

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

(21) PI 0717903-0 A2



(22) Data de Depósito: 30/11/2007
(43) Data da Publicação: 08/07/2014
(RPI 2270)

(51) Int.Cl.:
C08L 23/08

(54) Título: "MISTURA POLIMÉRICA E ARTIGO
MOLDADO FLEXÍVEL"

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 30/11/2006 US 11/606,657

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

(72) Inventor(es): CAROLINE WOELFLE, MAHALIA SOEDIONO,
PATRICIA ANSEMS, STEPHEN HOENIG, YUNWA CHEUNG

(74) Procurador(es): ANTONIO MAURICIO PEDRAS
ARNAUD

(86) Pedido Internacional: PCT US2007085996 de
30/11/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/067503de
05/06/2008

"MISTURA POLIMÉRICA E ARTIGO MOLDADO FLEXÍVEL".

Campo da invenção

A presente invenção refere-se a misturas poliméricas compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina e pelo menos um óleo, métodos para sua
5 preparação, e produtos fabricados com tais misturas.

Histórico da invenção

A fabricação de bens duráveis nos Estados Unidos responde, isoladamente, por um consumo anual de milhões
10 de toneladas de plástico. Bens duráveis são produtos manufaturados caracterizados por uma vida útil longa e encontrados em diversos mercados tais como o automotivo, de construção, médico, de alimentos e bebidas, elétrico, de utensílios, computadores, e mercado consumidor.
15 Algumas aplicações nesses mercados requerem o uso de polímeros flexíveis ou suas misturas com outros polímeros ou com óleos. Essas aplicações incluem, porém não se restringem a brinquedos, cabos, alavancas de toque suave, tiras de pára-choques, assoalhos, tapetes automotivos,
20 rodas, rodízios, pés para móveis e utensílios, etiquetas, selos, gaxetas, tais como gaxetas estáticas e dinâmicas, portas automotivas, revestimentos de pára-choques, componentes de grelha, painéis basculantes, mangueiras, revestimentos, suprimentos para escritórios, vedações,
25 forros, diafragmas, tubos, tampas, batentes, pontas de êmbolo, sistemas de liberação, utensílios para cozinha, calçados, câmaras amortecedoras para calçados, solados para calçados.

Para uso em aplicações de bens duráveis, polímeros ou
30 misturas dos mesmos com outros polímeros ou óleo, desejavelmente possuem boa processabilidade (por exemplo, moldabilidade), aparência atraente por exemplo, (transparentes ou coloridos), propriedades superficiais adequadas (por exemplo, boa adesão a substratos, toque
35 emborrachado, não-aderência e boa pintabilidade) e boa combinação de propriedades mecânicas (por exemplo, flexibilidade, resistência térmica, resistência à abrasão

- e/ou riscos, tenacidade, resistência à tração, e deformação permanente à compressão). Alguns polímeros que possuem propriedades adequadas para bens duráveis incluem cloreto de polivinila flexível (f-PVC), poli(estireno-butadieno-estireno) (SBS), poli(estireno-etileno/butadieno-estireno) (SEBS), vulcanizados termoplásticos (TPV), poli(uretano) termoplástico (TPU), e poliolefinas tais como homopolímeros de poliolefina e interpolímeros de poliolefina.
- Algumas poliolefinas, tais como polipropileno (PP) e polietileno de baixa densidade (LDPE) tem encontrado ampla aceitação para uso em aplicações de bens duráveis, devido à sua facilidade de moldagem, boa resistência térmica e boas propriedades mecânicas. Além disso, muitas formulações baseadas em misturas de poliolefinas e outros polímeros foram desenvolvidas para atender às demandas exigidas pela produção de partes de bens duráveis. Por exemplo, uma mistura de polipropileno e polietileno pode ser usada para fabricar fibras para aplicações em grama artificial.
- Além disso, alguns polímeros flexíveis, incluindo alguns homopolímeros ou interpolímeros poliolefínicos podem ser pegajosos o que é uma propriedade indesejável em alguns processos ou aplicações. Em geral, aditivos tais como amidas de ácido graxo, ceras ou outros polímeros não pegajosos podem ser misturados com tais polímeros flexíveis para reduzir sua pegajosidade. Porém, tais aditivos são eficazes somente até um certo grau, apresentando algumas propriedades indesejáveis.
- Apesar da disponibilidade de uma variedade de poliolefinas e suas misturas, existe uma necessidade contínua de novos polímeros ou de novas misturas poliméricas que tenham propriedades e características de desempenho melhoradas.

Sumário da invenção

- As necessidades anteriormente mencionadas são atendidas através de vários aspectos da invenção. Em um aspecto, a invenção refere-se a uma mistura polimérica compreendendo

pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina e um ou mais óleos. O óleo pode ser um óleo aromático, óleo naftênico, óleo parafínico ou uma combinação dos mesmos. Em uma concretização, o interpolímero de etileno possui

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

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

10 Em outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina possui um M_w/M_n de 1,7 a 3,5, sendo caracterizado por um calor de fusão, ΔH em J/g e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF

15 mais alto, onde os valores numéricos de ΔT e ΔH possuem as seguintes relações:

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

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

20 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 .

Em outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina é caracterizado por uma recuperação elástica, Re ,

25 a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e possui uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de Re

30 e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

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

Em outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina possui uma fração molecular que elui entre 40°C e

35 130°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 compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou

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

Em outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina 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 blocos de pelo menos 0,5 e de cerca de até 1 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. Em outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina possui um índice médio de blocos maior que zero e de cerca de até 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n maior que cerca de 1,3. Em outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina possui um índice médio de blocos maior que zero e de cerca de até 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3.

Em outra concretização, o interpolímero de α -olefina no interpolímero de etileno/ α -olefina é estireno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, 1,5-hexadieno, ou uma combinação dos mesmos.

Em outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina está presente na faixa de 50 por cento a 95 por cento em peso da composição total.

Em outra concretização, a mistura polimérica compreende ainda pelo menos um aditivo, que em alguns casos, pode

ser um agente deslizante, um agente antiblocagem, plastificante, antioxidante, estabilizante de UV, corante ou pigmento, carga, lubrificante, agente antiembaçante, auxiliar de escoamento, agente de acoplamento, agente
 5 reticulador, agente nucleante, surfactante, solvente, retardante de chama, agente antiestático ou uma combinação dos mesmos.

Em outro aspecto, a invenção refere-se a artigo flexível moldado compreendendo a mistura polimérica aqui descrita.
 10 Em algumas concretizações, o artigo moldado flexível compreende brinquedos, cabos, alavancas de toque suave, tiras de pára-choques, assoalhos, tapetes automotivos, rodas, rodízios, pés para móveis e utensílios, etiquetas, selos, gaxetas, tais como gaxetas estáticas e dinâmicas,
 15 portas automotivas, revestimentos de pára-choques, componentes de grelha, painéis basculantes, mangueiras, revestimentos, suprimentos para escritórios, vedações, forros, diafragmas, tubos, tampas, batentes, pontas de êmbolo, sistemas de liberação, utensílios para cozinha,
 20 calçados, câmaras amortecedoras para calçados e solados para calçados.

Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 mostra a relação de ponto de fusão/densidade para os polímeros da invenção (representados por losangos)
 25 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.
 30 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
 35 Comparativos de polímero A*-F*;

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 Exemplos Comparativos de polímero E* e F* (representados pelos símbolos "X"). Os losangos representam os copolímeros de etileno/octeno aleatórios convencionais;

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 o Exemplo Comparativo de polímero F* (curva 2). Os quadrados representam o Exemplo Comparativo F*; e os triângulos 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 propileno/etileno (curva 3) e para dois copolímeros em 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 (lmm) versus módulo de flexão para alguns polímeros da invenção (representados pelos losangos) em comparação com alguns polímeros conhecidos. Os triângulos representam diversos polímeros DOW VERSIFY® (The Dow Chemical Company); os círculos representam diversos copolímeros de etileno/estireno aleatórios; e os quadrados representam diversos polímeros AFFINITY® (The Dow Chemical Company);

A Figura 8 mostra a recuperação de tração de misturas bicomponente contendo o Componente A (ou seja, KRATON® G1652, um SEBS) e Componente B (ou seja, AFFINITY®EG8100

(The Dow Chemical Company) ou o Polímero da Invenção 19a, 19b ou 19i. Os ciclos representam misturas contendo KRATON®G1652 e AFFINITY® EG8100 (The Dow Chemical Company) (ou seja, Exemplos Comparativos Y1-Y5 tendo
5 respectivamente 0 por cento, 25 por cento, 50 por cento, 75 por cento e 100 por cento de AFFINITY®EG8100 da Dow). Os losangos representam misturas contendo KRATON®G1652 e o Polímero da invenção 19a (ou seja, Exemplos 34-37 tendo respectivamente 25 por cento, 50 por cento, 75 por cento
10 e 100 por cento do Polímero 19a). Os triângulos representam as misturas contendo KRATON®G1652 e o polímero da invenção 19b (ou seja, Exemplos 38-41 tendo respectivamente 25 por cento, 50 por cento, 75 por cento e 100 por cento do Polímero 19b). Os quadrados
15 representam misturas contendo KRATON®G1652 e o Polímero 19i da invenção (ou seja, Exemplos 42-45 tendo respectivamente 25 por cento, 50 por cento, 75 por cento e 100 por cento do Polímero 19i);

A Figura 9 mostra as propriedades de resistência térmica
20 (ou seja, temperaturas TMA) de misturas bicomponente contendo o Componente A (ou seja, KRATON®G1652, um SEBS) e Componente B (ou seja, AFFINITY®EG8100 (The Dow Chemical Company) ou Polímero 19a, 19b ou 19i da invenção). Os ciclos representam misturas contendo
25 KRATON®G1652 e AFFINITY EG8100 (The Dow Chemical Company) (ou seja, Exemplos Comparativos Y1-Y5 tendo respectivamente 0 por cento, 25 por cento, 50 por cento, 75 por cento e 100 por cento de AFFINITY®EG8100 (The Dow Chemical Company). Os losangos representam misturas
30 contendo KRATON ® G1652 e o Polímero da invenção 19a (ou seja, Exemplos 34-37 tendo respectivamente 25 por cento, 50 por cento, 75 por cento, e 100 por cento do Polímero 19a. Os triângulos representam as misturas contendo KRATON®G1652 e o Polímero da invenção 19b (ou seja, os
35 Exemplos 38-41 tendo respectivamente 25 por cento, 50 por cento, 75 por cento, e 100 por cento do Polímero 19b). Os quadrados representam misturas contendo KRATON®G1652 e o

polímero da invenção 19i (ou seja, Exemplos 42-45 tendo respectivamente 25 por cento, 50 por cento, 75 por cento e 100 por cento do Polímero 19i);

5 A Figura 10 mostra absorção máxima de óleo dos Exemplos 58-62 e Exemplos Comparativos AA1 e AA2;

A Figura 11 mostra Shore A vs. Teor de Óleo para os Exemplos 58, 60 e 61 e Exemplo Comparativo AA1;

A Figura 12 mostra TMA vs. Shore A para os Exemplos 58, 59, 61 e Exemplo Comparativo AA1;

10 A Figura 13 mostra a Deformação Permanente à Compressão a 23°C vs. Shore A para os Exemplos 58 e 61, e Exemplo Comparativo AA1;

A Figura 14 mostra a Deformação Permanente à Compressão a 70°C vs. Shore A para os Exemplos 58 e 61, e Exemplo
15 Comparativo AA1;

A Figura 15 mostra a Viscosidade vs. Taxa de Cisalhamento para o Exemplo 58 a teores variáveis de óleo e para o Exemplo 62; e

20 A Figura 16 mostra as respostas à tensão-deformação do Exemplo 58 e Exemplo Comparativo AA1 a teores variáveis de óleo.

Descrição detalhada da invenção

Definições Gerais

25 "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".

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

da polimerização de quatro ou mais tipos de monômeros.

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.

5 Preferivelmente, etileno compreende a maior parte da fração molar do polímero total, ou seja, o etileno compreende pelo menos cerca de 50 moles por cento do polímero total. Mais preferivelmente, etileno compreende pelo menos cerca de 60 moles por cento, pelo menos cerca
10 de 70 moles por cento, ou pelo menos cerca de 80 moles por cento, com o restante substancial do polímero total compreendendo pelo menos um outro comonômero que é preferivelmente uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a
15 composição preferida compreende um teor de etileno superior a cerca de 80 moles por cento do polímero total e um teor de octeno de 10 a 15, preferivelmente de 15 a 20 moles por cento do polímero total. Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina
20 não incluem aqueles produzidos com baixos rendimentos ou numa quantidade 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
25 forma são substancialmente puros e freqüentemente compreendem um componente principal do produto de reação de um processo de polimerização.

