleico, anidrido cloromaleico, anidrido náutico, anidrido metilnático, anidrido alquenilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, fumarato de dietila, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido crotônico, ésteres dos mesmos, imidas dos mesmos, sais dos mesmos, e adutos Diels-Alder dos mesmos.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero olefínico ser funcionalizado com pelo menos um composto de silano.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 5,

caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto de silano ser representado pela fórmula (I):



onde R é um átomo de hidrogênio ou grupo metila; x e y são 0 ou 1, contanto que quando x for 1, y seja 1; n é um número inteiro de 1 a 12; e cada R' independentemente é um grupo alcoxi, tendo de 1 a 12 átomos de carbono, um grupo ariloxi, um grupo araloxi, um grupo aciloxi aromático, um grupo siloxi aromático ou alifático, um grupo aciloxi alifático tendo de 1 a 12 átomos de carbono, grupos amino ou substituídos com amino, ou um grupo alquila inferior tendo de 1 a 6 átomos de carbono.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto de silano ser selecionado do grupo consistindo de viniltrialcoxisilanos, viniltriaciloxisilanos e viniltriclorosilano.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero olefínico ser funcionalizado com pelo menos um composto selecionado do grupo consistindo de ácido metacrílico; ácido acrílico; adutos de Diels-Alder de ácido acrílico; metacrilatos; acrilatos; metacrilato de glicidila; metacrilatos de trialcoxisilano; acrilonitrila; 2-isopropenil-2-oxazolina; estireno; α -metilestireno; viniltolueno; dicloroestireno; N-vinilpirrolidinona, acetato de vinila, metacriloxipropiltrialcoxisilanos, metacriloximetiltrialcoxisilanos, e cloreto de vinila.

9. Composição, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um interpolímero em multibloco funcionalizado, sendo o interpolímero preparado de um interpolímero em multibloco que compreende, na forma polimerizada, pelo menos 50 moles por cento de etileno e de um ou mais comônômeros copolimerizáveis, e sendo que dito interpolímero em multibloco compreende dois ou mais segmentos ou blocos, que diferem quanto ao teor de comônômero, cristalinidade, densidade, ponto de fusão ou

temperatura de transição vítrea, e sendo que o interpolímero em multibloco é funcionalizado com pelo menos um composto selecionado do grupo consistindo de compostos insaturados contendo pelo menos um heteroátomo.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o interpolímero ser enxertado com pelo menos um composto insaturado, contendo pelo menos um heteroátomo, e sendo que a relação "dos grupos CH_2/CH no interpolímero em multibloco" para "os grupos CH_2 -enxerto/ CH -enxerto no interpolímero funcionalizado" é maior ou igual a 3.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o interpolímero em multibloco funcionalizado ser preparado reagindo-se o interpolímero em multibloco com o pelo menos um composto, e pelo menos um iniciador, e sendo que o pelo menos um iniciador gera radicais de 0,01 milimoles a 10 milimoles por 100 gramas do interpolímero em multibloco, e sendo que o pelo menos um composto está presente numa quantidade de 0,05 a 10 partes por cem gramas do interpolímero em multibloco.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto estar presente numa quantidade de 0,05 a 5 partes por cem gramas do interpolímero em multibloco.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto ser enxertado no interpolímero em multibloco, numa quantidade maior ou igual a 0,1 por cento em peso, com base no peso do interpolímero em multibloco.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto ser enxertado no interpolímero em multibloco, numa quantidade maior ou igual a 1,0 por cento em peso, com base no peso do interpolímero em multibloco.

15. Composição, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um polímero em multibloco de etileno/ α -olefina

enxertado com silano, compreendendo pelo menos 50 moles por cento de etileno, e sendo o polímero em multibloco de etileno/ α -olefina enxertado com silano formado de um interpolímero olefínico tendo uma viscosidade de fusão inferior a 50.000 cP a 350°F (177°F).

16. Composição, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de o polímero em multibloco de etileno/ α -olefina enxertado com silano ser formado de um interpolímero olefínico tendo pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d^* , em gramas/centímetro cúbico, e sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

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

onde o interpolímero possui um M_w/M_n de 1,7 a 3,5.

17. Composição, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um polímero em multibloco de etileno/ α -olefina funcionalizado, e sendo o polímero em multibloco de etileno/ α -olefina funcionalizado formado de um interpolímero olefínico em multibloco compreendendo pelo menos 50 moles por cento de etileno e tendo uma viscosidade de fusão inferior a 50.000 cP a 350°F (177°F).

18. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 ou 17, caracterizada pelo fato de o pelo menos um interpolímero olefínico funcionalizado ou enxertado com silano ser formado de um interpolímero olefínico tendo uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de cerca de 1 a cerca de 3,5.

19. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 ou 17, caracterizada pelo fato de o pelo menos um interpolímero olefínico enxertado com silano ser formado de um interpolímero olefínico tendo um peso molecular médio numérico de 5.000 a 25.000.

20. Composição, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero em multibloco de etileno/ α -olefina enxertado com silano estar presente numa quantidade de 15 a 50 por cento em

peso, com base no peso total da composição, e a composição compreender ainda de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um secante, com base no peso total da composição, e de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um óleo, com base no peso total da composição.

21. Composição, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de o polímero em multibloco de etileno/ α -olefina enxertado com silano compreender ainda um catalisador de cura.

22. Composição, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de a composição ter sido curada.

23. Composição, de acordo com a reivindicação 22, caracterizada pelo fato de ser definida por:

- (a) uma Temperatura de Falha de Adesão por Descascamento (PAFT) maior ou igual a 110°F (43°C), ou
- (b) uma Temperatura de Falha de Adesão por Cisalhamento (SAFT) maior ou igual a 140°F (60°C); ou
- (c) tanto (a) como (b).

24. Composição, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero em multibloco de etileno/ α -olefina funcionalizado estar presente numa quantidade de 15 a 50 por cento em peso, com base no peso total da composição, e a composição compreender ainda de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um secante, com base no peso total da composição, e de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um óleo, com base no peso total da composição.

25. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 ou 17, caracterizada pelo fato de o interpolímero olefínico funcionalizado ou enxertado com silano ser formado de um interpolímero olefínico em multibloco tendo uma densidade de cerca de 0,855 g/cc a cerca de 0,933 g/cc.

26. Composição, caracterizada pelo fato de compreender um produto de reação formado da reação de um polímero em multibloco de etileno/ α -olefina compreendendo pelo menos 50 moles por cento de etileno com pelo menos um composto

de silano.

27. Composição, caracterizada pelo fato de compreender um produto de reação formado da reação de um polímero em multibloco de etileno/ α -olefina compreendendo pelo menos
5 50 moles por cento de etileno com pelo menos uma poli(sulfonil azida) ou pelo menos um peróxido.

28. Composição, de acordo com a reivindicação 27, caracterizada pelo fato de a mudança de viscosidade entre o polímero em multibloco de etileno/ α -olefina e o produto
10 de reação ser maior que 5 por cento a uma frequência de cisalhamento de 0,1 rad/seg.

29. Composição, de acordo com a reivindicação 27, caracterizada pelo fato de o polímero em multibloco de etileno/ α -olefina ser reagido com pelo menos 400 ppm da
15 pelo menos uma poli(sulfonil azida) ou pelo menos um peróxido.

30. Composição, de acordo com a reivindicação 29, caracterizada pelo fato de a reação compreender ainda um coagente.

20 31. Composição, de acordo com a reivindicação 30, caracterizada pelo fato de o coagente ser cianurato.

32. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 27-31, caracterizada pelo fato de compreender ainda polipropileno.

25 33. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 27-31, caracterizada pelo fato de a composição ter uma relação de viscosidade (relação de viscosidade de cisalhamento a 0,1 rad/seg para viscosidade de cisalhamento a 100 rad/seg medida em
30 190°C) maior que 5.

34. Composição, caracterizada pelo fato de compreender um produto de reação formado da reação de um polímero em multibloco de etileno/ α -olefina compreendendo pelo menos 50 moles por cento de etileno com pelo menos um anidrido
35 maleico.

35. Composição, de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de ter uma resistência média a

impacto Izod que é maior que a de um interpolímero de etileno/ α -olefina aleatório de densidade similar.

36. Interpolímero de etileno/ α -olefina funcionalizado, caracterizado pelo fato de ser o produto de reação de
- 5 pelo menos um composto insaturado contendo pelo menos um heteroátomo e um interpolímero de etileno/ α -olefina compreendendo pelo menos 50 moles por cento de etileno definido por um ou mais dos seguintes:
- (a) um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e é definido
- 10 por um calor de fusão, ΔH em J/g e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definidos como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, onde os valores numéricos de ΔT e ΔH possuem as seguintes relações:
- 15 $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH maior que zero e até 130 J/g,
- $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH maior que 130 J/g,
- onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5
- 20 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C ; ou
- (b) uma recuperação elástica, Re , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e
- 25 possui uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de Re e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente isento de uma fase reticulada:
- $Re > 1481 - 1629(d)$; ou
- 30 (c) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração possui um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas
- 35 temperaturas, onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui o(s) mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar

(com base no polímero total) na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou

(d) possui pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que
5 a fração possui um índice de bloco de pelo menos 0,5 e até cerca de 1; ou

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

10 (f) um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, onde a relação de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