Os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem etileno e um ou mais comonômeros de α -olefina
30 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. Ou seja, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são interpolímeros em
35 bloco, preferivelmente interpolímeros ou copolímeros em multibloco. Os termos "interpolímero" e "copolímero" são usados na presente invenção reciprocamente. Em algumas

concretizações, o copolímero em multibloco pode ser representado pela seguinte fórmula:



onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tal como 2,3,4,5,10,15,20,30,40,50,60,70,80,90,100 ou maior. "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente, As e Bs são ligados de forma substancialmente linear, ao contrário de uma forma substancialmente ramificada ou substancialmente 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

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

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

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

Os segmentos moles podem estar frequentemente presentes num interpolímero em bloco de 1 por cento em peso a 99 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco, preferivelmente de 5 por cento em peso a 95 por 20 cento em peso, de 10 por cento em peso a 90 por cento em peso, de 15 por cento em peso a 85 por cento em peso, de 20 por cento em peso a 80 por cento em peso, de 25 por cento em peso a 75 por cento em peso, de 30 por cento em peso a 70 por cento em peso, de 35 por cento em peso a 65 25 por cento em peso, de 40 por cento em peso a 60 por cento em peso, ou de 45 por cento em peso a 55 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco. Ao contrário, os segmentos duros podem estar presentes em faixas similares. A porcentagem em peso de segmento mole e a porcentagem em peso de segmento duro pode ser 30 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 11/376.835, intitulado "Ethylene/ α -Olefin Block 35 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.

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
5 equivalente. O termo pode ser usado reciprocamente com o termo "semicristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero sem um ponto de fusão cristalina, conforme determinado por calorimetria diferencial exploratória
10 (DSC) ou técnica equivalente.

O termo "copolímero em multibloco" ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero compreendendo duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintos (designados "blocos") preferivelmente unidos de forma
15 linear, ou seja, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas extremidade-a-extremidade com respeito à funcionalidade etilênica funcionalizada, em vez de em forma pendente ou enxertada. Numa concretização preferida, os blocos diferem quanto à
20 quantidade ou tipo de comonômero neles incorporado, à densidade, à quantidade de cristalinidade, ao tamanho do cristalito atribuível a um polímero de tal composição, ao tipo ou grau de taticidade (isotática ou sindiotática), regio-regularidade ou regio-irregularidade, à quantidade
25 de ramificação, incluindo a ramificação de cadeia longa ou hiper-ramificação, à homogeneidade ou em qualquer propriedade física ou química. Os copolímeros em multibloco são caracterizados por distribuições típicas tanto do índice de polidispersidade (PDI ou M_w/M_n),
30 distribuição de extensão de bloco, como da distribuição de número de blocos devido ao processo típico de fabricação dos copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos num processo contínuo, os polímeros desejavelmente possuem PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente
35 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 semibatelada, os polímeros

possuem PDI de 1,0 a 2,9, preferivelmente de 1,3 a 2,5, mais preferivelmente de 1,4 a 2,0 e o mais preferivelmente de 1,4 a 1,8.

O termo "misturas poliméricas" inclui misturas
5 compreendendo pelo menos um interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina (a ser descrito abaixo) e pelo menos um óleo, bem como misturas compreendendo pelo menos um interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina e pelo menos um ou mais polímeros, que são diferentes do interpolímero
10 em bloco de etileno/ α -olefina.

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
15 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
20 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
25 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.

As concretizações da invenção provêm misturas
30 poliméricas compreendendo pelo menos um interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina (a ser descrito abaixo) e pelo menos um óleo. O óleo pode ser um óleo aromático, óleo naftênico, óleo parafínico ou suas combinações. O teor de óleo da mistura pode ser de até e inclusive 50 por cento
35 em peso, podendo ser também preferivelmente entre 5 por cento em peso e 50 por cento em peso, preferivelmente entre 10 por cento em peso e 40 por cento em peso,

preferivelmente entre 20 por cento em peso e 30 por cento em peso, preferivelmente entre 10 por cento em peso e 20 por cento em peso e preferivelmente entre 10 por cento em peso e 50 por cento em peso.

- 5 Algumas concretizações da invenção provêm misturas poliméricas compreendendo pelo menos um interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina e um ou mais polímeros, que são diferentes do interpolímero em bloco de etileno/ α -olefina. Os polímeros adicionais incluem, porém não se
- 10 restringem a polímeros termoplásticos, elastômeros e borrachas, tais como poliolefinas, copolímeros estirênicos em bloco, etc. O termo "diferente" quando se refere a dois polímeros, significa que os dois polímeros diferem na composição (tipo de comonômero, teor de
- 15 comonômero, etc.), estrutura, propriedade ou uma combinação de ambos. Por exemplo, um copolímero de etileno/octeno é diferente de um copolímero de etileno/octeno aleatório, ainda que tenham a mesma quantidade de comonômeros. Um copolímero de
- 20 etileno/octeno em bloco é diferente de um copolímero de etileno/butano, independentemente se é ou não um copolímero aleatório ou em bloco ou se possui o mesmo teor de comonômero. Duas poliolefinas são também consideradas diferentes se tiverem um peso molecular
- 25 diferente, mesmo se tiverem a mesma estrutura e composição. Além disso, um copolímero aleatório homogêneo de etileno/octeno é diferente de um copolímero aleatório heterogêneo de etileno/octeno, mesmo se todos os outros parâmetros forem os mesmos.
- 30 As misturas poliméricas possuem propriedades físicas e mecânicas típicas que são apropriadas para aplicações de compostos moles, especialmente os que requerem baixa dureza, baixas deformações permanentes à compressão, e propriedades de alta resistência térmica. Em especial,
- 35 essas misturas possuem uma faixa aumentada de dureza em comparação com copolímeros de etileno/octeno abundantes em óleo de densidade similar. As temperaturas de serviço

superiores dessas misturas podem ser aumentadas através da incorporação de componentes de mistura com cristalinidade mais alta, tais como polipropileno ou polietileno de alta densidade. As misturas poliméricas compreendendo óleo mostram maior retenção de óleo se comparadas com elastômeros poliolefínicos de densidade e índice de fusão similares.

Além disso, as misturas poliméricas possuem propriedades físicas e mecânicas típicas adequadas para preparar artigos moldados para uma variedade de aplicações. As misturas possuem módulo relativamente baixo, enquanto ao mesmo tempo mantém resistência térmica relativamente alta. Tal balanço de propriedades tornam as misturas adequadas para a fabricação de artigos moldados flexíveis. Os artigos moldados devem ter uma temperatura de uso ou serviço superior de pelo menos 40°C, pelo menos 50°C, pelo menos 60°C, pelo menos 80°C ou de pelo menos 90°C. O módulo de flexão das misturas deve ser inferior a 20.000 psi, inferior a 10.000 psi, inferior a 5000 psi, inferior a 1000 psi, inferior a 500 psi.

Interpolímeros de Etileno/ α -Olefina

Os interpolímeros de etileno/ α -olefina utilizados nas concretizações da invenção (também designado "interpolímero da invenção" ou "polímero da invenção") 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.

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

correspondem à seguinte relação:

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

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

5 $T_m > 858,91 - 1825,3(d) + 1112,8 (d)^2$.

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 situa-se entre 0,87 g/cc a 0,95 g/cc. Por exemplo, o ponto de fusão de tais polímeros estão na faixa de 110°C a 130°C, quando a densidade varia de 0,875g/cc a 0,945 g/cc. Em algumas concretizações, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de 115°C a 125°C, quando a densidade varia de 0,875 g/cc a 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:

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

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

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

30 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
5 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 $\Delta T = -0,1299 (\Delta H) +$
10 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
15 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
20 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
25 interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui o teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso daquele do interpolímero em bloco.

30 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
35 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

5 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 da invenções e copolímeros aleatórios tradicionais. Para a mesma densidade, os
10 interpolímeros da invenção 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 $\geq$ 11
15 MPa, mais preferivelmente uma resistência à tração $\geq$ 13 MPa e/ou um alongamento na ruptura de pelo menos 600 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 700 por cento, altamente preferivelmente de pelo menos 800 por cento, e o mais altamente preferivelmente de pelo menos 900 por
20 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
25 10; e/ou (2) uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento, especialmente inferior a 60 por cento, inferior a 50 por cento, ou inferior a 40 por cento, até uma deformação permanente à compressão de 0 por cento.

30 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
35 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),
5 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.
15

Em algumas concretizações, os copolímeros em multibloco possuem um PDI que se ajusta a uma distribuição Schultz-Flory em vez de uma distribuição Poisson. Os copolímeros são ainda caracterizados por terem tanto uma distribuição polidispersa de bloco como uma distribuição polidispersa de tamanhos de bloco e possuindo uma distribuição mais provável de extensões de bloco. Copolímeros em multibloco preferidos são os que contém 4 ou mais blocos ou segmentos, incluindo os blocos terminais. Mais
20 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")
25 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
30 seja, cada fração eluída possui uma janela de temperatura de coleta de 10°C ou menos. Ao utilizar essa técnica, ditos interpolímeros em bloco possuem pelo menos uma tal

fração com um teor de comonômero molar mais alto do que a fração correspondente do interpolímero comparável.

Em outro aspecto, o polímero da invenção é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo
5 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
10 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
15 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
20 preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o de um pico de interpolímero de etileno aleatório comparável à mesma temperatura de eluição e expandido utilizando um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), onde dito interpolímero de etileno aleatório
25 comparável possui o mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento em relação ao interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável situa-se também na faixa de 10
30 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
35 $[CH_3/CH_2]$ 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
5 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
10 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 da invenção pode ser determinado fazendo-se referência a essa curva de
15 calibração utilizando sua relação de área FWHM de metila:metileno [CH_3/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)
20 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 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
30 de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

A Figura 4 ilustra 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
35 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 a temperaturas de eluição equivalentes. Esse resultado é característico do interpolímero da invenção e acredita-se que seja devido à presença de blocos diferenciados nas cadeias poliméricas, de natureza tanto cristalina como amorfa.

A Figura 5 mostra graficamente a curva TREF e os teores de comonômero de frações de polímero para o Exemplo 5 e o Comparativo F a ser discutido abaixo. O pico eluindo de 40 para 130°C, preferivelmente de 60°C a 95°C para ambos os polímeros é fracionado em três partes, cada parte eluindo numa faixa de temperatura inferior a 10°C. Os dados reais para o Exemplo 5 são representados por triângulos. O habilitado na técnica pode apreciar que uma curva de calibração apropriada pode ser construída para interpolímeros contendo comonômeros diferentes e uma linha usada como comparação ajustada aos valores TREF obtidos de interpolímeros comparativos dos mesmos monômeros, preferivelmente copolímeros aleatórios preparados utilizando metaloceno ou outra composição catalisadora homogênea. Os interpolímeros da invenção são caracterizados por um teor de comonômero molar maior que o valor determinado a partir da curva de calibração à mesma temperatura de eluição TREF, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior.

Além dos aspectos e propriedades acima citados, os polímeros da invenção podem ser caracterizados por uma ou mais características adicionais. Num aspecto, o polímero da invenção é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais

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

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

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 0,935 g/cm³, e mais especialmente para polímeros tendo mais de cerca de 1 mol por cento de comonômero, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C 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 pelo menos uma alfa-olefina, especialmente aqueles interpolímeros que possuem uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a 0,935 g/cm³, e mais
 5 especialmente para os polímeros que possuem mais que 1 mol 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 $(-$
 10 $0,2013)T+21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

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

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

Em outro aspecto ainda, o polímero da invenção é um
 35 interpolímero olefínico preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou

segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito
 5 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 tiver uma temperatura de eluição ATREF maior ou igual a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão
 10 (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

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
 15 molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionados utilizando-se incrementos TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração que tenha uma temperatura de eluição ATREF entre 40°C e inferior a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC,
 20 correspondente à equação:

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

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

25 A composição de comonômero do pico ATREF pode ser medida utilizando-se um detector infravermelho da Polymer Char, 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
 30 são filtros de infravermelho de banda estreita fixa na região de 2800-3000 cm⁻¹. O sensor de medição detecta os carbonos de metileno (CH₂) no polímero (que diretamente refere-se à concentração de polímero em solução) enquanto o sensor de composição detecta os grupos metila (CH₃) do
 35 polímero. A relação matemática do sinal de composição (CH₃) dividido pelo sinal de medição (CH₂) é sensível ao teor de comonômero do polímero medido em solução e sua

resposta é calibrada com padrões de copolímero de etileno alfa-olefínicos conhecidos.

O detector quando utilizado com instrumento ATREF provê tanto um resposta ao sinal de concentração (CH_2) como de
5 composição (CH_3) do polímero eluído durante o processo ATREF. Uma calibração específica de polímero pode ser criada medindo-se a relação de área do CH_3 para CH_2 para os polímeros com teor de comonômero conhecido (preferivelmente medido através de NMR). O teor de
10 comonômero de um pico ATREF de um polímero pode ser avaliado aplicando-se a calibração de referência da relação das áreas para a resposta individual de CH_3 e CH_2 (ou seja, a relação de área CH_3/CH_2 versus o teor de comonômero).

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

A aplicação de espectroscopia infravermelha para medir o teor de comonômero em polímeros nesse método ATREF-infravermelho é, em princípio, similar à dos sistemas GPC/FTIR, conforme descrito nas seguintes referências:
35 Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of

ethylene-based polyolefin copolymers". Polymeric Materials Science and Engineering (1991), 65, 98-100; e Deslauriers, P.J.; Rohlfing, D.C., Shieh, E.T.; "Quantifying short chain branching microstructures in
 5 ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", Polymer (2002), 43, 59-170, ambos aqui incorporados por referência em sua totalidade. Em outras concretizações, o interpolímero de etileno/ α -
 10 olefina da invenção é caracterizado por um índice médio de bloco, ABI, maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. O índice médio de bloco, ABI, é a média em peso do índice de bloco ("BI") para cada uma das frações obtidas
 15 em TREF preparatório de 20°C a 110°C, com um incremento de 5°C:

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

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

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

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

onde T_x é a temperatura de eluição TREF para a fração i th (preferivelmente expressa em Kelvin), P_x é a fração molar de etileno para a fração i th, que pode ser medida através de NMR ou IR conforme descrito acima. P_{AB} é a fração molar de etileno do interpolímero de etileno/ α -olefina total (antes do fracionamento), que também pode ser medida através de NMR ou IR. T_A e P_A são a temperatura de eluição ATREF 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
 30 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.

- 5 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
10 através de calibração utilizando diversos copolímeros de etileno aleatórios conhecidos. Deve-se observar que α e β podem variar de instrumento para instrumento. Além disso, pode ser necessária a criação de uma curva de calibração própria com a composição polimérica de
15 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 será essencialmente desprezível. Em algumas concretizações, os copolímeros de
20 etileno aleatórios satisfazem a seguinte relação:

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

- T_{X0} é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de P_X . T_{X0} pode ser calculado a partir de $\ln P_X = \alpha/T_{X0} + \beta$.
25 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 a partir de $\ln P_{X0} = \alpha/T_X + \beta$.

- Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração
30 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 menor que cerca de 0,3 ou de 0,1 a 0,3. Em outras concretizações, o ABI é maior que cerca de 0,3 e de cerca de até 1,0.
35 Preferivelmente, o ABI deve estar na faixa de 0,4 a 0,7, de 0,5 a 0,7, ou de 0,6 a 0,9. Em algumas concretizações, o ABI está na faixa de 0,3 a 0,9, de 0,3 a 0,8, ou de

0,3 a 0,7, de 0,3 a 0,6, de 0,3 a 0,5, ou de 0,3 a 0,4. Em outras concretizações, o ABI está na faixa de 0,4 a 0,1, de 0,5 a 1,0 ou de 0,6 a 1,0, de 0,7 a 1,0, de 0,8 a 1,0, ou de 0,9 a 1,0.

5 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
10 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
15 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
20 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
25 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,
30 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.

Uma discussão adicional sobre índice de blocos pode ser encontrada no pedido concomitantemente depositado sob No. 11/376.835 em 15 de março de 2006, acima citado e aqui
35 incorporado por referência.

Para copolímeros de etileno e α -olefina, os polímeros da invenção preferivelmente possuem (1) um PDI de pelo menos

1,3, mais preferivelmente de pelo menos 1,5, pelo menos 1,7, ou pelo menos 2,0, e o mais preferivelmente de pelo menos 2,6, até um valor máximo de 5,0, mais preferivelmente até um valor máximo de 3,5, e especialmente até um máximo de 2,7; (2) um calor de fusão de 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 propriedades aqui descritas, um módulo de armazenamento, G' , de forma tal que o $\log(G')$ seja maior ou igual a 400 kPa, preferivelmente maior ou igual a 1,0 MPa, a uma temperatura de 100°C . Além disso, os polímeros da invenção possuem um módulo de armazenamento relativamente plano como função de temperatura na faixa de 0 a 100°C (ilustrado na Figura 6) que é característico de copolímeros em bloco, e anteriormente conhecidos para um copolímero olefínico, especialmente um copolímero de etileno e uma ou mais α -olefinas C_{3-8} alifáticas. (Pelo termo "relativamente plano" neste contexto entende-se que o $\log G'$ (em Pascals) é reduzido para menos de uma ordem de magnitude entre 50 e 100°C , preferivelmente entre 0 e 100°C).

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

invenção, em comparação com outros polímeros conhecidos. Os polímeros da invenção possuem balanço de flexibilidade-resistência térmica significativamente melhor do que os outros polímeros.

5 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
10 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
15 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
20 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
25 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
30 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,
35 depositado em 17 de março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008915, depositado em 17 de março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008917, depositado em 17 de

março de 2005, todos 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

5 de polimerização por adição com uma composição catalisadora 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,

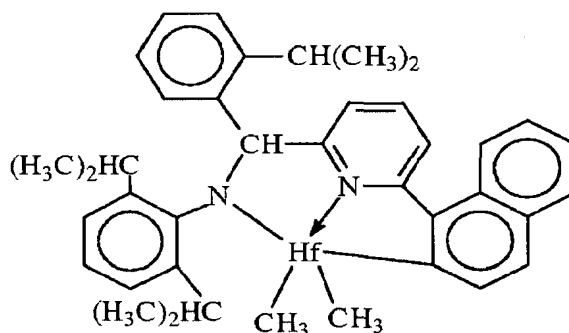
(B) um segundo catalisador de polimerização de olefina tendo um índice de incorporação de comonômero inferior a 90 por cento, preferivelmente inferior a 50 por cento, o mais preferivelmente inferior a 5 por cento do índice de

15 incorporação de comonômero de catalisador (A), e

(c) um agente de translado de cadeia.

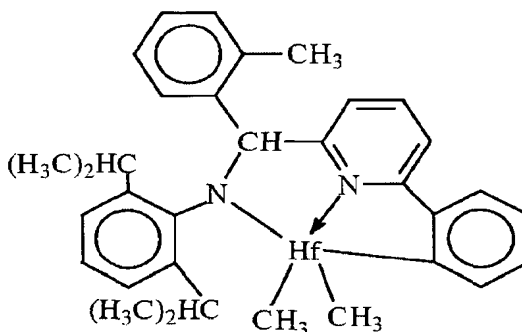
Catalisadores representativos e agente de translado de cadeia são os seguintes:

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.

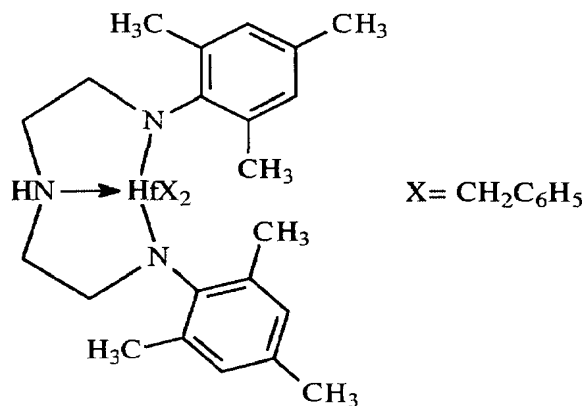


25 Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-metilfenil) (1,2-fenileno(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO

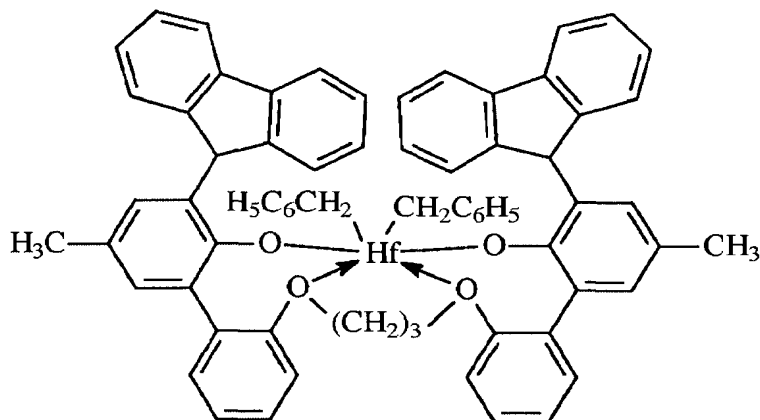
04/24740.



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

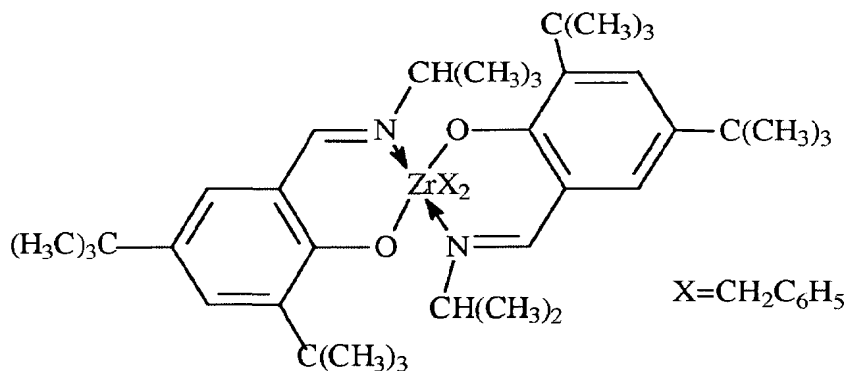


- 5 Catalisador (A4) é dibenzil bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zircônio (IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.

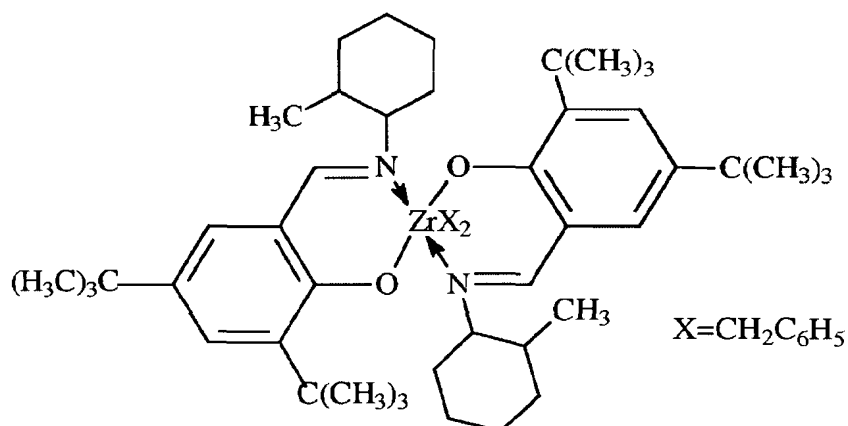


- Catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-
10 butilfenileno) (1-(N-(1-metiletil)imino)metil) (2-

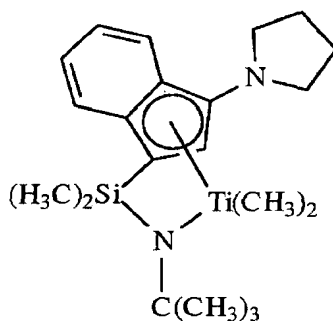
oxoil) zircônio



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

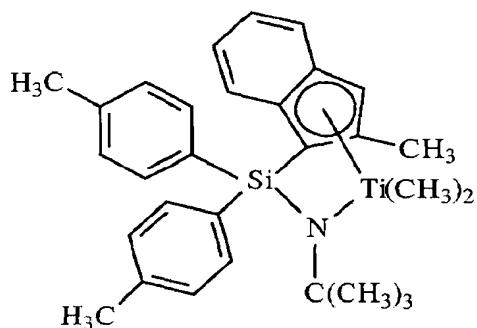


- 5 Catalisador (C1) é dimetil (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a, η-inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de USP 6.268.444;

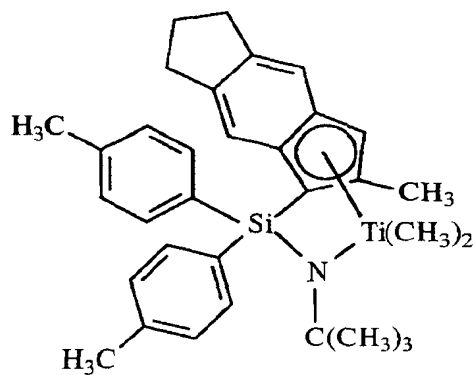


- 10 Catalisador (C2) é dimetil (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a, η-inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com

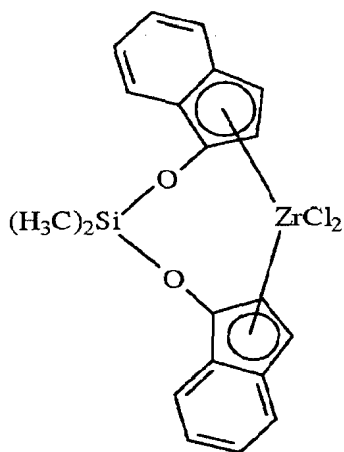
os ensinamentos de US-A-2003/004286;



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



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



Agentes de Translado

Os agentes de translado empregados incluem dietilzinco, di(i-butil)zinco, di(n-hexil)zinco, trietilalumínio, trioctilalumínio, trietilgálio, i-butilalumínio
 5 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)
 10 de n-octilalumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilalumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida)de n-octilalumínio, bis(dimetil(t-butil)silóxido de n-octilalumínio, (2,6-difenilfenóxido) de etilzinco, e (t-butóxido) de
 15 etilzinco.