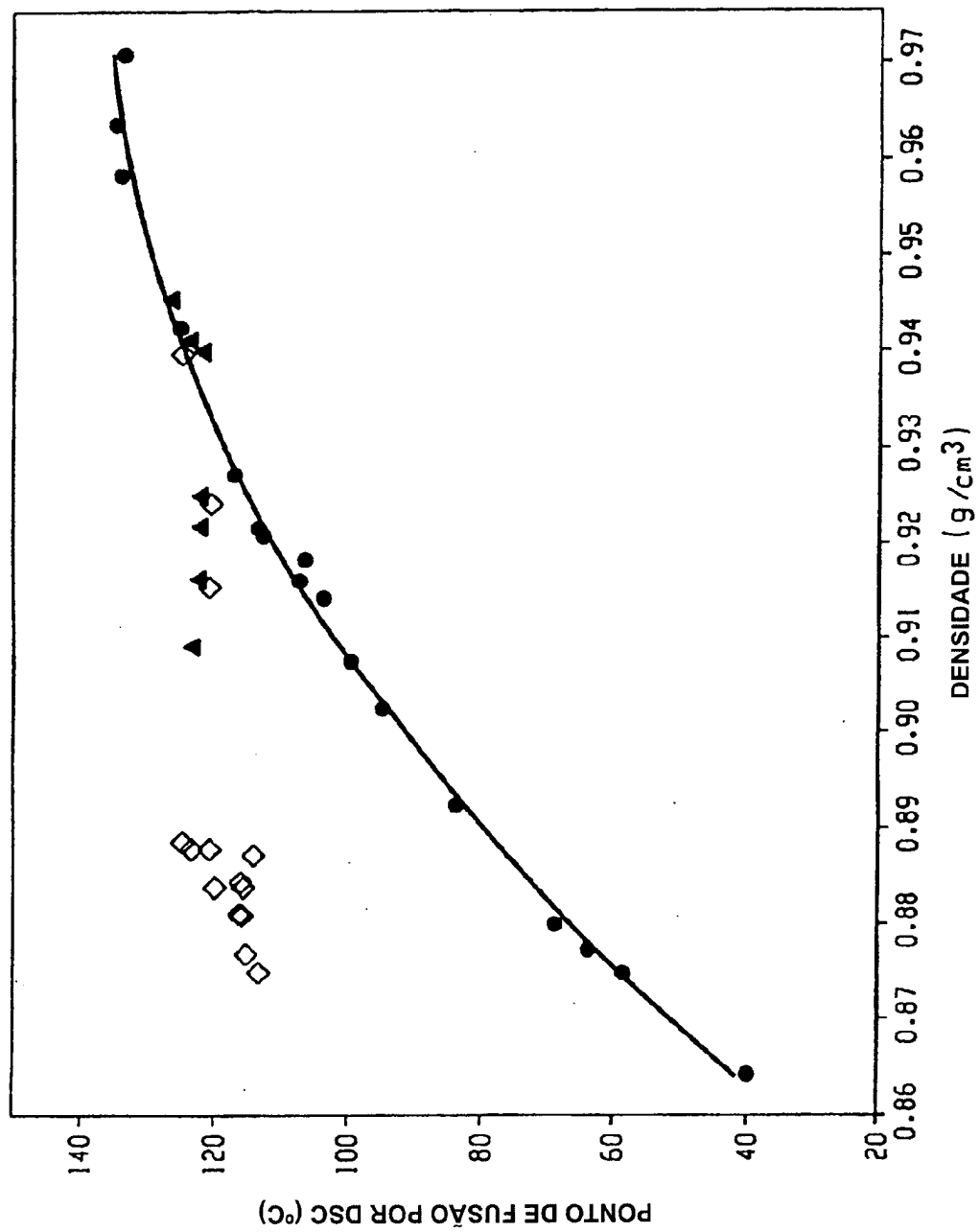


FIG.1

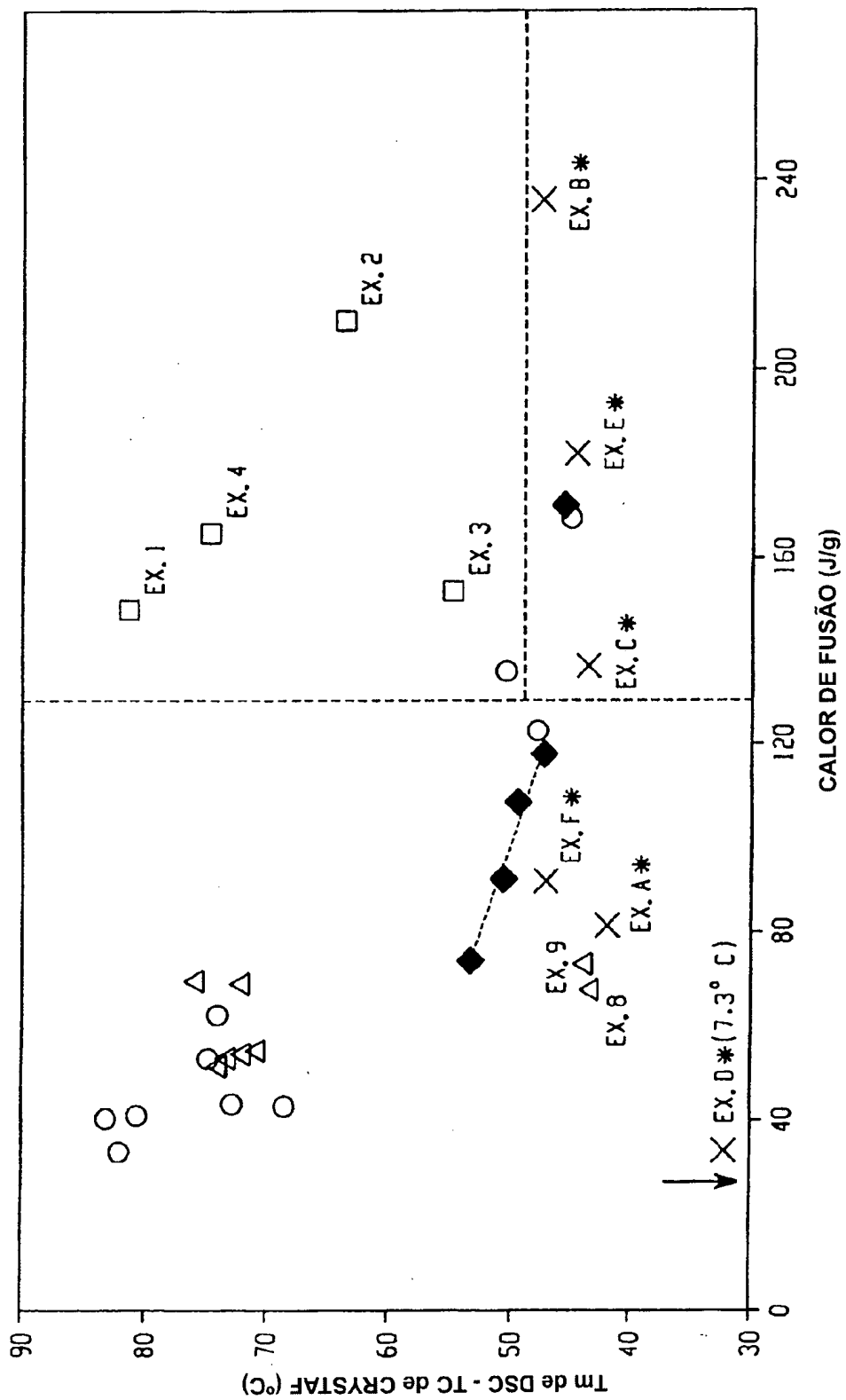


FIG.2

3/18

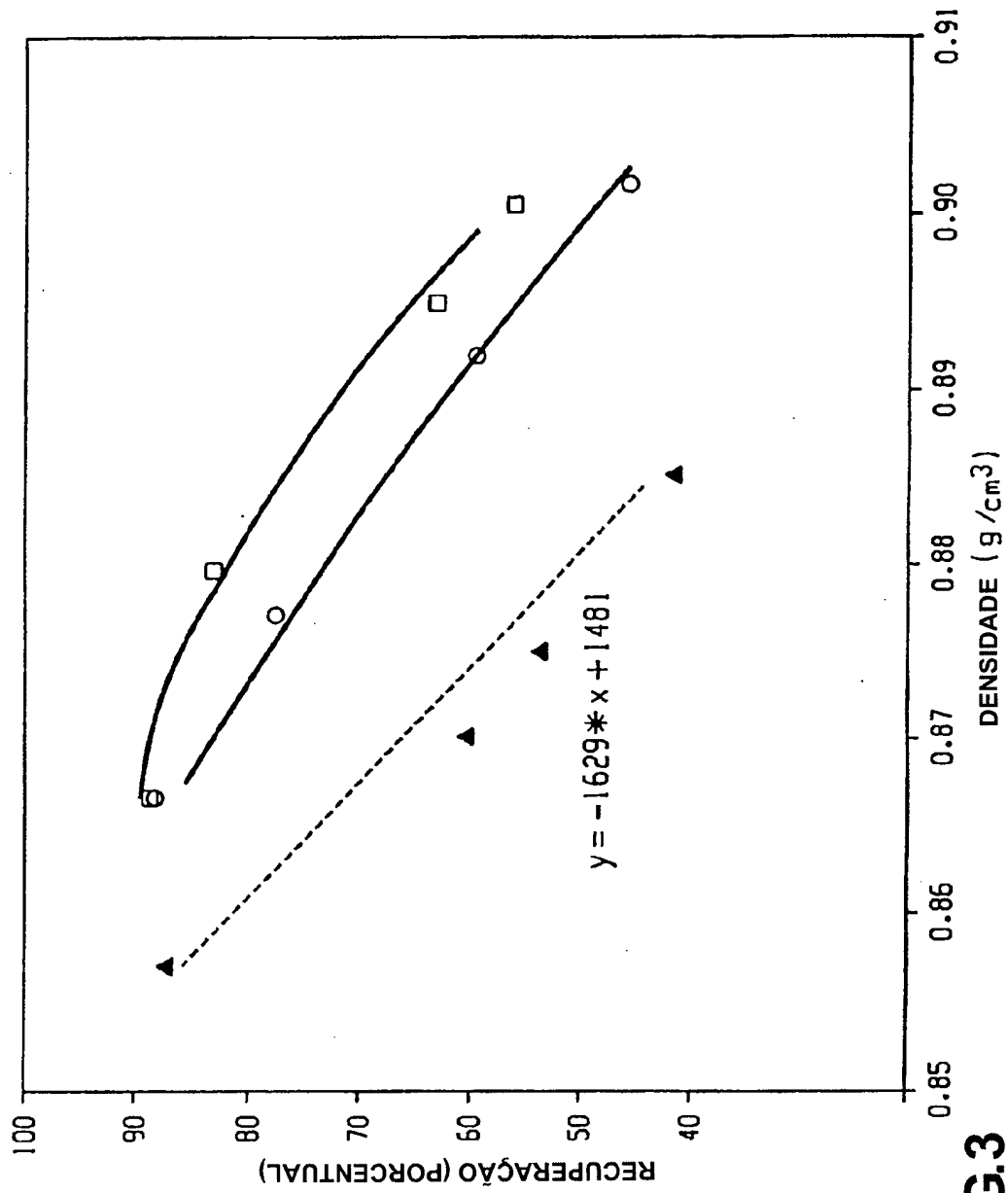
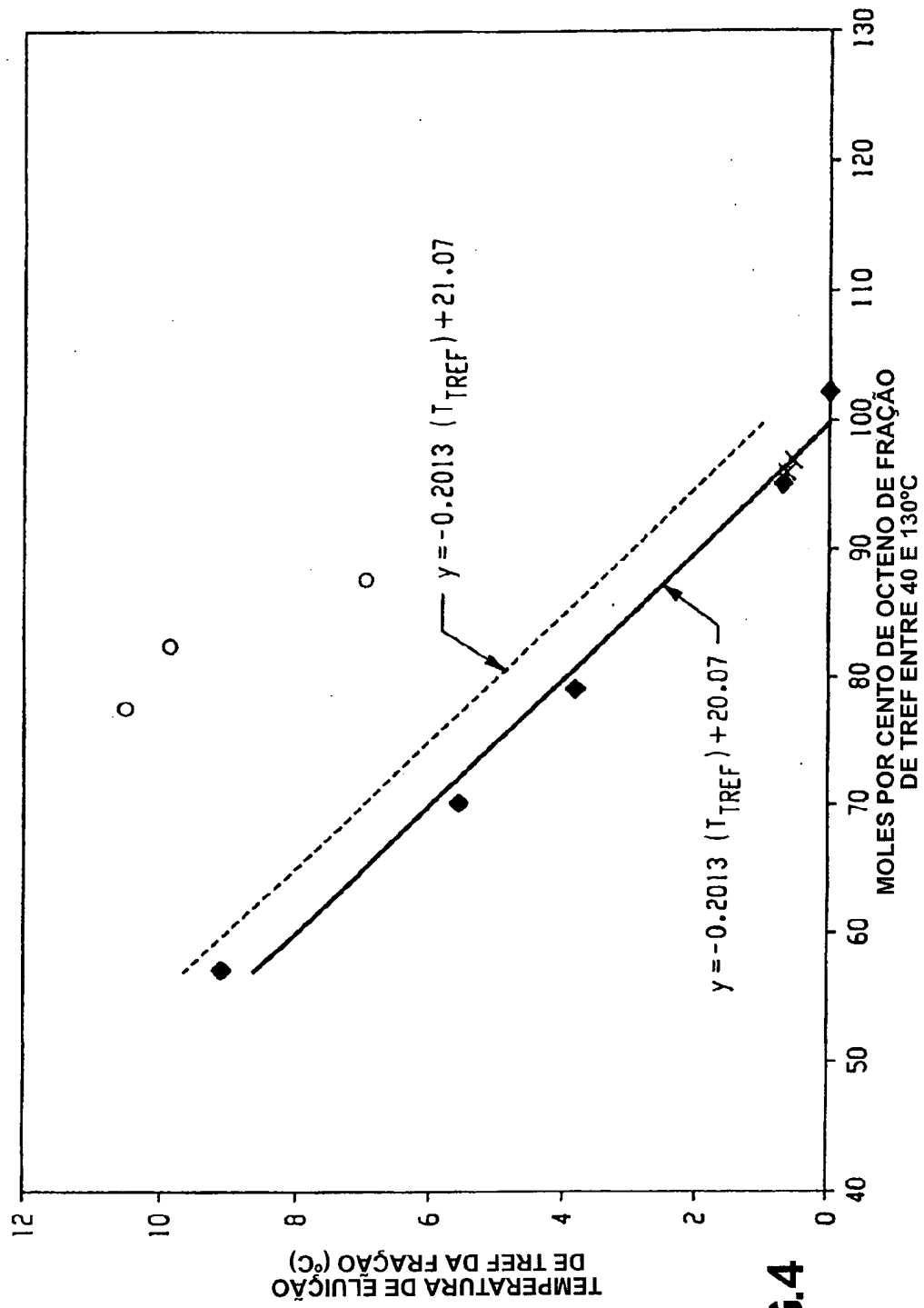