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

Os interpolímeros da invenção podem ser diferenciados
 35 dos copolímeros aleatórios convencionais, de misturas físicas de polímeros, e de copolímeros em bloco preparados através de adição seqüencial de monômero,

catalisadores fluxionários, técnicas de polimerização viva aniônica ou catiônica. Em especial, se comparado com um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e teor de monômero com cristalinidade ou módulo equivalente, os interpolímeros da invenção possuem resistência térmica
5 melhor (mais alta) quando medida através de ponto de fusão, temperatura de penetração TMA mais alta, resistência à tração a alta temperatura mais alta, e/ou módulo de armazenamento de torsão a alta temperatura mais
10 alto, conforme determinado por análise mecânica dinâmica. Se comparado com um copolímero aleatório contendo os mesmos monômeros e teor de monômero, os interpolímeros da invenção possuem deformação permanente à compressão mais baixa, particularmente a temperaturas elevadas, relaxação
15 de tensão mais baixa, resistência à fluência mais alta, resistência à ruptura mais alta, resistência à blocagem mais alta, instalação mais rápida devido à temperatura de cristalização (solidificação) mais alta, recuperação mais alta (especialmente a temperaturas elevadas), melhor
20 resistência à abrasão, maior força de retração, e melhor aceitação de óleo e carga.

Os interpolímeros da invenção também exibem uma relação exclusiva de cristalização e distribuição de ramificação. Ou seja, os interpolímeros da invenção possuem uma
25 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
30 como uma mistura de um polímero de alta densidade e de um copolímero de densidade mais baixa, a uma densidade total equivalente. Acredita-se que essa característica exclusiva dos interpolímeros da invenção deve-se à distribuição inédita do comonômero em blocos na cadeia
35 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 podem compreender uma distribuição em número e/ou tamanho de bloco de blocos de polímero de densidade e teor de comonômero diferentes, que é um tipo de distribuição Schultz-Flory.

5 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

10 microcristalina dos polímeros demonstra esferulitos característicos e lâminas que são distinguíveis de copolímeros aleatórios ou em bloco, mesmo com valores PDI inferiores a 1,7, ou mesmo inferiores a 1,5, até mesmo inferiores a 1,3.

15 Além disso, os interpolímeros da invenção podem ser preparados utilizando técnicas para influenciar o grau ou nível de formação de blocos (ou seja, a magnitude do índice de blocos para uma fração específica ou para todo o polímero). Ou seja, a quantidade de comonômero e a

20 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

25 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,

30 resistência à ruptura e de recuperação a alta temperatura aumentam à medida que aumenta o número médio de blocos no polímero. Selecionando-se os agentes de translado e as combinações de catalisador com capacidade de transferência de cadeia desejada (altas taxas de translado com baixos níveis de terminação de cadeia)

35 outras formas de terminação de polímero são eficientemente suprimidas. Conseqüentemente, observa-se

pouca ou nenhuma eliminação de β -hidreto na polimerização de misturas de comonômero de etileno/ α -olefina de acordo com concretizações da invenção e os blocos cristalinos resultantes são altamente ou substancialmente
5 completamente lineares, possuindo pouca ou nenhuma ramificação de cadeia longa.

Polímeros com extremidades de cadeia altamente cristalinas podem ser seletivamente preparados de acordo com concretizações da invenção. Em aplicações de
10 elastômero, a redução da quantidade relativa de polímero que termina com bloco amorfo reduz o efeito de diluição intermolecular em regiões cristalinas. Esse resultado pode ser obtido selecionando-se agentes de translado de cadeia e catalisadores que possuem uma resposta
15 apropriada a hidrogênio ou a outros agentes terminadores de cadeia. Especificamente, se o catalisador que produz polímero altamente cristalino for mais suscetível à terminação de cadeia (tal como mediante o uso de hidrogênio) do que o catalisador responsável em produzir
20 o segmento polimérico menos cristalino (tal como através de maior incorporação de comonômero, regio-erro, ou formação de polímero atático), então os segmentos poliméricos altamente cristalinos preferivelmente povoarão as porções terminais do polímero. Não apenas os
25 grupos com terminação resultantes são cristalinos, mas quando da terminação, o polímero altamente cristalino que forma o local do catalisador fica novamente disponível para reiniciar a formação de polímero. O polímero inicialmente formado é, portanto, outro segmento
30 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
35 interpolímeros de etileno com pelo menos uma α -olefina C_3 - C_{20} . Copolímeros de etileno e uma α -olefina C_3 - C_{20} são especialmente preferidos. Os interpolímeros podem ainda

compreender diolefina C_4-C_{18} e/ou alquênilbenzeno. Comonômeros insaturados apropriados úteis para polimerização com etileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não-
5 conjugados, polienos, alquênilbenzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas C_3-C_{20} tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e similares. 1-buteno e 1-octeno são especialmente
10 preferidos. Outros monômeros incluem estireno, ou estirenos substituídos com halo ou alquila, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (ex: ciclopenteno, ciclohexeno, e cicloocteno).

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

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-
35 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 torna-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, 5 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-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente preferida é o propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente designados no estado da técnica como polímeros EP ou EPDM. Dienos adequados para uso na preparação de tais polímeros, especialmente polímeros do tipo EPDM em multibloco, incluem dienos conjugados ou não-conjugados, de cadeia linear ou ramificada, cíclicos ou policíclicos compreendendo de 4 a 20 carbonos. Dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 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
5 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
10 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
15 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
20 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
25 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
30 preferidos são polímeros de alto peso molecular, com um peso molecular médio ponderal (M_w) 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
35 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 copolimérico numa quantidade de cerca de pelo menos cerca de 1,0 por cento em peso, preferivelmente de cerca de pelo menos 5 por cento em peso, e mais preferivelmente de cerca de pelo menos 7 por cento em peso. O grupo funcional estará tipicamente presente num interpolímero funcionalizado do tipo copolímero numa quantidade inferior a cerca de 40 por cento em peso, preferivelmente inferior a cerca de 30 por cento em peso, e mais preferivelmente inferior a cerca de 25 por cento em peso. A quantidade de interpolímero de etileno/ α -olefina na mistura polimérica aqui citada pode ser de 5 a 95 por cento em peso, de 10 a 90 por cento em peso, de 20 a 80 por cento em peso, de 30 a 70 por cento em peso, de 10 a 50 por cento em peso, de 50 a 90 por cento em peso, de 60

a 90 por cento em peso, ou de 70 a 90 por cento em peso do peso total da mistura polimérica.

Poliiolefinas

As misturas poliméricas aqui descritas podem compreender pelo menos uma poliolefina. Preferivelmente, uma poliolefina apropriada deve ter uma resistência de fundido ("MS") de cerca de pelo menos 6 cN. Em algumas concretizações, a MS da poliolefina é de cerca de pelo menos 7 cN, de cerca de pelo menos 8 cN, de cerca de pelo menos 9 cN, de cerca de pelo menos 10 cN, de cerca de pelo menos 13 cN, de cerca de pelo menos 15 cN, de cerca de pelo menos 17 cN, ou de cerca de pelo menos 20 cN. Geralmente, a MS da poliolefina é inferior a cerca de 200 cN, preferivelmente inferior a cerca de 150 cN, inferior a cerca de 100 cN, ou inferior a cerca de 50 cN. Tipicamente, a deformação permanente à compressão a 70°C de tais poliolefinas é maior que cerca de 50 por cento. Em algumas concretizações, a deformação permanente à compressão a 70°C é maior que cerca de 60 por cento, maior que cerca de 70 por cento, maior que cerca de 80 por cento ou maior que cerca de 90 por cento.

Uma poliolefina é um polímero derivado de duas ou mais olefinas (ou seja, alquenos). Uma olefina (ou seja, alqueno) é um hidrocarboneto que contém pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. A olefina pode ser um monoeno (ou seja, uma olefina tendo uma única ligação dupla carbono-carbono), dieno (ou seja, uma olefina tendo duas ligações duplas carbono-carbono), trieno (ou seja, uma olefina tendo três ligações duplas carbono-carbono), tetraeno (ou seja, uma olefina tendo quatro ligações duplas carbono-carbono) e outros polienos. A olefina ou alqueno, tal como monoeno, dieno, trieno, tetraeno e outros polienos, pode ter 3 ou mais átomos de carbono, 4 ou mais átomos de carbono, 6 ou mais átomos de carbono, 8 ou mais átomos de carbono. Em algumas concretizações, a olefina possui de 3 a 100 átomos de carbono, de 4 a 100 átomos de carbono, de 6 a 100 átomos de carbono, de 8 a

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

15 A quantidade da poliolefina na mistura polimérica pode ser de 0,5 a cerca de 99 por cento em peso, de 1 a 95 por cento em peso, de 10 a 90 por cento em peso, de 20 a 80 por cento em peso, de 30 a 70 por cento em peso, de 5 a 50 por cento em peso, de 50 a 95 por cento em peso, de 10 a 50 por cento em peso, de 10 a 30 por cento em peso ou de 50 a 90 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Em algumas concretizações, a quantidade da poliolefina na mistura poliméricas pode ser de 1 a 25 por cento em peso, de 5 a 15 por cento em peso, de 7,5 a 12,5 por cento em peso ou de cerca de 10 por cento em peso do peso total da mistura polimérica.

Qualquer poliolefina conhecido pelo habilitado na técnica pode ser usada para preparar a mistura polimérica aqui descrita. As poliolefinas podem ser homopolímeros olefínicos, copolímeros olefínicos, terpolímeros olefínicos, quaterpolímeros olefínicos, e similares, e suas combinações.

30 Em algumas concretizações, a poliolefina é um homopolímero olefínico. O homopolímero olefínico pode ser derivado de uma olefina. Qualquer homopolímero olefínico conhecido pelo habilitado na técnica pode ser usado. Exemplos não restritivos de homopolímeros olefínicos

incluem polietileno, polipropileno, polibutileno, polipenteno-1, polihexeno-1, poliocteno-1, polideceno-1, poli-3-metilbuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, poliiisopreno, polibutadieno, poli-1,5-hexadieno.

5 Em outras concretizações, o homopolímero olefínico é um polietileno. Qualquer polietileno conhecido na técnica pode ser usado para preparar as misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos de polipropileno incluem polietileno de ultra-baixa densidade (ULDPE),
10 polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de média densidade (MDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de alta densidade com alta resistência de fundido (HMS-HDPE) e polietileno de ultra-alta densidade
15 (UHDPE) e similares, e suas combinações. Em algumas concretizações, o homopolímero olefínico é um HMS-HDPE tal como CONTINUM®HDPE 2492 da Dow (da Dow Chemical, Midland, MI). Em outras concretizações, a quantidade de HMS-HDPE na mistura polimérica pode ser de 1 a 25 por
20 cento em peso, de 5 a 15 por cento em peso, de 7,5 a 12,5 por cento em peso, ou de cerca de 10 por cento em peso do peso total da mistura polimérica.

Em outras concretizações, o homopolímero olefínico é um polipropileno. Qualquer polipropileno conhecido no estado
25 da técnica pode ser usado para preparar as misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos de polipropileno incluem polipropileno de baixa densidade (LDPP), polipropileno de alta densidade (HDPP), polipropileno com alta resistência de fundido (HMS-PP),
30 polipropileno de alto impacto (HIPP), polipropileno isotático (iPP), polipropileno sindiotático (sPP) e similares e suas combinações. Em algumas concretizações, o homopolímero olefínico é um HMS-PP tal como o INSPIRE® D114 Dow (da Dow Chemical, Midland, MI), PROFAX®PF814
35 (da Basell Polyolefins, Elkton, MD), DAPLOY®WB130 e WB260 (da Borealis A/S, Lyngby, Dinamarca). Em outras concretizações, a quantidade de HMS-PP na mistura

polimérica pode ser de 1 a 25 por cento em peso, de 5 a 15 por cento em peso, de 7,5 a 12,5 por cento em peso, ou de cerca de 10 por cento em peso do peso total da mistura polimérica.

5 Em outras concretizações, a poliolefina é um copolímero olefínico. O copolímero olefínico pode ser derivado de quaisquer duas olefinas diferentes. Qualquer copolímero olefínico conhecido no estado da técnica pode ser usado nas misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não
10 restritivos de copolímeros olefínicos incluem copolímeros derivados de etileno e monoeno tendo 3 ou mais átomos de carbono. Exemplos não restritivos do monoeno tendo 3 ou mais átomos de carbono incluem propeno, butenos (por exemplo, 1-buteno, 2-buteno e isobuteno) e butenos
15 substituídos com alquila; pentenos (por exemplo, 1-penteno e 2-penteno) e pentenos substituídos com alquila (por exemplo, 4-metil-1-penteno); hexenos (por exemplo, 1-hexeno, 2-hexeno ed 3-hexeno) e hexenos substituído com alquila; heptenos (por exemplo, 1-hepteno, 2-hepteno e 3-
20 hepteno) e heptenos substituídos com alquila; octenos (por exemplo, 1-octeno, 2-octeno, 3-octeno e 4-octeno) e octenos substituídos com alquila; nonenos (por exemplo, 1-noneno, 2-noneno, 3-noneno e 4-noneno) e nonenos substituídos com alquila; decenos (por exemplo, 1-deceno,
25 2-deceno, 3-deceno, 4-deceno e 5-deceno) e decenos substituídos com alquila; dodecenos e dodecenos substituídos com alquila; e butadieno. Em algumas concretizações, o copolímero olefínico é um copolímero de etileno/alfa-olefina (EAO) ou copolímero de
30 etileno/propileno (EPM).

Em outras concretizações, a poliolefina é um terpolímero olefínico. O terpolímero olefínico pode ser derivado de três olefinas diferentes. Qualquer terpolímero olefínico conhecido pelo habilitado na técnica pode ser usado nas
35 misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos de terpolímero olefínico incluem terpolímeros derivados de (i) etileno, (ii) um monoeno tendo 3 ou mais

átomos de carbono e (iii) um dieno. Em algumas concretizações, o terpolímero olefínico é um terpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno (EAODM) e terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM).

5 Algumas propriedades importantes para poliolefinas apropriadas incluem resistência à tração, resistência ao rasgo, módulo, temperatura de serviço superior, resistência ao risco e à abrasão, e outros. A combinação de alta resistência à tração, alta resistência térmica e
10 alta processabilidade do homopolímero de polipropileno, do copolímero de propileno/alfa-olefina, copolímero de propileno de impacto, polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade, polietileno linear de baixa densidade, e copolímero de etileno/alfa-olefina
15 torna esses polímeros componentes de mistura preferidos. Além disso, os copolímeros estirênicos em bloco (estireno-etileno-buteno-estireno) podem ser misturados para se obter um balanço inédito de recuperação elástica e resistência térmica (vide abaixo).

20 Copolímeros Estirênicos em Bloco

Adicionalmente a ou em lugar da pelo menos uma poliolefina acima descrita, a mistura polimérica pode também compreender pelo menos um copolímero estirênico em bloco. A quantidade de copolímero estirênico em bloco na
25 mistura polimérica pode ser de 0,5 a 99 por cento em peso, de 1 a 95 por cento em peso, de 10 a 90 por cento em peso, de 20 a 80 por cento em peso, de 30 a 70 por cento em peso de 5 a 50 por cento em peso, de 50 a 95 por cento em peso, de 10 a 50 por cento em peso, de 10 a 30
30 por cento em peso, ou de 50 a 90 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Em algumas concretizações, a quantidade de copolímero estirênico em bloco na mistura polimérica pode ser de 1 a 25 por cento em peso, de 5 a 15 por cento em peso, de 7,5 a 12,5 por
35 cento em peso, ou de cerca de 10 por cento em peso do peso total da mistura polimérica.

Em geral, os copolímeros estirênico em bloco incluem

pelo menos dois blocos de monoalquênil areno, preferivelmente dois blocos de poliestireno, separados por um bloco de um dieno conjugado saturado, preferivelmente um bloco saturado de polibutadieno. Os
 5 copolímeros estirênicos em bloco possuem uma estrutura linear, embora os polímeros ramificados ou radiais ou os copolímeros funcionalizados em bloco fazem compostos úteis. O peso molecular médio numérico total do copolímero estirênico em bloco é preferivelmente de
 10 30.000 a 250.000 caso o copolímero tenha uma estrutura linear. Tais copolímeros em bloco podem ter um teor médio de poliestireno de 10 por cento em peso a 40 por cento em peso.

Copolímeros em bloco insaturados adequados incluem, porém
 15 não se restringem aos representados pelas seguintes fórmulas:



ou



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

30 Métodos para a preparação de tais copolímeros em bloco são conhecidos no estado da técnica. Vide, por exemplo, a patente americana No. 5.418.290. Catalisadores apropriados para a preparação de copolímeros em bloco úteis com unidades insaturadas de monômero de borracha
 35 incluem catalisadores à base de lítio, e especialmente lítio-alquilas. A patente americana No. 3.595.942 descreve métodos adequados para a hidrogenação de

copolímeros em bloco com unidades insaturadas de monômero de borracha de copolímeros em bloco com unidades saturadas de monômero de borracha. A estrutura dos polímeros é determinada por seus métodos de
5 polimerização. Por exemplo, os polímeros lineares resultam da introdução sequencial do monômero de borracha desejado no recipiente de reação ao se utilizar iniciadores tais como lítio-alquilas ou dilítioestilbeno e similares, ou mediante o acoplamento de um copolímero
10 em bloco bisegmentado com um agente de acoplamento difuncional. Estruturas ramificadas, por outro lado, podem ser obtidas mediante o uso de agentes de acoplamento adequados com uma funcionalidade relacionada com os copolímeros em bloco com unidades insaturadas de
15 monômero de borracha de três ou mais. O acoplamento pode ser efetuado com agentes de acoplamento multifuncionais tais como dihaloalcenos ou alquenos e divinil benzeno, bem como com certos compostos polares tais como haletos de silício, siloxanos ou ésteres de álcoois monohídricos
20 com ácidos carboxílicos. A presença de quaisquer resíduos de acoplamento no polímero pode ser ignorada para uma adequada descrição dos copolímeros em bloco.

Copolímeros em bloco apropriados tendo unidades insaturadas de monômero de borracha incluem, porém não se
25 restringem a estireno-butadieno (SB), estireno-etileno/butadieno (SEB), estireno-isopreno (SI), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), α -metilestireno-butadieno- α -metilestireno e α -metilestireno-isopreno- α -
30 metilestireno.

A porção estirênica do copolímero em bloco é preferivelmente um polímero ou interpolímero de estireno e seus análogos ou homólogos incluindo α -metilestireno e estirenos substituídos no anel, especialmente os
35 estirenos metilados no anel. Os estirênicos preferidos são estireno e α -metilestireno, sendo estireno particularmente preferido.

Copolímeros em bloco com unidades insaturadas de monômero de borracha podem compreender homopolímeros de butadieno ou isopreno ou podem compreender copolímeros de um ou ambos desses dienos, com uma quantidade menor de monômero
5 estirênico. Em algumas concretizações, os copolímeros em bloco são derivados de (i) uma olefina C_{3-20} substituídos com um grupo alquila ou arila (por exemplo, 4-metil-1-penteno e estireno) e (ii) um dieno (por exemplo, butadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno e 1,9-decadieno).
10 Um exemplo não restritivo de tal copolímero olefínico inclui copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS).

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

A hidrogenação de copolímeros em bloco com unidades insaturadas de monômero de borracha é preferivelmente
25 afetada pelo uso de um catalisador compreendendo os produtos de reação de um composto de alquil alumínio com carboxilatos ou alcóxidos de níquel ou cobalto sob condições tais para hidrogenar de forma substancial e completa pelo menos 80 por cento das ligações duplas
30 alifáticas enquanto ao mesmo tempo se hidrogena não mais que 25 por cento das ligações duplas estirênicas aromáticas. Copolímeros em bloco preferidos são aqueles onde pelo menos 99 por cento de ligações duplas alifáticas são hidrogenadas, enquanto menos de 5 por
35 cento das ligações duplas aromáticas são hidrogenadas.

A proporção dos blocos estirênicos situa-se geralmente entre 8 e 65 por cento em peso do peso total do

copolímero em bloco. Preferivelmente, os copolímeros em bloco contém de 10 a 35 por cento em peso de segmentos em bloco estirênico e de 90 a 65 por cento em peso de segmentos em bloco de monômero de borracha, com base no
5 peso total do copolímero em bloco.

Os pesos moleculares médios dos blocos individuais podem variar dentro de certos limites. Na maioria dos casos, os segmentos de bloco estirênico terão pesos moleculares médios numéricos na faixa de 5.000 a 125.000, preferivelmente de 7.000 a 60.000, ao passo que os
10 segmentos em bloco de monômero de borracha terão pesos moleculares médios na faixa de 10.000 a 300.000, preferivelmente de 30.000 a 150.000. O peso molecular médio total do copolímero em bloco situa-se tipicamente
15 na faixa de 25.000 a 250.000, preferivelmente de 35.000 a 200.000.

Além disso, os diversos copolímeros em bloco adequados para uso nas concretizações da invenção podem ser modificados através de incorporação por enxerto de
20 quantidades menores de grupos funcionais, tais como, por exemplo, anidrido maleico, através de quaisquer métodos conhecidos no estado da técnica.

Copolímeros em bloco apropriados incluem, porém não se restringem aos disponíveis no mercado, tais como KRATON™
25 fornecido pela KRATON Polymers, LLC em Houston, Texas e VECTOR™ fornecido pela Dexco Polymers, L.P. em Houston, Texas.

Aditivos

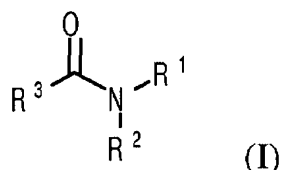
Opcionalmente, as misturas poliméricas aqui descritas
30 podem compreender pelo menos um aditivo com a finalidade de melhorar e/ou controlar a processabilidade, aparência, propriedades físicas, químicas e/ou mecânicas das misturas poliméricas. Em algumas concretizações, as misturas poliméricas não compreendem aditivo. Quaisquer
35 aditivos para plásticos conhecidos pelo habilitado na técnica, podem ser usados nas misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos de aditivos

apropriados incluem agentes deslizantes, agentes antiblocagem, plastificantes, óleos, antioxidantes, estabilizantes UV, corantes ou pigmentos, cargas, lubrificantes, agentes antiembaçamento, auxiliares de escoamento, agentes de acoplamento, agentes reticuladores, agentes nucleantes, surfactantes, solventes, retardantes de chama, agentes antiestáticos, e suas combinações. A quantidade total dos aditivos pode variar de cerca de mais que 0 a cerca de 80 por cento, de 0,001 por cento a 70 por cento, de 0,01 por cento a 60 por cento, de 0,1 por cento a 50 por cento, de 1 por cento a 40 por cento, ou de 10 por cento a 50 por cento do peso total da mistura polimérica. Alguns aditivos de polímero foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.edição (2001) aqui incorporado por referência em sua totalidade.

Em algumas concretizações, as misturas poliméricas aqui descritas compreendem um agente deslizante. Em outras concretizações, as misturas poliméricas aqui descritas não compreendem um agente deslizante. Deslizamento consiste no deslizamento de superfícies de película uma sobre a outra ou sobre algum outro substrato. O desempenho de deslizamento de películas pode ser medido de acordo com ASTM D 1894, Static and Kinetic Coefficients de Friction of Plastic Film and Sheeting, que é aqui incorporado por referência. Em geral, o agente deslizante pode conferir propriedades de deslizamento, modificando as propriedades superficiais das películas; e reduzindo o atrito entre as camadas das películas e entre as películas e outras superfícies com as quais entra em contato.

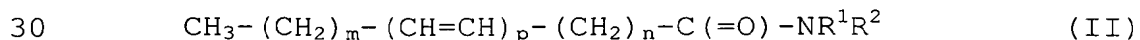
Qualquer agente deslizante conhecido no estado da técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos dos agentes deslizantes incluem amidas primárias tendo de 12 a 40 átomos de carbono (por exemplo, erucamida, oleamida,

estearamida e behenamida); amidas secundárias tendo de 18 a 80 átomos de carbono (por exemplo, estearil erucamida, behenil erucamida, metil erucamida, e etil erucamida); bis-amidas-secundárias tendo de 18 a 80 átomos de carbono (por exemplo, etileno-bis-estearamida e etileno-bis-oleamida); e suas combinações. Numa concretização específica, o agente deslizante para as misturas poliméricas aqui descritas é uma amida representada pela Fórmula (I) abaixo:



onde cada de R^1 e R^2 é independentemente H, alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila, ou arila; e R^3 é alquila ou alquenila, cada qual tendo de 11 a 39 átomos de carbono, de 13 a 37 átomos de carbono, de 15 a 35 átomos de carbono, de 17 a 33 átomos de carbono ou de 19 a 33 átomos de carbono. Em algumas concretizações, R^3 é alquila ou alquenila, cada qual tendo pelo menos de 19 a 39 átomos de carbono. Em outras concretizações, R^3 é pentadecila, heptadecila, nonadecila, heneicosanila, tricosanila, pentacosanila, heptacosanila, nonacosanila, hentriacontanila, tritriacontanila, nonatriacontanila ou uma combinação dos mesmos. Em outras concretizações, R^3 é pentadecenila, heptadecenila, nonadecenila, heneicosanenila, tricosanenila, pentacosanenila, heptacosanenila, nonacosanenila, hentriacontanenila, tritriacontanenila, nonatriacontanenila ou uma combinação dos mesmos.