FIG.3



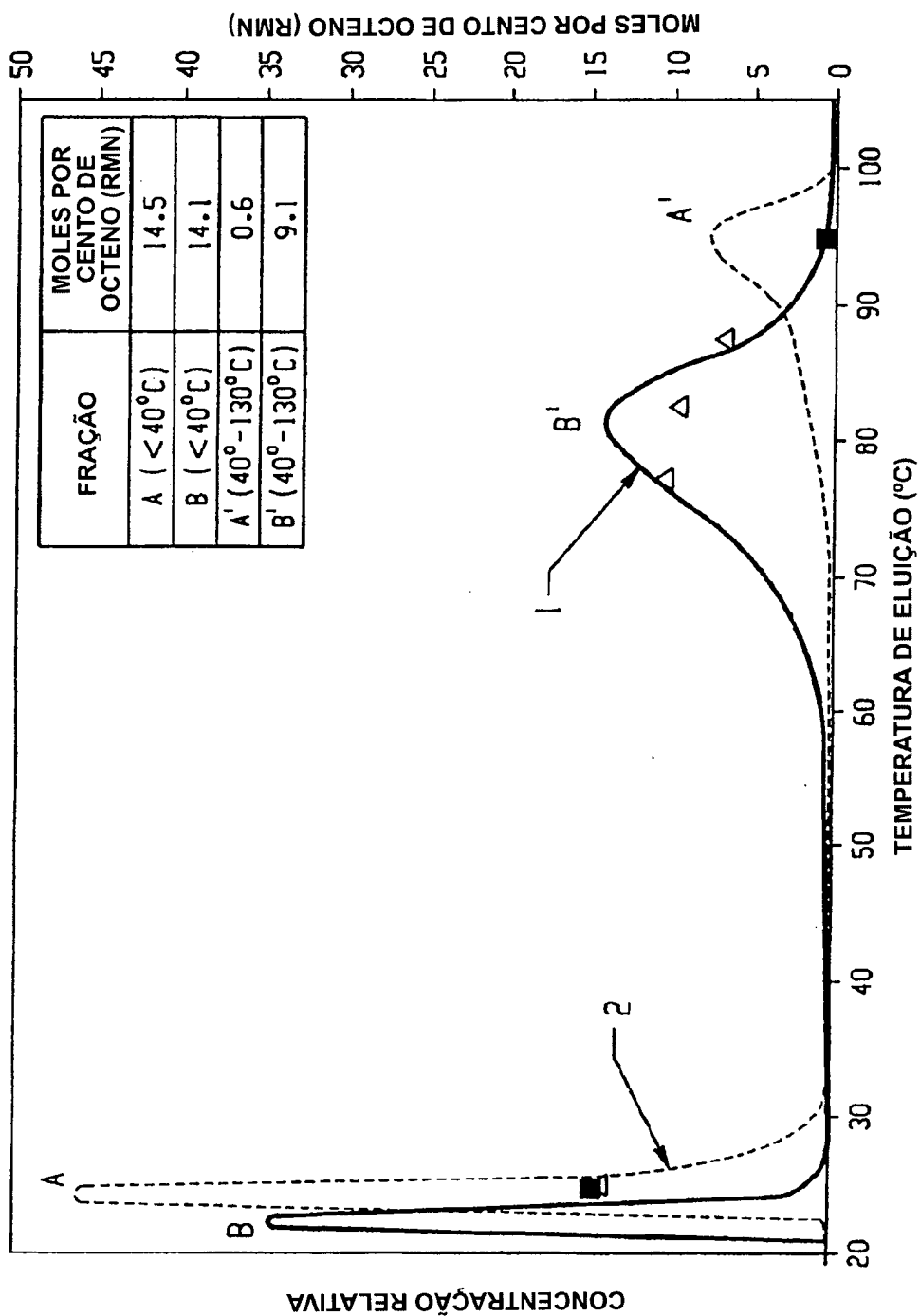


FIG.5

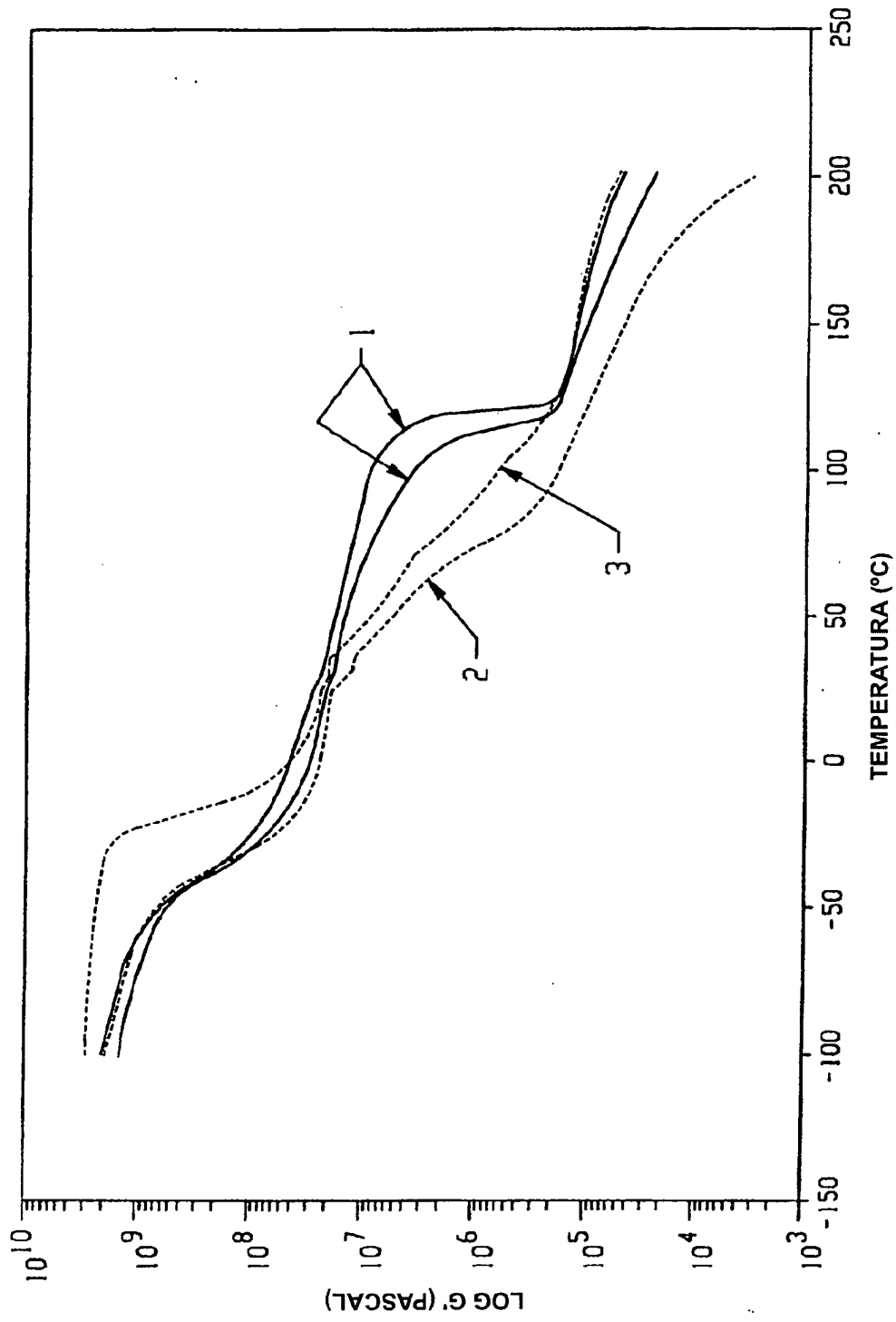


FIG.6

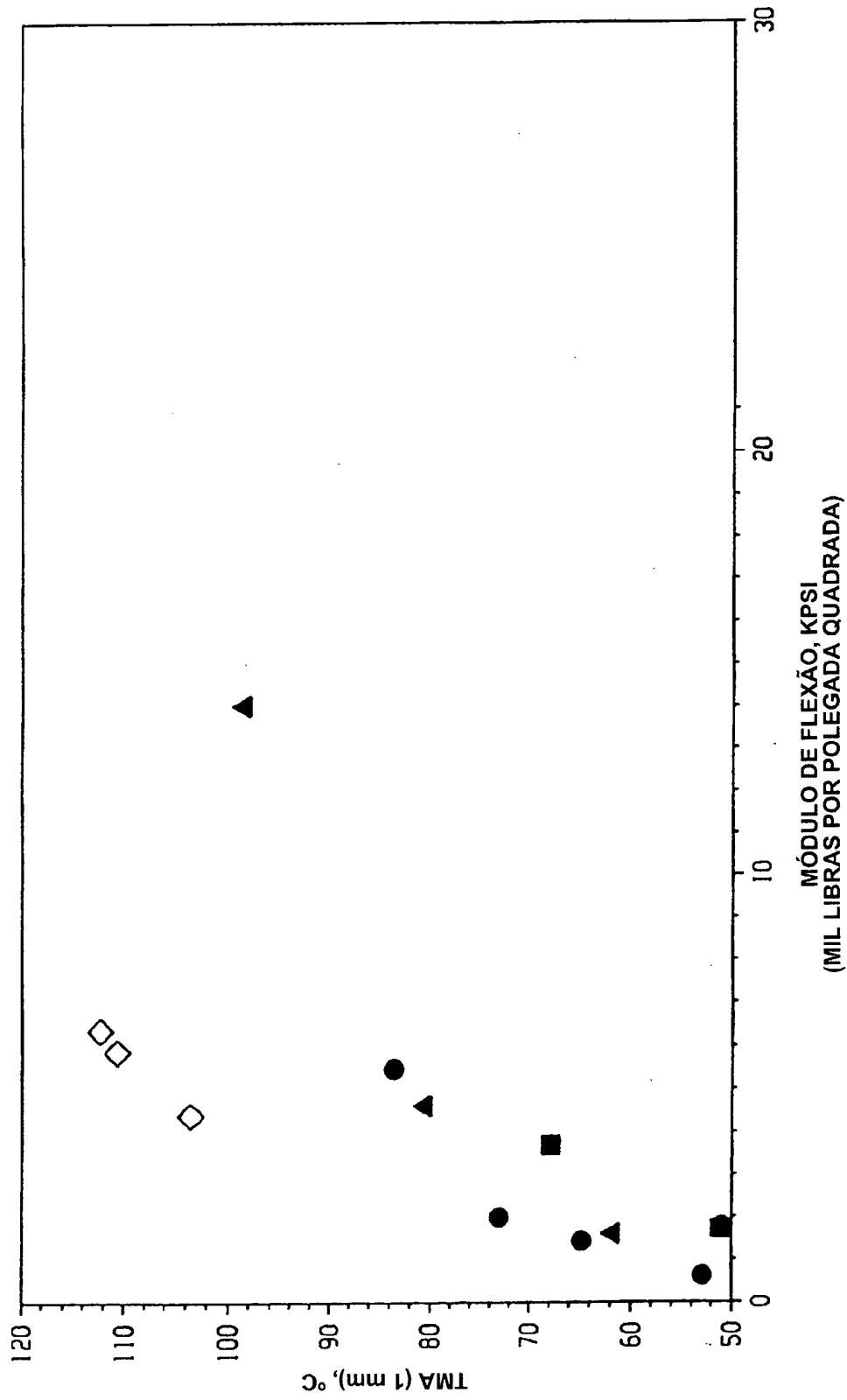


FIG.7

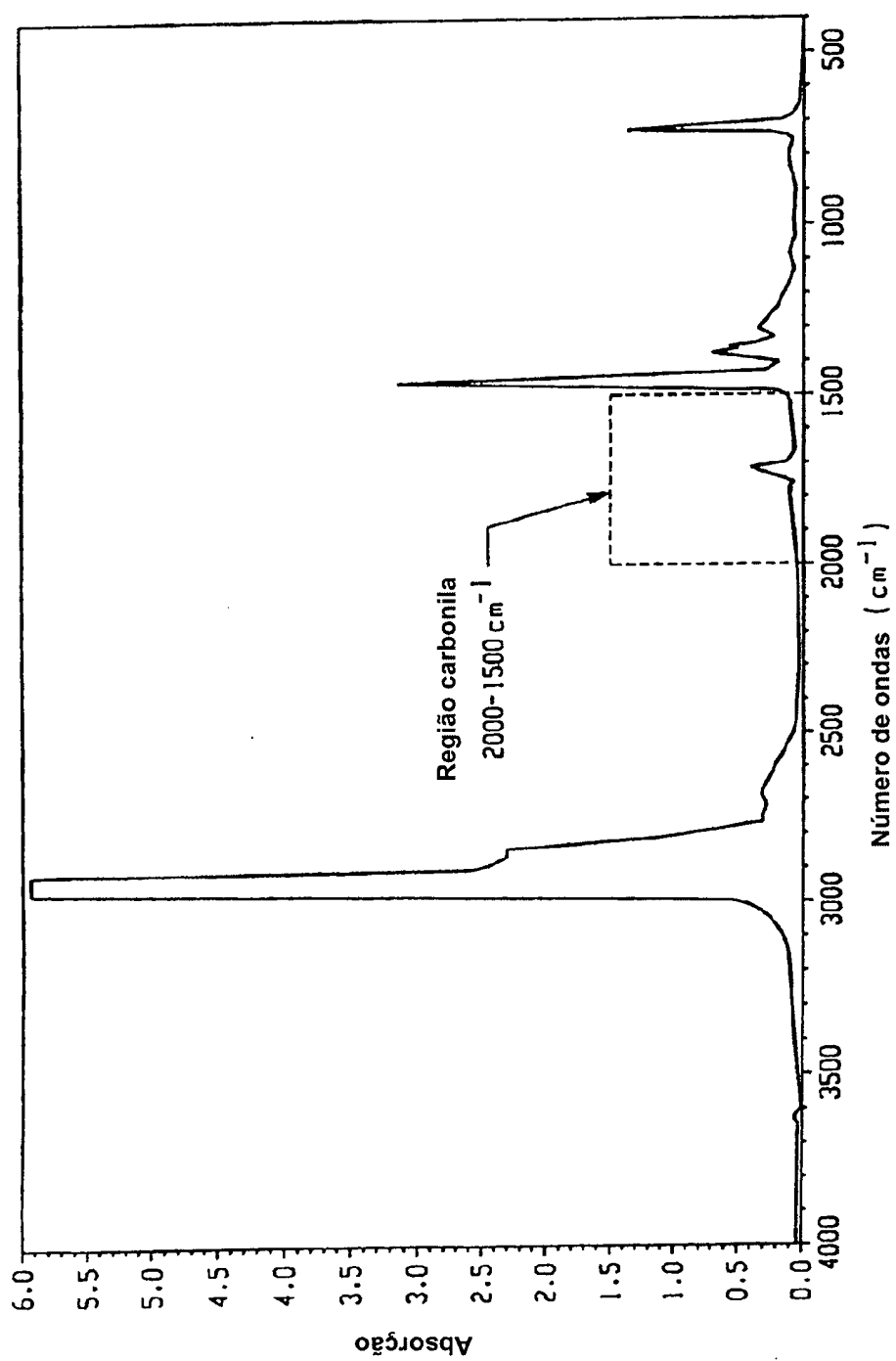


FIG.8

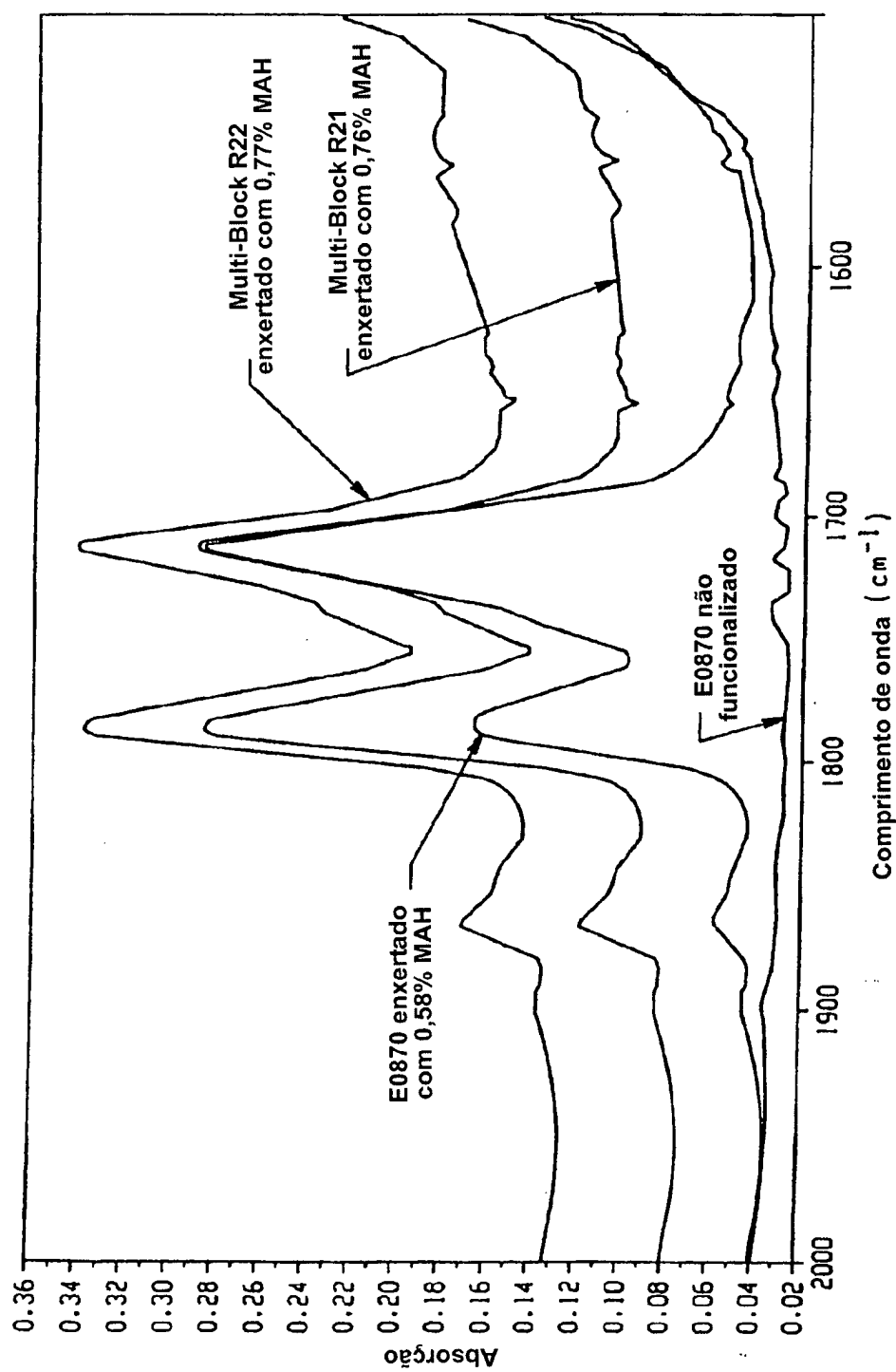


FIG.9

10/18

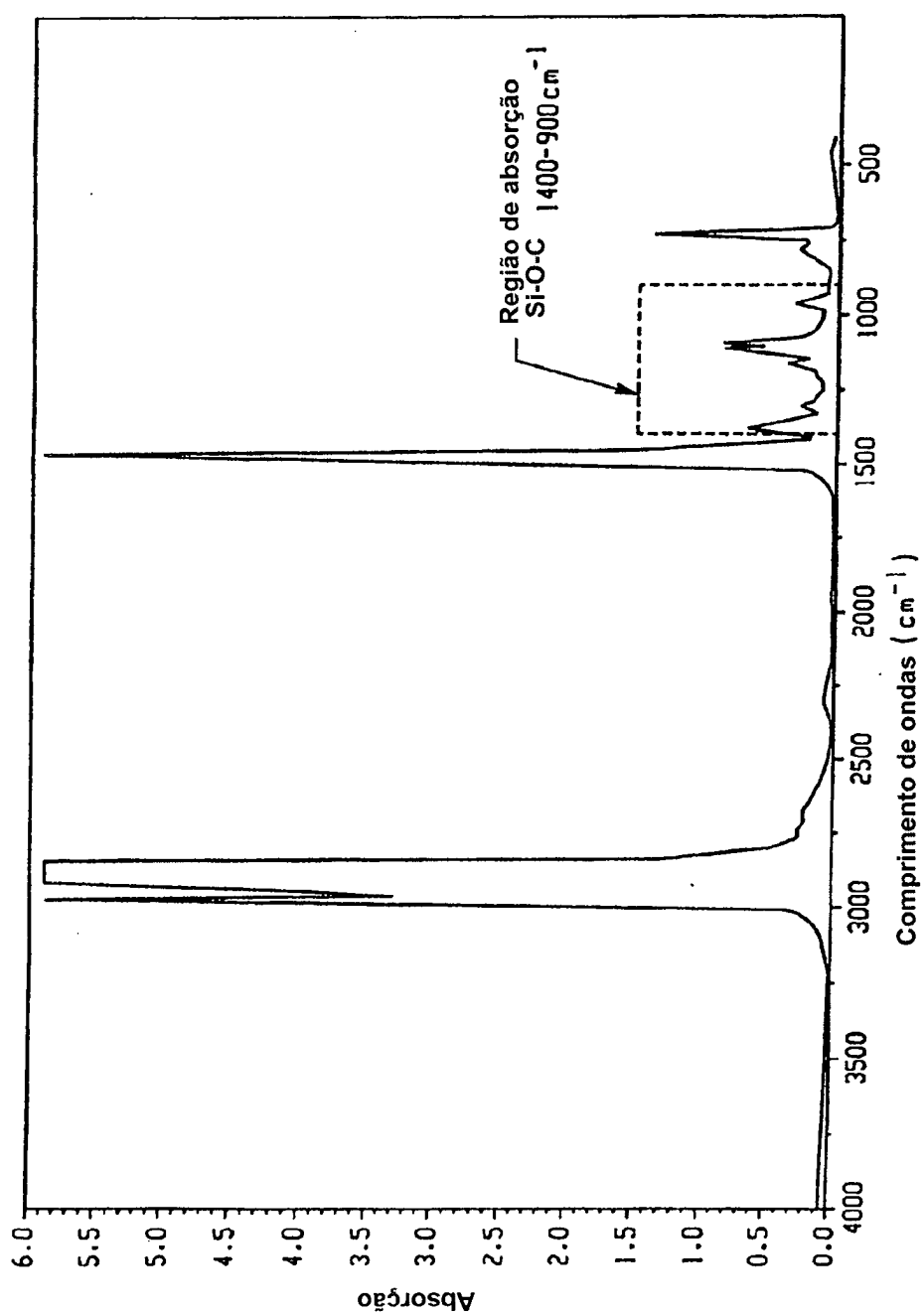


FIG.10

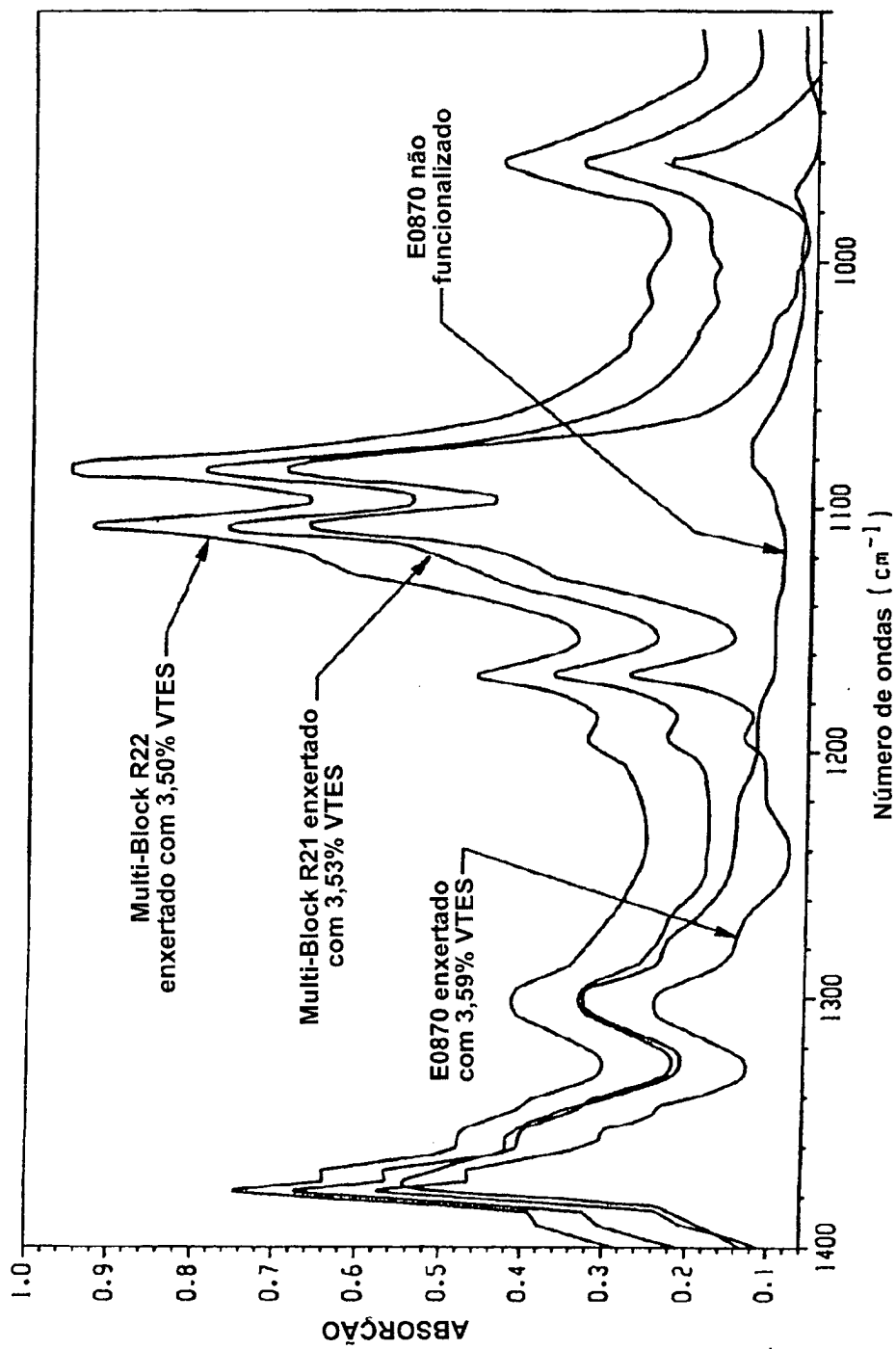


FIG.11

12/18

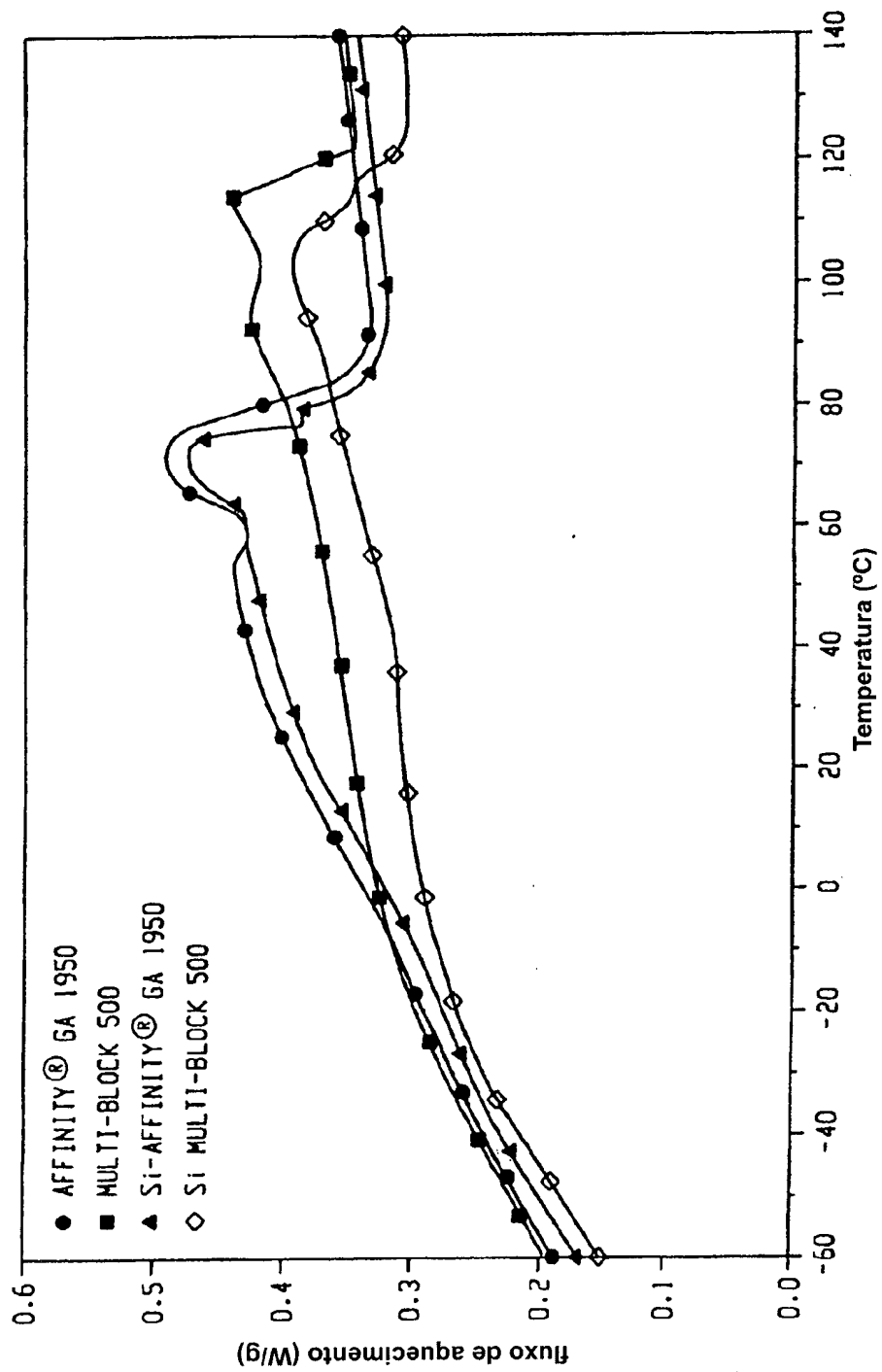