Numa outra concretização, o agente deslizante para as misturas poliméricas aqui descritas é uma amida representada pela Fórmula (II) abaixo:



onde cada de m e n é independentemente um número inteiro entre 1 e 37; p é um número inteiro entre 0 e 3; cada de R^1 e R^2 é independentemente H, alquila, cicloalquila,

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

A amida da Fórmula (I) ou (II) pode ser preparada através
 10 da reação de uma amina de Fórmula $H-NR^1R^2$ onde cada de R^1 e R^2 é independentemente H, alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila, ou arila com um ácido carboxílico tendo uma fórmula de R^3-CO_2H ou $CH_3-(CH_2)_m-(CH=CH)_p-(CH_2)_n-CO_2H$ onde R^3 é alquila ou alquenila, cada
 15 qual tendo pelo menos de 19 a 39 átomos de carbono; cada de m e n é independentemente um número inteiro entre 1 e 37; e p é 0 ou 1. A amina de fórmula $H-NR^1R^2$ pode ser amônia (ou seja, cada de R^1 e R^2 é H), uma amina primária (ou seja, R^1 é alquila, cicloalquila, alquenila,
 20 cicloalquenila ou arila e R^2 é H) ou uma amina secundária (ou seja, cada de R^1 e R^2 é independentemente alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila ou arila). Alguns exemplos não restritivos de amina primária incluem metilamina, etilamina, octadecilamina, behenilamina,
 25 tetracosanilamina, hexacosanilamina, octacosanilamina, triacontilamina, dotriacontilamina, tetratriacontilamina, tetracontilamina, ciclohexilamina e suas combinações. Alguns exemplos não restritivos de amina secundária incluem dimetilamina, dietilamina, dihexadecilamina,
 30 dioctadecilamina, dieicosilamina, didocosilamina, dicetilamina, diestearilamina, diaraquidilamina, dibehenilamina, seboamina dihidrogenada e suas combinações. As aminas primárias e as aminas secundárias podem ser preparadas através de métodos conhecidos no
 35 estado da técnica ou obtidas de um fornecedor comercial tal como Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI; ICC Chemical Corporation, New York, NY; Chemos GmbH, Regenstauf,

Alemanha; ABCR GmbH & Co., KG, Karlsruhe, Alemanha; e Acros Organics, Geel, Bélgica.

As aminas primárias ou secundárias podem ser preparadas através de reação de aminação redutiva. A aminação redutiva é o processo pelo qual amônia ou uma amina primária é condensada com um aldeído ou cetona para formar a imina correspondente que é posteriormente reduzida a uma amina. A redução posterior da imina para amina pode ser conduzida reagindo a imina com hidrogênio e um catalisador de hidrogenação apropriado tal como Níquel de Raney e óxido de platina, amálgama de alumínio-mercúrio, ou um hidreto tal como hidreto de lítio alumínio, cianoborohidreto de sódio, e borohidreto de sódio. A aminação redutiva é descrita na patente americana No. 3.187.047; e artigos de Haskelberg, "Aminative Reduction of Ketones," J.Am.Chem.Soc., 70 (1948) 2811-2; Mastagli et al., "Study of the Aminolysis of Some Ketones and Aldehydes." Bull.soc.chim.France (1950) 1045-8; B.J.Hazzard, Practical Handbook of Organic Chemistry, Addison-Wesley Publishing & Co., Inc. p.458-9 e 686 (1973); e Alexander et al., "A Low Pressure Reductive Alkylation Method for the Conversion of Ketones to Primary Amines, J.Am.Chem.Soc., 70, 1315-6 (1948). A patente americana e os artigos acima citados são aqui incorporados por referência.

Exemplos não restritivos do ácido carboxílico incluem ácidos graxos saturados de cadeia linear tais como o ácido tetradecanóico, ácido pentadecanóico, ácido hexadecanóico, ácido heptadecanóico, ácido octadecanóico, ácido nonadecanóico, ácido eicosanóico, ácido heneicosânico, ácido docosanóico, ácido tricosanóico, ácido tetracosanóico, ácido pentacosanóico, ácido hexacosanóico, ácido heptacosanóico, ácido octacosanóico, ácido nonacosanóico, ácido triacontanóico, ácido hentriacontanóico, ácido dotriacontanóico, ácido tetratriacontanóico, ácido hexatriacontanóico, ácido octatriacontanóico e ácido tetracontanóico; ácidos

graxos saturados de cadeia linear tais como ácido 16-metilheptadecanóico, ácido 3-metil-2-octilnonanóico, ácido 2,3-dimetiloctadecanóico, ácido 2-metiltetracosanóico, ácido 11-metiltetracosanóico, ácido 2-pentadecil-heptadecanóico; ácidos graxos insaturados, tais como ácido trans-3-octadecenóico, ácido trans-11-eicosenóico, ácido 2-metil-2-eicosenóico, ácido 2-metil-2-hexacosenóico, ácido β -eleosteárico, ácido α -parinárico, ácido 9-nonadecenóico e ácido 22-tricosenóico, ácido oleico e erúcico. Os ácidos carboxílicos podem ser preparados através de métodos conhecidos no estado da técnica ou obtidos de um fornecedor comercial tal como Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI; ICC Chemical Corporation, New York, NY; Chemos GmbH, Regenstauf, Alemanha; ABCR GmbH & Co, KG, Karlsruhe, Alemanha; e Acros Organics, Geel, Bélgica. Alguns métodos conhecidos para a preparação dos ácidos carboxílicos incluem a oxidação dos álcoois primários correspondentes com um agente de oxidação tais como cromatos metálicos, dicromatos metálicos e permanganato de potássio. A oxidação de álcoois a ácidos carboxílicos é descrita em Carey et al., "Advance Organic Chemistry, Part B: Reactions and Synthesis," Plenum Press, New York, 2a.edição, páginas 481-491 (1983) aqui incorporada por referência.

A reação de amidação pode ocorrer num solvente que não seja reativo com o ácido carboxílico. Exemplos não restritivos de solventes apropriados incluem éteres (ou seja, dietil éter e tetrahydrofurano) (tal como acetona e metil etil cetona), acetonitrila, dimetil sulfóxido, dimetil formamida, e similares. A reação de amidação pode ser promovida por um catalisador base. Exemplos não restritivos do catalisador base incluem bases inorgânicas, tais como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, hidrogeno carbonato de sódio, acetato de sódio, acetato de amônio, e similares, alcóxidos metálicos tais como

metóxido de sódio, etóxido de sódio, e similares, amins tais como trietilamina, diisopropiletilamina e similares. Em algumas concretizações, o catalisador é uma amina ou um alcóxido metálico.

5 Em algumas concretizações, o agente de deslizamento é uma amida primária com um grupo alifático saturado tendo entre 18 e 40 átomos de carbono (por exemplo, estearamida e behenamida). Em outras concretizações, o agente deslizante é uma amida primária com um grupo alifático
10 insaturado contendo pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono e entre 18 e 40 átomos de carbono (por exemplo, erucamida e oleamida). Em outras concretizações, o agente deslizante é uma amida primária tendo pelo menos 20 átomos de carbono. Em outras concretizações, o agente
15 deslizante é erucamida, oleamida, estearamida, behenamida, etileno-bis-estearamida, etileno-bis-oleamida, estearil erucamida, behenil erucamida, ou uma combinação dos mesmos. Numa concretização específica, o agente deslizante é erucamida. Em outras concretizações,
20 o agente deslizante está disponível no mercado com o nome comercial de ATMERTMSA da Uniqema, Everberg, Bélgica; ARMOSLIP® da Akzo Nobel Polymer Chemicals, Chicago, IL; KEMAMIDE® da Witco, Greenwich, CT; e CRODAMIDE® da Croda, Edison, NJ. Quando utilizada, a quantidade do agente deslizante na mistura polimérica pode ser de cerca
25 de mais que 0 a cerca de 3% em peso, de 0,0001 a 2% em peso, de 0,001 a 1% em peso, de 0,001 a 0,5% em peso ou de 0,05 a 0,25% em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns agentes deslizantes foram descritos em
30 Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", "Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.Edição, Capítulo 8, págs. 601-608 (2001) aqui incorporado por referência.

Opcionalmente, as misturas poliméricas aqui descritas
35 podem compreender um agente antiblocagem. Em algumas concretizações, as misturas poliméricas aqui descritas não compreendem um agente antiblocagem. O agente

antiblocagem pode ser usado para impedir a adesão indesejável entre camadas de contato de artigos feitos com as misturas poliméricas, especialmente sob pressão moderada e calor durante o armazenamento, fabricação ou uso. Qualquer agente antiblocagem conhecido no estado da técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos de agentes antiblocagem incluem minerais (por exemplo, argilas, giz, e carbonato de cálcio), sílica gel sintética (por exemplo, SYLOBLOC® da Grace Davidson, Columbia, MD), sílica natural (por exemplo, SUPER FLOSS® da Celite Corporation, Santa Barbara, CA), talco (por exemplo, OPTIBLOC® da Luzenac, Centennial, CO), zeolitas (por exemplo, SIPERNAT® da Degussa, Parsippany, NJ), aluminossilicatos (por exemplo, SILTON® da Mizusawa Industrial Chemicals, Tóquio, Japão), pedra calcária (por exemplo, CARBOREX® da Omya, Atlanta, GA), partículas poliméricas esféricas (por exemplo, EPOSTAR®, partículas de poli(metacrilato de metila) da Nippon Shokubai, Tóquio, Japão e tosppearl, partículas de silicone da GE Silicones, Wilton, CT), ceras, amidas (por exemplo, erucamida, oleamida, estearamida, behenamida, etileno-bis-estearamida, etileno-bis-oleamida, estearil erucamida e outros agentes deslizantes), crivos moleculares e suas combinações. As partículas minerais podem reduzir a blocagem criando uma lacuna física entre os artigos, ao passo que os agentes antiblocagem podem migrar para a superfície para limitar a adesão superficial. Quando utilizado, a quantidade de agente antiblocagem na mistura polimérica pode ser de cerca de mais que 0 a cerca de 3% em peso, de 0,0001 a 2% em peso, de 0,001 a 1% em peso, ou de 0,001 a 0,5% em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns agentes antiblocagem foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.edição, capítulo 7, páginas 585-600 (2001) aqui incorporado por referência.

Opcionalmente, as misturas poliméricas aqui descritas podem compreender um plastificante. Em geral, um plastificante é um produto químico que pode aumentar a flexibilidade e reduzir a temperatura de transição vítrea dos polímeros. Qualquer plastificante conhecido no estado da técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos de plastificantes incluem óleo minerais, abietatos, adipatos, alquil sulfonatos, azelatos, benzoatos, parafinas cloradas, citratos, epóxidos, glicol éteres, e seus ésteres, glutaratos, óleos de hidrocarboneto, isobutiratos, oleatos, derivados de pentaeritritol, fosfatos, ftalatos, ésteres, polibutenos, ricinoleatos, sebacatos, sulfonamidas, tri e piromelitados, derivados de bifenila, estearatos, diésteres de difurano, plastificantes contendo flúor, ésteres de ácido hidroxibenzóico, adutos de isocianato, compostos aromáticos de anel múltiplo, derivados de produto natural, nitrilas, plastificantes à base de siloxano, produtos à base de alcatrão, tioéteres, e suas combinações. Quando utilizado, a quantidade de plastificante na mistura polimérica pode ser maior que 0 a cerca de 15% em peso, de 0,5 a 10% em peso, ou de 1 a 5% em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns plastificantes foram descritos em George Wypych, "Handbook of Plasticizers", "ChemTec Publishing, Toronto-Scarborough, Ontario (2004) aqui incorporado por referência.

Em algumas concretizações, as misturas poliméricas aqui descritas compreendem opcionalmente um antioxidante que pode impedir a oxidação de componentes poliméricos e de aditivos orgânicos nas misturas poliméricas. Qualquer antioxidante conhecido no estado da técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos de antioxidantes apropriados incluem aminas aromáticas ou impedidas, tais como alquil difenilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- α -naftilamina

substituída com alquila ou aralquila, p-fenileno diaminas alquiladas, tetrametil-diaminodifenilamina e similares; fenóis tais como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3',5'-n-di-t-butil-4'-

5 hidroxibenzil)benzeno; tetracis[(metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxiidrocinamato)metano (por exemplo, IRGANOX™ 1010, da Ciba Geigy, New York); fenóis modificados com acrilóila; octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxicinamato (por exemplo IRGANOX™ 1076 da Ciba Geigy); fosfitos e

10 fosfonitos; hidroxilaminas; derivados de benzofuranona; e suas combinações. Quando utilizado, a quantidade de antioxidante na mistura polimérica pode ser de cerca de mais que 0 a cerca de 5% em peso, de 0,0001 a 2,5% em peso, de 0,001 a 1% em peso, ou de 0,001 a 0,5% em peso

15 do peso total da mistura polimérica. Alguns antioxidantes foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinatti, Ohio, 5a.edição, Capítulo 1,páginas 1-140 (2001) aqui incorporado por referência.

20 Em outras concretizações, as misturas poliméricas aqui descritas opcionalmente compreendem um estabilizante UV que podem evitar ou reduzir a degradação das misturas poliméricas através de radiações UV. Qualquer estabilizante UV conhecido no estado da técnica pode ser

25 adicionado às misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos de estabilizantes UV apropriados incluem benzofenonas, benzotriazóis, aril ésteres, oxanilidas, ésteres acrílicos, formamidinas, negro de carvão, aminas impedidas, agentes de níquel para resfriamento rápido, aminas impedidas, antioxidantes

30 fenólicos, sais metálicos, compostos de zinco e suas combinações. Quando utilizado, a quantidade de estabilizante UV na mistura polimérica pode ser de cerca de mais que 0 a cerca de 5% em peso, de 0,001 a 3% em peso, de 0,1 a 2% em peso, ou de 0,1 a 1% em peso do peso

35 total da mistura polimérica. Alguns estabilizantes UV foram descritos em Zweifel Hans et al. "Plastics

Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.edição, capítulo 2, páginas 141-426(2001) aqui incorporado por referência.