FIG.12

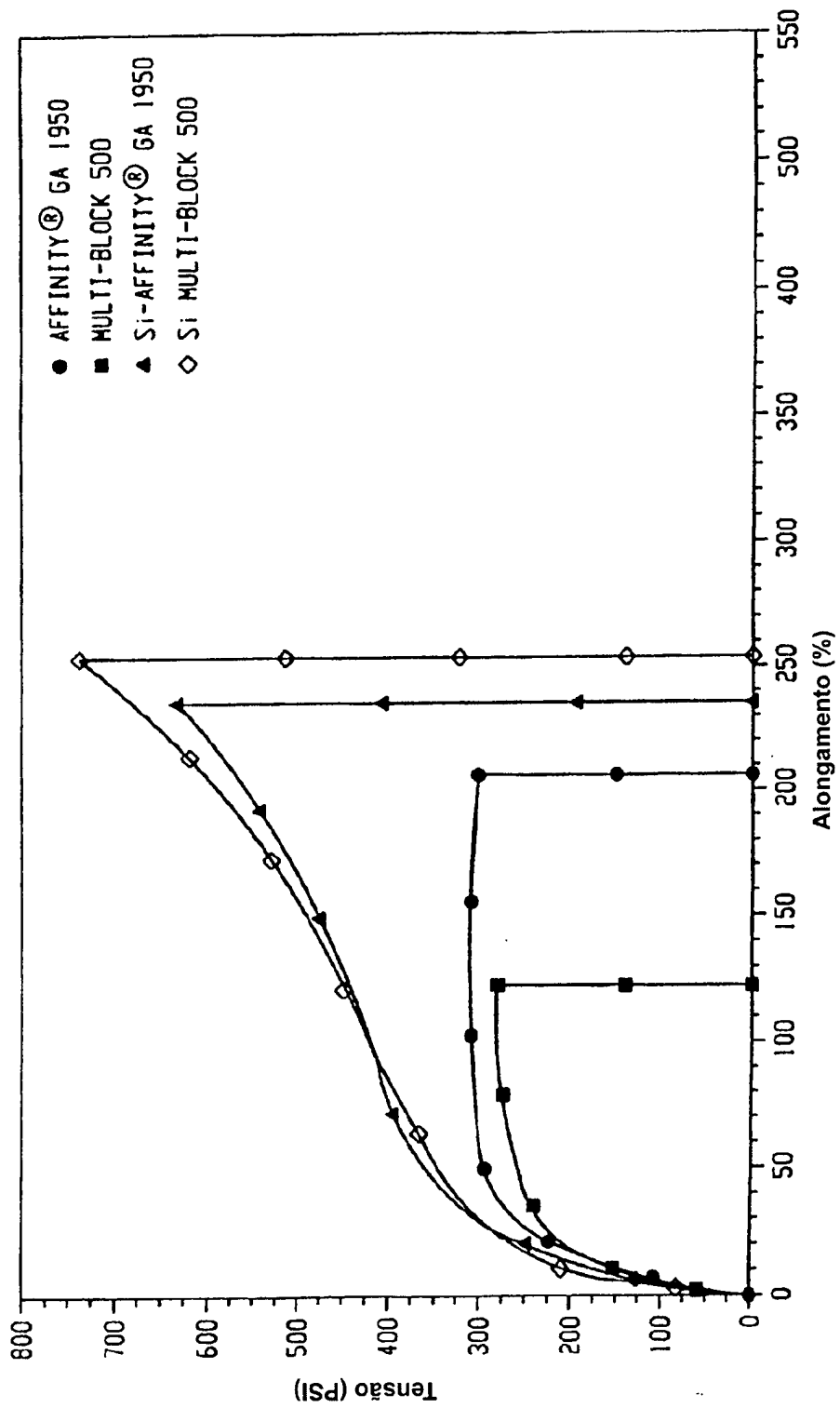


FIG.13

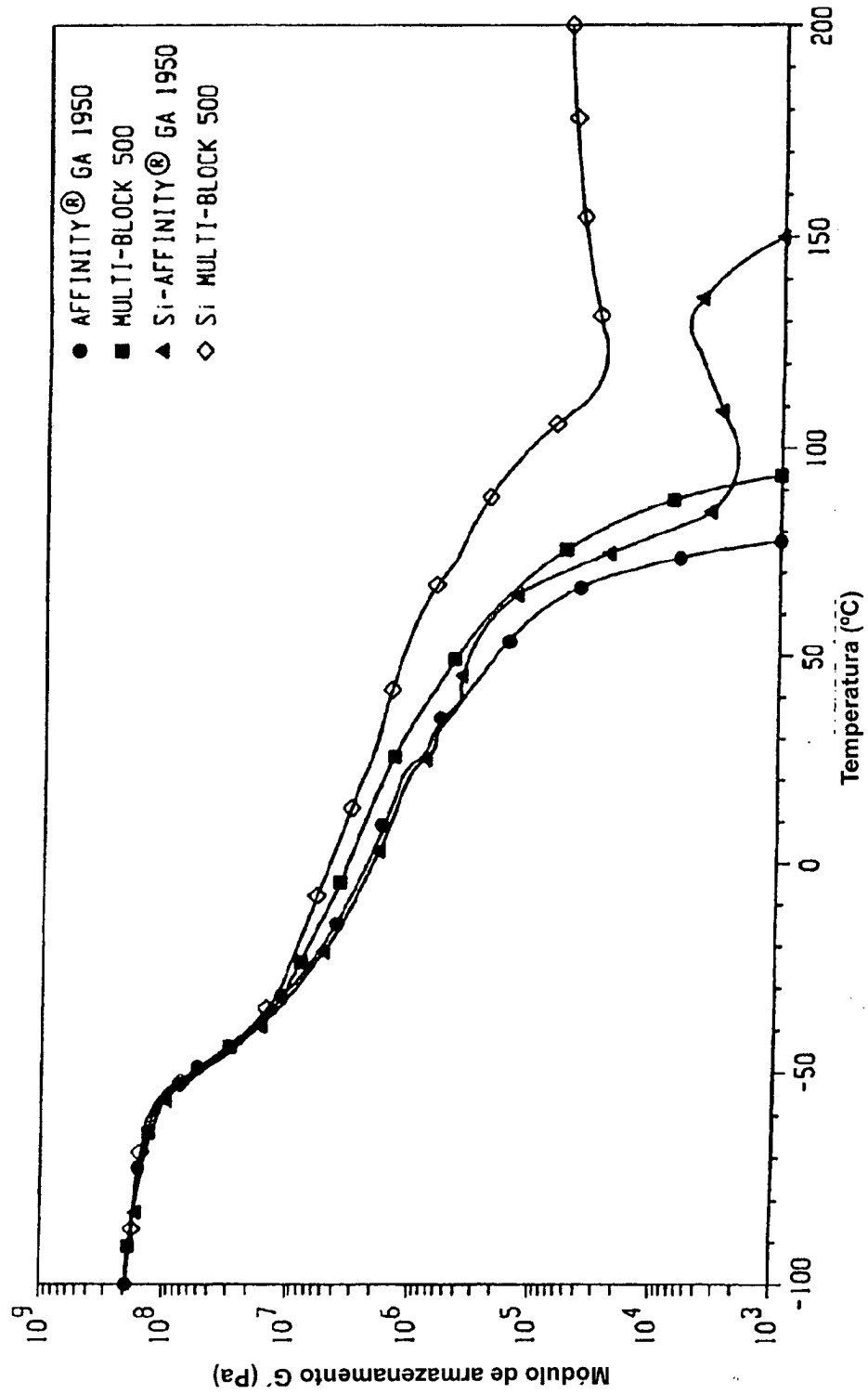


FIG.14

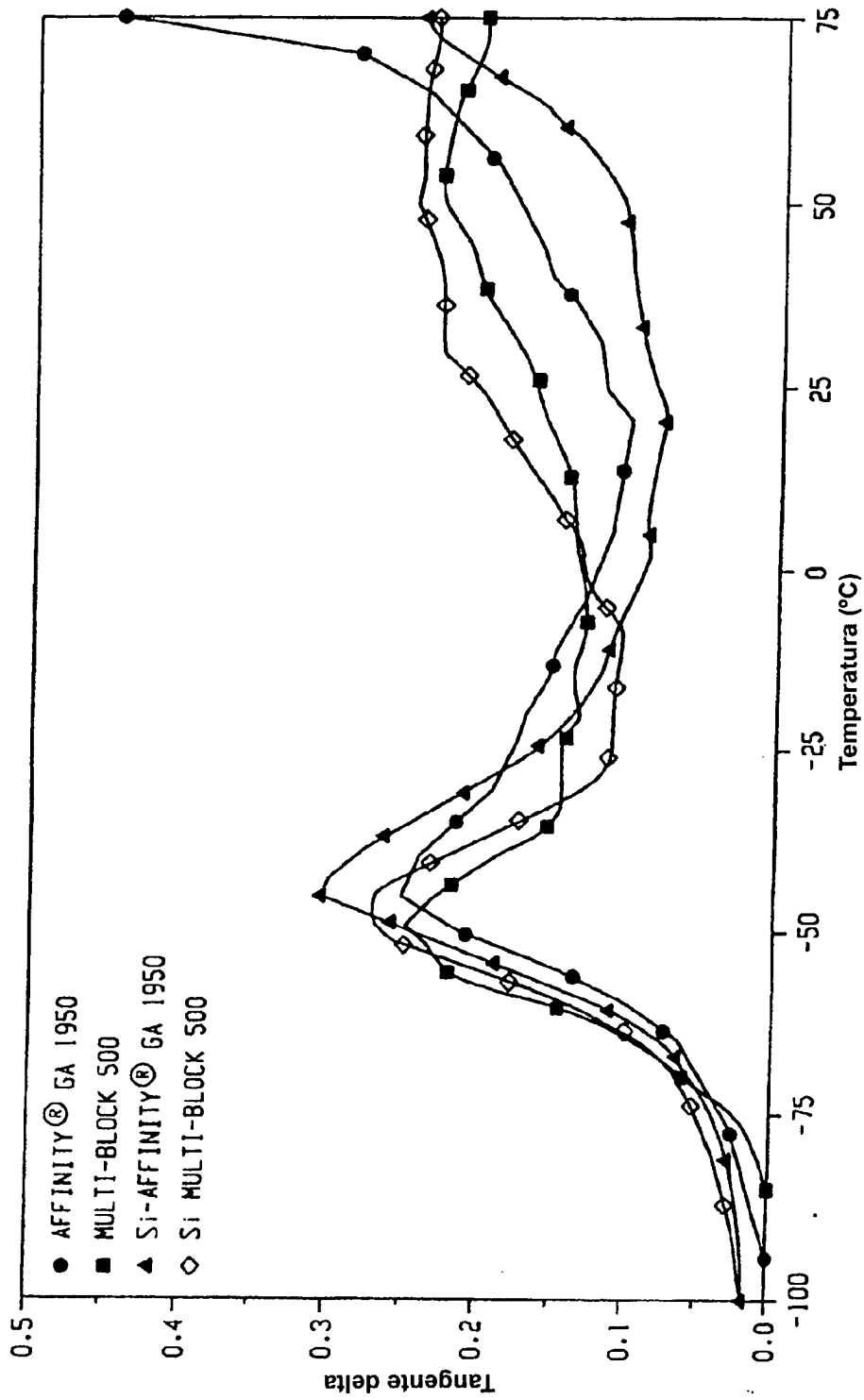


FIG.15

16/18

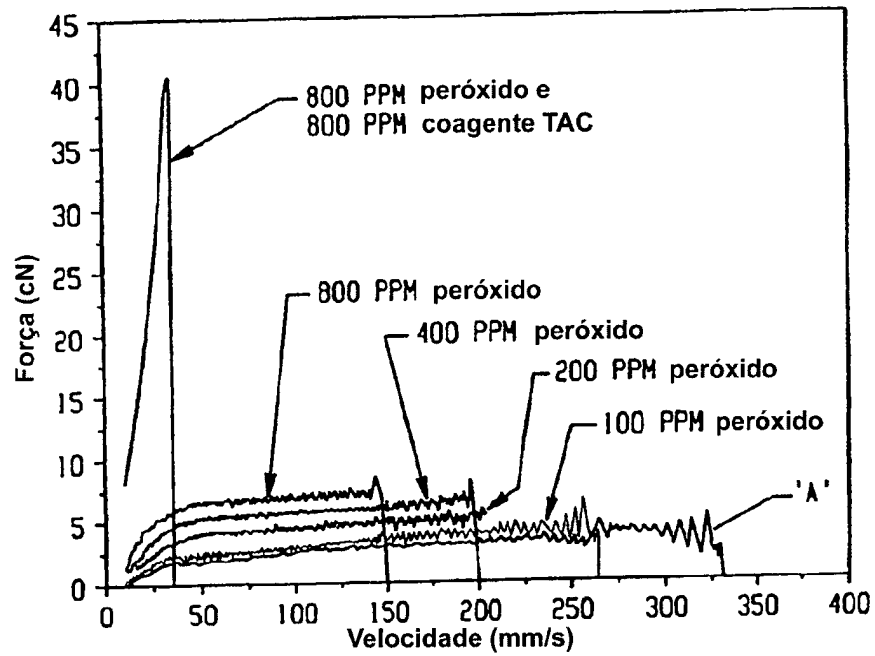


FIG.16

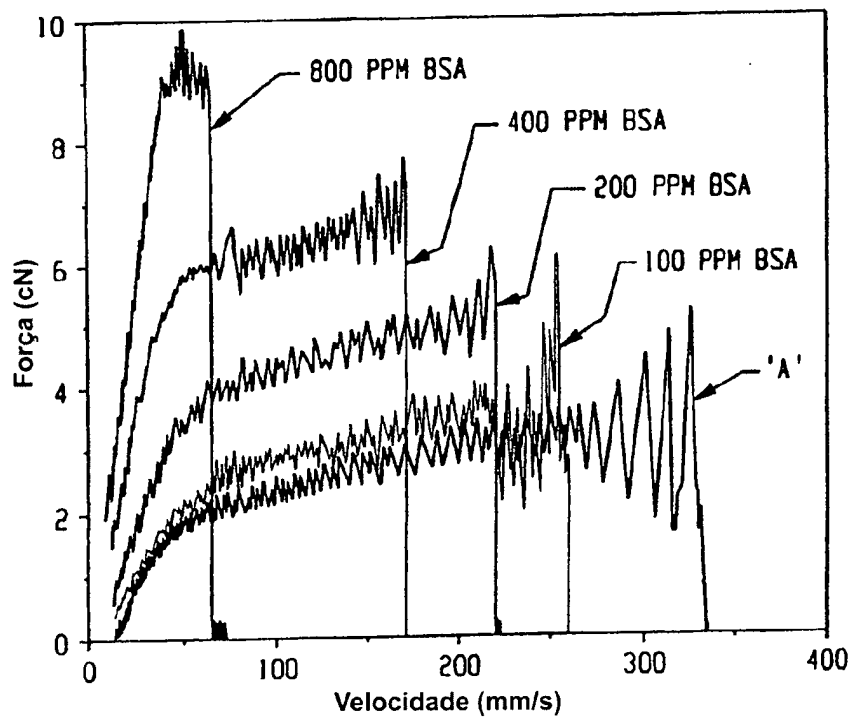


FIG.17

17/18

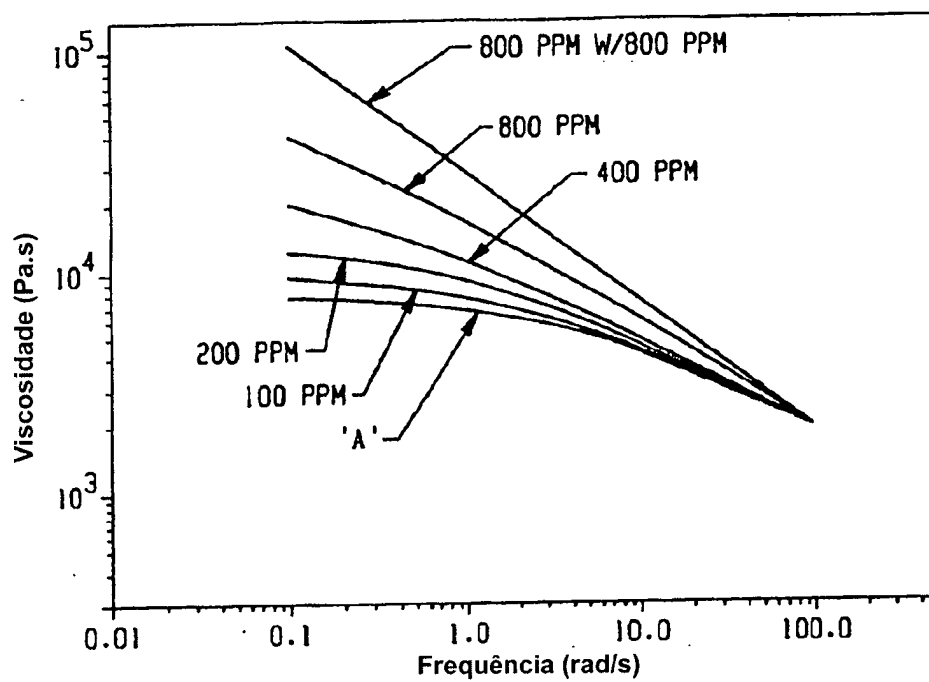


FIG.18

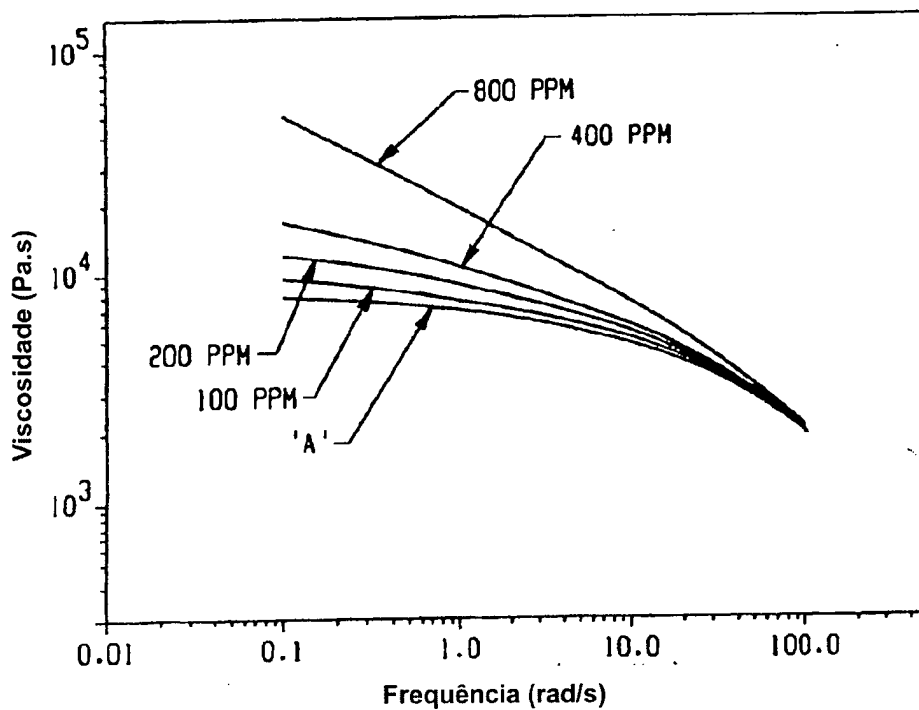


FIG.19