Em outras concretizações, as misturas poliméricas aqui
5 descritas opcionalmente compreendem um corante ou pigmento que pode alterar a aparência das misturas poliméricas ao olho humano. Qualquer corante ou pigmento conhecido no estado da técnica, pode ser adicionado às misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não
10 restritivos de corantes ou pigmentos apropriados incluem pigmentos inorgânicos tais como óxidos metálicos tais como óxido de ferro, óxido de zinco, e dióxido de titânio, óxidos metálicos mistos, negro de carvão, pigmentos orgânicos tais como antraquinonas, antantronas,
15 compostos azo e monoazo, arilamidas, benzimidazolonas, pigmentos "Bona lake", dicetopirrólo-pirróis, dioxazinas, compostos disazo, compostos de diarilida, flavantronas, indantronas, isoindolinonas, isoindolinas, complexos metálicos, sais monoazo, naftóis, b-naftóis, naftol AS,
20 lacas de naftol, perilenos, perinonas, ftalocianinas, pirantronas, quinacridonas e quinoftalonas, e suas combinações. Quando utilizado, a quantidade de corante ou pigmento na mistura polimérica pode ser de cerca de mais que 0 a cerca de 10% em peso, de 0,1 a 0,5% em peso, ou
25 de 0,25 a 2% em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns corantes foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook"., "Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.edição, capítulo 15, páginas 813-882 (2001) aqui incorporado por referência.
30 Opcionalmente, as misturas poliméricas aqui descritas podem compreender uma carga que pode ser utilizada para ajustar, *inter alia*, o volume, peso, custos e/ou desempenho técnico. Qualquer carga conhecida no estado da técnica pode ser adicionada às misturas poliméricas aqui
35 descritas. Exemplos não restritivos de cargas apropriadas incluem talco, carbonato de cálcio, giz, sulfato de cálcio, argila, caolim, sílica, vidro, sílica pirogênica,

mica, wolastonita, feldspato, silicato de alumínio, silicato de cálcio, alumina, alumina hidratada tal como trihidrato de alumina, microesfera de vidro, microesfera de cerâmica, microesfera termoplástica, barita, pó de 5 madeira, fibras de vidro, fibras de carbono, pó de mármore, pó de cimento, óxido de magnésio, hidróxido de magnésio, óxido de antimônio, óxido de zinco, sulfato de bário, dióxido de titânio, titanatos, e suas combinações. Em algumas concretizações, a carga é sulfato de bário, 10 talco, carbonato de cálcio, sílica, vidro, fibra de vidro, alumina, dióxido de titânio ou uma mistura dos mesmos. Em outras concretizações, a carga é talco, carbonato de cálcio, sulfato de bário, fibra de vidro ou uma mistura dos mesmos. Quando utilizada, a quantidade de 15 carga na mistura polimérica pode ser de cerca de mais que 0 a cerca de 80% em peso, de 0,1 a 60% em peso, de 0,5 a 40% em peso, de 1 a 30% em peso ou de 10 a 40% em peso do peso total da mistura polimérica. Algumas cargas foram descritas na patente americana No. 6.103.803 e Zweifel 20 Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.edição, capítulo 17,págs. 901-948 (2001), ambos aqui incorporados por referência.

Opionalmente, as misturas poliméricas aqui descritas 25 podem compreender um lubrificante. Em geral, o lubrificante pode ser usado, *inter alia*, para modificar a reologia das misturas poliméricas fundidas, para melhorar o acabamento superficial de artigos moldados, e/ou para facilitar a dispersão de cargas ou pigmentos. Qualquer 30 lubrificante conhecido no estado da técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos de lubrificantes apropriados incluem álcoois graxos e seus ésteres de ácido dicarboxílico, ésteres de ácido graxo de álcoois de 35 cadeia curta, ácidos graxos, amidas de ácido graxo, sabões metálicos, ésteres de ácido graxo oligomérico, ésteres de ácido graxo de álcoois de cadeia longa, ceras

montana, ceras de polietileno, ceras de polipropileno, ceras de parafina sintéticas ou naturais, fluoropolímeros e suas combinações. Quando utilizado, a quantidade de lubrificante na mistura polimérica pode ser de cerca de
5 mais que 0 a cerca de 5% em peso, de 0,1 a 4% em peso, ou de 0,1 a 3% em peso, do peso total da mistura polimérica. Alguns lubrificantes apropriados foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser
Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.edição,
10 capítulo 5, págs. 511-522 (2001) ambos aqui incorporados por referência.

Opcionalmente, as misturas poliméricas aqui descritas podem compreender um agente antiestático. Geralmente, o agente antiestático pode aumentar a condutividade das
15 misturas poliméricas e impedir o acúmulo de carga estática. Qualquer agente antiestático conhecido no estado da técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos de agentes antiestáticos apropriados incluem cargas
20 condutoras (por exemplo, negro de carvão, partículas metálicas e outras partículas condutoras), ésteres de ácido graxo (por exemplo, monoestearato de glicerol), alquilaminas etoxiladas, dietanolamidas, álcoois etoxilados, alquilsulfonatos, alquilfosfatos, sais de
25 amônio quaternário, alquilbetaínas, e suas combinações. Quando utilizado, a quantidade de agente antiestático na mistura polimérica pode ser de cerca de mais que 0 a cerca de 5% em peso, de 0,01 a 3% em peso, ou de 0,1 a 2% em peso, do peso total da mistura polimérica. Alguns
30 agentes antiestáticos adequados foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.edição, cap.10, págs. 627-646, ambos aqui incorporados por referência.

35 Opcionalmente, as misturas poliméricas podem ser reticuladas, total ou parcialmente. Quando a reticulação é desejada, as misturas poliméricas aqui descritas

compreendem um agente reticulador que pode ser usado para efetuar a reticulação das misturas poliméricas, aumentando assim seu módulo e rigidez, entre outras coisas. Qualquer agente reticulador conhecido no estado da técnica pode ser adicionado às misturas poliméricas aqui descritas. Exemplos não restritivos de agentes reticuladores apropriados incluem peróxidos orgânicos (por exemplo, peróxidos de alquila, peróxidos de arila, peroxiésteres, peroxicarbonatos, diacilperóxidos, peroxicetais, e peróxidos cíclicos) e silanos (por exemplo, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, viniltriacetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, e 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano). Quando utilizado, a quantidade de agente reticulador na mistura polimérica pode ser de cerca de mais que 0 a cerca de 20% em peso, de 0,1 a 15% em peso, ou de 1 a 10% em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns agentes reticuladores apropriados foram descritos em Zweifel Hans et al. "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5a.edição, capítulo 14, págs. 725-812 (2001) ambos aqui incorporados por referência.

A reticulação das misturas poliméricas pode também ser iniciada por quaisquer meios de radiação conhecidos no estado da técnica, inclusive, porém não restrito a irradiação de feixe eletrônico, irradiação beta, irradiação gama, irradiação corona, e radiação UV com ou sem um catalisador de reticulação. O pedido de patente americana No. 10/086.057 (publicado como US2002/0132923 A10 e patente americana No. 6.803.014 descrevem os métodos de irradiação de feixe eletrônico que podem ser usados em concretizações da invenção.

A irradiação pode ser realizada através do uso de elétrons ionizantes de alta energia, raios ultravioleta, raios X, raios gama, partículas beta e similares e suas combinações. Preferivelmente, elétrons são empregados em

dosagens de até 70 megarads. A fonte de irradiação pode ser qualquer gerador de feixe eletrônico que opera numa faixa de 150 quilovolts a 6 megavolts com uma potência de saída capaz de suprir a dosagem desejada. A voltagem pode
5 ser ajustada a níveis apropriados que podem ser, por exemplo, 100.000, 300.000, 1.000.000 ou 2.000.000 ou 3.000.000 ou 6.000.000 ou superior ou inferior. Muitos outros aparelhos para irradiar materiais poliméricos são conhecidos no estado da técnica. A irradiação é
10 geralmente conduzida a uma dosagem entre 3 megarads a 35 megarads, preferivelmente entre 8 a 20 megarads. Além disso, a irradiação pode ser conduzida convenientemente à temperatura ambiente, embora temperaturas mais altas e mais baixas, por exemplo 0°C a 60°C, possam também ser
15 empregadas. Preferivelmente, a irradiação é conduzida após moldagem ou fabricação do artigo. Da mesma forma, numa concretização preferida, o interpolímero de etileno que foi incorporado com um aditivo de pró-radiação é irradiado com radiação de feixe eletrônico de 8 a 20
20 megarads.

A reticulação pode ser promovida com um catalisador de reticulação e qualquer catalisador que possa prover essa função pode ser usado. Catalisadores apropriados geralmente incluem bases orgânicas, ácidos carboxílicos,
25 e compostos organometálicos incluindo titanatos orgânicos e complexos ou carboxilatos de chumbo, cobalto, ferro, níquel, zinco e estanho. Dilaurato de dibutilestanho, maleato de dioctilestanho, diacetato de dibutilestanho, dioctoato de dibutilestanho, acetato estanhoso, octoato
30 estanhoso, naftenato de chumbo, caprilato de zinco, naftenato de cobalto; e similares. Carboxilato de estanho, especialmente dilaurato de dibutilestanho e maleato de dioctilestanho são particularmente eficazes para a presente invenção. O catalisador (ou mistura de
35 catalisadores) está presente numa quantidade catalítica, tipicamente entre 0,015 e 0,035 phr.

Aditivos pró-radiação representativos incluem, porém não

se restringem a compostos azo, peróxidos orgânicos, e compostos de vinila ou alila polifuncionais tais como, por exemplo, cianurato de trialila, isocianurato de trialila, tetrametacrilato de pentaeritritol, 5 glutaraldeído, dimetacrilato de etileno glicol, maleato de dialila, maleato de dipropargila, monoalil cianurato de dipropargila, peróxido de dicumila, peróxido de di-ter-butila, perbenzoato de t-butila, peróxido de benzoíla, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de t-10 butila, peróxido de metil etil cetona, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil peroxi)hexano, peróxido de laurila, peracetato de ter-butila, azobisisobutil nitrito, e similares e suas combinações. Aditivos pró-radiação preferidos para uso na presente invenção são compostos que possuem porções 15 polifuncionais (ou seja, pelo menos duas) tais como $C=C$, $C=N$ ou $C=O$.

Pelo menos um aditivo pró-radiação pode ser introduzido no interpolímero de etileno através de qualquer método conhecido no estado da técnica. Porém, preferivelmente, 20 o aditivo(s) de pró-radiação é introduzido através de um concentrado de lote padrão compreendendo a mesma ou outra resina base como o interpolímero de etileno. Preferivelmente, a concentração de aditivo pró-radiação para o lote padrão é relativamente alta, por exemplo, de 25 cerca de 25% em peso (com base no peso total do concentrado).

O pelo menos um aditivo de pró-radiação é introduzido no polímero de etileno em qualquer quantidade eficaz. Preferivelmente, a quantidade de introdução do pelo menos 30 um aditivo de pró-radiação é de 0,001 a 5% em peso, mais preferivelmente de 0,005 a 2,5% em peso e o mais preferivelmente de 0,015 a 1% em peso (com base no peso total do interpolímero de etileno).

Além da irradiação de feixe eletrônico, a reticulação 35 pode também ser efetuada através de irradiação UV. A patente americana No. 6.709.742 descreve um método de reticulação através de irradiação UV que pode ser usado

em concretizações da invenção. O método compreende misturar um fotoiniciador, com ou sem um fotorreticulador, com um polímero antes, durante, ou após uma fibra ser formada e então expor a fibra com o

5 fotoiniciador à irradiação UV suficiente para reticular o polímero até o nível desejado. Os fotoiniciadores utilizados na prática da invenção são cetonas aromáticas, por exemplo, benzofenonas ou monoacetais de 1,2-dicetonas. A fotorreação primária dos monoacetais é a

10 clivagem homolítica da α -ligação para dar radicais acila e dialcoxialquila. Este tipo de α -clivagem é conhecida como reação Norrish Tipo I, que é mais detalhadamente descrita em W.Horspool e D.Arnesto, Organic Photochemistry: A Comprehensive Treatment, Ellis Horwood

15 Limited, Chichester, Inglaterra, 1992; J.Kopecky, Organic Photochemistry: A Visual Approach, VCH Publishers, Inc. New York, NY 1992; N.J.Turro et al., Acc.Chem.Res.1972, 5, 92; e J.T.Banks, et al., J.Am.Chem.Soc., 1993, 115, 2473. A síntese de monoacetais de 1,2-dicetonas

20 aromáticas, $\text{Ar-CO-C(OR)}_2\text{-Ar'}$ é descrita em USP 4.190.602 e Ger.Offen.2.337.813. O composto preferido desta classe é 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C(OCH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$ comercializada pela Ciba-Geigy como Irgacure 651. Exemplos de outras cetonas aromáticas úteis na prática da presente

25 invenção como fotoiniciadores são o Irgacure 184, 369, 819, 907 e 2959, todos da Ciba-Geigy.