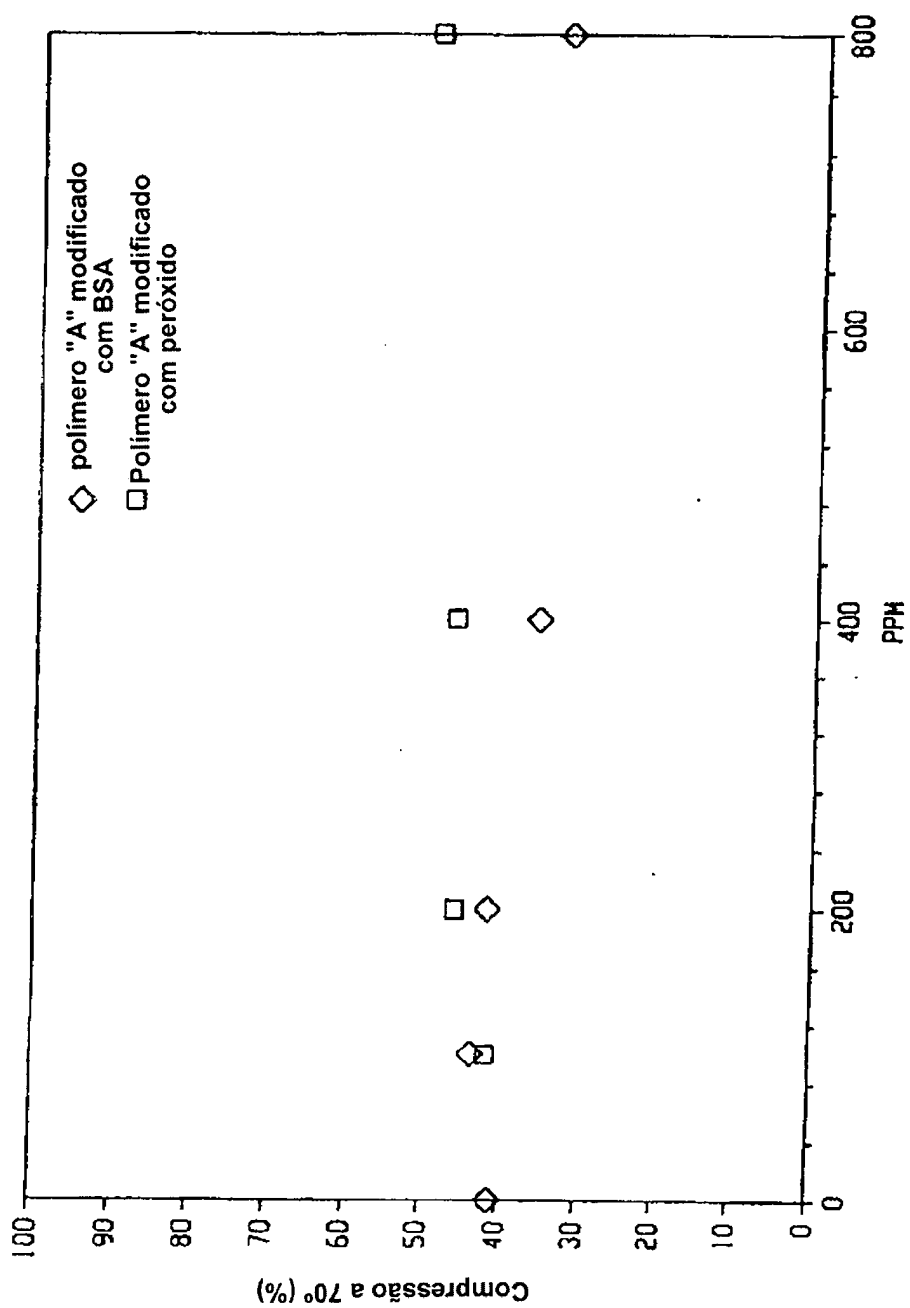


FIG.20

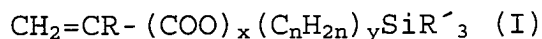
RESUMO

"COMPOSIÇÃO E INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ α -OLEFINA FUNCIONALIZADO".

A presente invenção refere-se a interpolímeros
5 funcionalizados, derivados de interpolímeros olefínicos
base, que são preparados polimerizando-se um ou mais
monômeros ou misturas de monômeros, tais como etileno e
um ou mais comonômeros, para formar produtos de
interpolímero com propriedades físicas inéditas. Os
10 interpolímeros olefínicos funcionalizados contém duas ou
mais regiões ou segmentos(blocos) diferentes, resultando
em propriedades físicas e de processamento inéditas.

REIVINDICAÇÕES (Original)

1. Composição, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um interpolímero olefínico funcionalizado, sendo o interpolímero olefínico funcionalizado formado de um interpolímero olefínico tendo pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d^* , em gramas/centímetro cúbico, e sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:
- $$T_m \geq -2002,9 + 4538,5(d^*) - 2422,2(d^*)^2 \text{ e}$$
- onde o interpolímero possui um M_w/M_n de 1,7 a 3,5.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero olefínico ser funcionalizado com pelo menos um composto insaturado contendo pelo menos um heteroátomo.
3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero olefínico ser funcionalizado com pelo menos um composto contendo carbonila.
4. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto contendo carbonila ser selecionado do grupo consistindo de anidrido maleico, maleato de dibutila, maleato de dicitclohexila, maleato de diisobutila, maleato de dioctadecila, N-fenilmaleimida, anidrido citracônico, anidrido tetrahidroftálico, anidrido bromomaleico, anidrido cloromaleico, anidrido náutico, anidrido metilnádico, anidrido alquenilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, fumarato de dietila, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido crotônico, ésteres dos mesmos, imidas dos mesmos, sais dos mesmos, e adutos Diels-Alder dos mesmos.
5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero olefínico ser funcionalizado com pelo menos um composto de silano.
6. Composição, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto de silano ser representado pela fórmula (I):



onde R é um átomo de hidrogênio ou grupo metila; x e y são 0 ou 1, contanto que quando x for 1, y seja 1; n é um número inteiro de 1 a 12; e cada R' independentemente é
 5 um grupo alcoxi, tendo de 1 a 12 átomos de carbono, um grupo ariloxi, um grupo araloxi, um grupo aciloxi aromático, um grupo siloxi aromático ou alifático, um grupo aciloxi alifático tendo de 1 a 12 átomos de carbono, grupos amino ou substituídos com amino, ou um
 10 grupo alquila inferior tendo de 1 a 6 átomos de carbono.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto de silano ser selecionado do grupo consistindo de viniltrialcoxissilanos, viniltriaciloxissilanos e
 15 viniltriclorossilano.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero olefínico ser funcionalizado com pelo menos um composto selecionado do grupo consistindo de ácido metacrílico; ácido acrílico; adutos de Diels-Alder de ácido acrílico; metacrilatos; acrilatos; metacrilato de glicidila; metacrilatos de trialcoxissilano; acrilonitrila; 2-isopropenil-2-oxazolina; estireno; α -metilestireno; viniltolueno; dicloroestireno; N-vinilpirrolidinona, acetato de vinila,
 20 metacriloxipropiltrialcoxissilanos, metacriloximetiltrialcoxissilanos, e cloreto de vinila.

9. Composição, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um interpolímero em multibloco funcionalizado, sendo o interpolímero preparado de um interpolímero em multibloco que compreende, na forma polimerizada, etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis, e sendo que dito interpolímero em multibloco compreende dois ou mais segmentos ou blocos, que diferem quanto ao teor de comonômero, cristalinidade, densidade, ponto de fusão ou
 30 temperatura de transição vítrea, e sendo que o interpolímero em multibloco é funcionalizado com pelo menos um composto selecionado do grupo

consistindo de compostos insaturados contendo pelo menos um heteroátomo.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o interpolímero ser enxertado com pelo menos um composto insaturado, contendo pelo menos um heteroátomo, e sendo que a relação "dos grupos CH_2/CH no interpolímero em multibloco" para "os grupos CH_2 -enxerto/ CH -enxerto no interpolímero funcionalizado" é maior ou igual a 3.
11. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o interpolímero em multibloco funcionalizado ser preparado reagindo-se o interpolímero em multibloco com o pelo menos um composto, e pelo menos um iniciador, e sendo que o pelo menos um iniciador gera radicais de 0,01 milimoles a 10 milimoles por 100 gramas do interpolímero em multibloco, e sendo que o pelo menos um composto está presente numa quantidade de 0,05 a 10 partes por cem gramas do interpolímero em multibloco.
12. Composição, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto estar presente numa quantidade de 0,05 a 5 partes por cem gramas do interpolímero em multibloco.
13. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto ser enxertado no interpolímero em multibloco, numa quantidade maior ou igual a 0,1 por cento em peso, com base no peso do interpolímero em multibloco.
14. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto ser enxertado no interpolímero em multibloco, numa quantidade maior ou igual a 1,0 por cento em peso, com base no peso do interpolímero em multibloco.
15. Composição, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um polímero em multibloco de etileno/ α -olefina enxertado com silano, sendo o polímero em multibloco de etileno/ α -olefina enxertado com silano ser formado de um interpolímero olefínico tendo uma viscosidade de fusão

inferior a 50.000 cP a 350°F (177°F).

16. Composição, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de o polímero em multibloco de etileno/ α -olefina enxertado com silano ser formado de um
5 interpolímero olefínico tendo pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d^* , em gramas/centímetro cúbico, e sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

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

10 onde o interpolímero possui um M_w/M_n de 1,7 a 3,5.

17. Composição, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um polímero em multibloco de etileno/ α -olefina funcionalizado, sendo o polímero em multibloco de etileno/ α -olefina funcionalizado ser formado de um
15 interpolímero olefínico em multibloco tendo uma viscosidade de fusão inferior a 50.000 cP a 350°F (177°F).

18. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 ou 17, caracterizada pelo fato de o
20 pelo menos um interpolímero olefínico funcionalizado ou enxertado com silano ser formado de um interpolímero olefínico tendo uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) de cerca de 1 a cerca de 3,5.

19. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 ou 17, caracterizada pelo fato de o
25 pelo menos um interpolímero olefínico enxertado com silano ser formado de um interpolímero olefínico tendo um peso molecular médio numérico de 5.000 a 25.000.

20. Composição, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero em multibloco de etileno/ α -olefina enxertado com silano estar presente numa quantidade de 15 a 50 por cento em peso, com base no peso total da composição, e a composição compreender ainda de 0 a 40 por cento em peso
30 de pelo menos um secante, com base no peso total da composição, e de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um óleo, com base no peso total da composição.

21. Composição, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de o polímero em multibloco de etileno/ α -olefina enxertado com silano compreender ainda um catalisador de cura.

5 22. Composição, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de a composição ter sido curada.

23. Composição, de acordo com a reivindicação 22, caracterizada pelo fato de ser definida por:

- 10 (a) uma Temperatura de Falha de Adesão por Descascamento (PAFT) maior ou igual a 110°F (43°C), ou
(b) uma Temperatura de Falha de Adesão por Cisalhamento (SAFT) maior ou igual a 140°F (60°C); ou
(c) tanto (a) como (b).

15 24. Composição, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de o pelo menos um polímero em multibloco de etileno/ α -olefina funcionalizado estar presente numa quantidade de 15 a 50 por cento em peso, com base no peso total da composição, e a composição compreender ainda de 0 a 40 por cento em peso de pelo
20 menos um secante, com base no peso total da composição, e de 0 a 40 por cento em peso de pelo menos um óleo, com base no peso total da composição.

25 25. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 ou 17, caracterizada pelo fato de o interpolímero olefínico funcionalizado ou enxertado com silano ser formado de um interpolímero olefínico em multibloco tendo uma densidade de cerca de 0,855 g/cc a cerca de 0,933 g/cc.

30 26. Composição, caracterizada pelo fato de compreender um produto de reação formado da reação de um polímero em multibloco de etileno/ α -olefina com pelo menos um composto de silano.

35 27. Composição, caracterizada pelo fato de compreender um produto de reação formado da reação de um polímero em multibloco de etileno/ α -olefina com pelo menos uma poli(sulfonil azida) ou pelo menos um peróxido.

28. Composição, de acordo com a reivindicação 27,

caracterizada pelo fato de a mudança de viscosidade entre o polímero em multibloco de etileno/ α -olefina e o produto de reação ser maior que 5 por cento a uma frequência de cisalhamento de 0,1 rad/seg.

- 5 29. Composição, de acordo com a reivindicação 27, caracterizada pelo fato de o polímero em multibloco de etileno/ α -olefina ser reagido com pelo menos 400 ppm da pelo menos uma poli(sulfonil azida) ou pelo menos um peróxido.
- 10 30. Composição, de acordo com a reivindicação 29, caracterizada pelo fato de a reação compreender ainda um coagente.
31. Composição, de acordo com a reivindicação 30, caracterizada pelo fato de o coagente ser cianurato.
- 15 32. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 27-31, caracterizada pelo fato de compreender ainda polipropileno.
33. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 27-31, caracterizada pelo fato de a
- 20 composição ter uma relação de viscosidade (relação de viscosidade de cisalhamento a 0,1 rad/seg para viscosidade de cisalhamento a 100 rad/seg medida em 190°C) maior que 5.
34. Composição, caracterizada pelo fato de compreender um
- 25 produto de reação formado da reação de um polímero em multibloco de etileno/ α -olefina com pelo menos um anidrido maleico.
35. Composição, de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de ter uma resistência média a
- 30 impacto Izod que é maior que a de um interpolímero de etileno/ α -olefina aleatório de densidade similar.
36. Interpolímero de etileno/ α -olefina funcionalizado, caracterizado pelo fato de ser o produto de reação de pelo menos um composto insaturado contendo pelo menos um
- 35 heteroátomo e um interpolímero de etileno/ α -olefina definido por um ou mais dos seguintes:
- (a) um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e é definido

por um calor de fusão, ΔH em J/g e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definidos como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, onde os valores numéricos de ΔT e ΔH possuem as seguintes relações:

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

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

onde o pico CRYSTAF é determinado utilizando-se pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C ; ou
(b) uma recuperação elástica, R_e , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e possui uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente isento de uma fase reticulada:

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

(c) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração possui um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui o(s) mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou

(d) possui pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração possui um índice de bloco de pelo menos 0,5 e até cerca de 1; ou

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

(f) um módulo de armazenamento a 25°C , $G'(25^{\circ}\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C , $G'(100^{\circ}\text{C})$, onde a relação de $G'(25^{\circ}\text{C})$ para $G'(100^{\circ}\text{C})$ está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.