Em uma concretização da invenção, o fotoiniciador é usado em combinação com um fotorreticulador. Qualquer fotorreticulador que, mediante a geração de radicais

30 livres, ligue duas ou mais cadeias principais de poliolefinas através da formação de ligações covalentes com as cadeias principais pode ser utilizado na presente invenção. Preferivelmente, esses fotorreticuladores são polifuncionais, ou seja, compreendem dois ou mais locais

35 que, mediante ativação, formam uma ligação covalente com um local na cadeia principal do copolímero. Fotorreticuladores representativos incluem, porém não se

restringem a compostos de vinila ou alila polifuncionais tais como, por exemplo, cianurato de trialila, isocianurato de trialila, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de etileno glicol, maleato de dialila, maleato de dipropargila, monoalil cianurato de dipropargila, e similares. Fotorreticuladores preferidos para uso na presente invenção são compostos que possuem porções polifuncionais (ou seja, pelo menos duas). Fotorreticuladores especialmente preferidos são o cianurato de trialila (TAC) e isocianurato de trialila (TAIC).

Certos compostos atuam tanto como fotoiniciador como fotorreticulador na prática da invenção. Esses compostos são caracterizados pela capacidade de gerar duas ou mais espécies reativas (por exemplo, radicais livres, carbenos, nitrenos, etc.) mediante exposição à luz UV e de posteriormente ligar-se covalentemente com duas cadeias poliméricas. Qualquer composto que possa realizar essas funções pode ser usado na prática da presente invenção e os compostos representativos incluem as sulfonil azidas descritas nas patentes americanas 6.211.302 e 6.284.842.

Em outra concretização da presente invenção, o copolímero é submetido à reticulação secundária, ou seja, reticulação que não é adicionalmente à fotorreticulação. Nesta concretização, o fotoiniciador é usado em combinação com um não fotorreticulador, por exemplo, um silano, ou o copolímero é submetido a um procedimento de reticulação secundária, como por exemplo, a exposição à radiação de feixe eletrônico. Exemplos representativos de reticuladores de silano são descritos na patente americana No. 5.824.718 e a reticulação através de exposição à radiação de feixe eletrônico é descrita nas patentes americanas Nos. 5.525.257 e 5.324.576. O uso de um fotorreticulador nesta concretização é opcional.

Pelo menos um fotoaditivo, ou seja, um fotoiniciador e fotorreticulador opcional pode ser introduzido no

copolímero através de qualquer método conhecido no estado da técnica. Porém, preferivelmente o fotoaditivo(s) é(são) introduzido(s) através de um concentrado de lote padrão compreendendo a mesma ou outra resina base como
5 copolímero. Preferivelmente, a concentração de fotoaditivo para o lote padrão é relativamente alta, por exemplo, de cerca de 25 por cento em peso (com base no peso total do concentrado).

O pelo menos um fotoaditivo é introduzido no copolímero
10 em qualquer quantidade eficaz. Preferivelmente, a quantidade de introdução do pelo menos um fotoaditivo é de 0,001 a 5, mais preferivelmente de 0,005 a 2,5 e o mais preferivelmente de 0,015 a 1% em peso (com base no peso total do copolímero).

15 O(s) fotoiniciador(es) e fotorreticulador(es) opcionais podem ser adicionados durante estágios diferentes do processo de fabricação da fibra ou da película. Se os fotoaditivos puderem tolerar a temperatura de extrusão, uma resina poliolefínica pode ser misturada com aditivos
20 antes de ser alimentada na extrusora, por exemplo, através de uma adição de lote padrão.

Alternativamente, os aditivos podem ser introduzidos na extrusora logo antes da matriz com ranhura, porém, neste caso, é importante a mistura eficiente de componentes
25 antes da extrusão. Em outra abordagem, as fibras poliolefínicas podem ser extraídas sem fotoaditivos e um fotoiniciador e/ou fotorreticulador pode ser aplicado à fibra extrudada através de um rolo de contato superior ("kiss roll"), pulverização, imersão em solução com
30 aditivos ou utilizando outros métodos industriais para pós-tratamento. A fibra resultante com fotoaditivo(s) é então curada através de radiação eletromagnética num processo contínuo ou em batelada. Os fotoaditivos podem ser misturados com a poliolefina utilizando equipamento
35 de combinação/mistura convencionais, inclusive extrusoras de rosca simples e dupla.

A potência da radiação eletromagnética e o tempo de

irradiação são selecionados de forma a permitir reticulação eficiente sem degradação do polímero e/ou defeitos dimensionais. O processo preferido é descrito em EP 0 490 854 Bl. O(s) fotoaditivo(s) com estabilidade
5 térmica suficiente é(são) premisturados com uma resina poliolefínicas, extrudados numa fibra e irradiados num processo contínuo utilizando uma fonte de energia ou diversas unidades ligadas em série. Há diversas vantagens em se utilizar o processo contínuo, em comparação com um
10 processo em batelada para curar uma fibra ou folha de um tecido de malha que são coletados num carretel.

A irradiação pode ser conduzida mediante o uso de radiação UV. Preferivelmente, a radiação UV é empregada até a intensidade de 100 J/cm^2 . A fonte de irradiação
15 pode ser qualquer gerador de luz UV operando numa faixa de 50 watts a 25000 watts com uma potência de saída capaz de suprir a dosagem desejada. A vatagem pode ser ajustada a níveis apropriados que podem ser, por exemplo, de 1000 watts ou de 4800 watts ou 6000 watts ou maior ou menor.
20 Muitos outros aparelhos para irradiar com radiação UV materiais poliméricos são conhecidos no estado da técnica. A irradiação é geralmente conduzida a uma dosagem entre 3 J/cm^2 a 500 J/cm^2 , preferivelmente entre 5 J/cm^2 a 100 J/cm^2 . Além disso, a irradiação pode ser
25 conduzida convenientemente à temperatura ambiente, embora temperaturas mais altas e mais baixas, como por exemplo, de 0°C a 60°C possam também ser empregadas. O processo de fotorreticulação é mais rápido a temperaturas mais elevadas. Preferivelmente, a irradiação é conduzida após
30 moldagem ou fabricação do artigo. Numa concretização preferida, o copolímero que foi incorporado com um fotoaditivo é irradiado com radiação UV a 10 J/cm^2 a 50 J/cm^2 .

Preparação de Misturas Poliméricas

35 Os ingredientes das misturas poliméricas podem ser misturados ou incorporados utilizando métodos conhecidos no estado da técnica, preferivelmente métodos que possam

prover distribuição substancialmente homogênea dos componentes no interpolímero de etileno/ α -olefina. Exemplos não restritivos de métodos de mistura apropriados incluem mistura sob fusão, mistura com
5 solvente, extrusão e similares.

Em algumas concretizações, os ingredientes das misturas poliméricas são misturadas sob fusão segundo um método descrito por Guerin et al., na patente americana No. 4.5112.189. Primeiramente, todos os solventes, se houver,
10 são removidos dos ingrediente através de aquecimento a uma temperatura elevada apropriada de 100°C a 200°C ou de 150°C a 175°C a uma pressão de 5 torr (667 Pa) a 10 torr (1333 Pa). Em seguida, os ingredientes são pesados num recipiente nas proporções desejadas e a mistura
15 polimérica é formada aquecendo-se os conteúdos do recipiente até um estado fundido durante agitação.

Em outras concretizações, os ingredientes das misturas poliméricas são processados durante mistura do solvente. Primeiramente, os ingredientes da mistura polimérica
20 desejada são dissolvidos num solvente apropriado e a mistura é então misturada ou incorporada. Em seguida, o solvente é removido para prover a mistura polimérica.

Em outras concretizações, os dispositivos de mistura física que provêm mistura dispersiva, mistura
25 distributiva ou uma combinação de mistura dispersiva e distributiva podem ser úteis na preparação de misturas homogêneas. Podem ser usados tanto os métodos contínuos como em batelada de mistura física. Exemplos não restritivos de métodos em batelada incluem os métodos que
30 utilizam os equipamentos misturadores BRABENDER® (por exemplo, BRABENDER PREP CENTER®, da C.W.Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, N.J.) ou os misturadores internos tipo Banbury e moinho de rolos (da Farrel Company, Ansonia, Conn.). Exemplos não restritivos
35 de métodos contínuos incluem extrusão com extrusora de rosca simples, extrusora de dupla rosca, extrusora de disco, extrusora de rosca simples de movimento

alternativo, extrusora de rosca simples com pinos no cilindro. Em algumas concretizações, os aditivos podem ser adicionados numa extrusora através de um funil ou gargalo de alimentação durante a extrusão do interpolímero de etileno/ α -olefina, da poliolefina ou da mistura polimérica. A mistura ou incorporação de polímeros através de extrusão foi descrita em C.Rauwendaal, "Polymer Extrusion", Hanser Publishers, New York, NY, págs. 322-334 (1986) aqui incorporado por referência.

Quando um ou mais aditivos forem necessários nas misturas poliméricas, as quantidades desejadas dos aditivos podem ser adicionadas em uma única carga ou em cargas múltiplas ao interpolímero de etileno/ α -olefina, à poliolefina ou à mistura polimérica. Além disso, a adição pode ser realizada em qualquer ordem. Em algumas concretizações, os aditivos são primeiramente adicionados e misturados ou incorporados com o interpolímero de etileno/ α -olefina e então o interpolímero contendo aditivo é incorporado à poliolefina. Em outras concretizações, os aditivos são primeiramente adicionados e misturados ou incorporados à poliolefina e então a poliolefina contendo aditivo é incorporada ao interpolímero de etileno/ α -olefina. Em outras concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina é primeiramente incorporado à poliolefina e então os aditivos são incorporados à mistura polimérica. As misturas poliméricas podem também ser preparadas em equipamentos de fabricação na forma de misturas secas (sem exigência de precombinação).

Alternativamente, podem ser usados lotes padrão contendo altas concentrações dos aditivos. Em geral, os lotes padrão podem ser preparados incorporando o interpolímero de etileno/ α -olefina, a poliolefina ou a mistura polimérica com altas concentrações de aditivos. Os lotes padrão podem ter concentrações de aditivo variando de 1 a 50% em peso, de 1 a 40% em peso, de 1 a 30% em peso, ou de 1 a 20% em peso do peso total da mistura polimérica.

Os lotes padrão podem então ser adicionados às misturas poliméricas numa quantidade determinada para prover as concentrações desejadas de aditivo nos produtos finais. Em algumas concretizações, o lote padrão contém um agente
5 deslizante, um agente antiblocagem, um plastificante, um antioxidante, um estabilizante UV, um corante ou pigmento, uma carga, um lubrificante, um agente antiembaçante, um auxiliar de escoamento, um agente de acoplamento, um agente reticulador, um agente nucleante,
10 um surfactante, um solvente, um retardante de chama, um agente antiestático, ou uma combinação dos mesmos. Em outra concretização, o lote padrão contém um agente deslizante, um agente antiblocagem, ou uma combinação dos mesmos. Em outras concretizações, o lote padrão contém um
15 agente deslizante.

Aplicações de Misturas Poliméricas

As misturas poliméricas aqui descritas podem ser usadas para fabricar artigos duráveis para os mercados automotivo, de construção, médico, de alimentos e
20 bebidas, elétrico, de utensílios, computadores, e mercado consumidor. Em algumas aplicações, as misturas poliméricas são usadas para fabricar peças ou artigos flexíveis duráveis selecionados de brinquedos, cabos, alavancas de toque suave, tiras de pára-choques,
25 assoalhos, tapetes automotivos, rodas, rodízios, pés para móveis e utensílios, etiquetas, selos, gaxetas, tais como gaxetas estáticas e dinâmicas, portas automotivas, revestimentos de pára-choques, componentes de grelha, painéis basculantes, mangueiras, revestimentos,
30 suprimentos para escritórios, vedações, forros, diafragmas, tubos, tampas, batentes, pontas de êmbolo, sistemas de liberação, utensílios para cozinha, calçados, câmaras amortecedoras para calçados e solados para calçados. Em outras concretizações, as misturas
35 poliméricas podem ser usadas para fabricar peças ou artigos duráveis que requerem alta resistência à tração e baixa deformação permanente à compressão. Em outras

concretizações, as misturas poliméricas podem ser usadas para fabricar peças ou artigos duráveis que requerem um alta temperatura superior de serviço e baixo módulo.

As misturas poliméricas podem ser usadas para preparar
5 essas peças ou artigos duráveis com processos conhecidos de preparação de polímero tais como extrusão (por exemplo, extrusão de folha e extrusão de perfil); moldagem (por exemplo, moldagem por injeção, moldagem rotacional, moldagem por sopro); fiação de fibra; e
10 processos de película soprada e película fundida. Em geral, a extrusão é um processo pelo qual um polímero é empurrado continuamente ao longo de uma rosca por regiões de alta temperatura e pressão onde é fundido e compactado, e finalmente forçado através de uma matriz. A
15 extrusora pode ser uma extrusora de rosca simples, uma extrusora de rosca múltipla, uma extrusora de disco e uma extrusora de pistão. A matriz pode ser uma matriz de película, uma matriz de película soprada, matriz laminar, matriz tubular ou matriz de extrusão de perfil.

20 A extrusão de polímeros foi descrita em C.Rauwendaal, "Polymer Extrusion", Hanser Publishers, New York, NY (1986); e M.J.Stevens, "Extruder Principals and Operation," Ellsevier Applied Science Publishers, New York, NY (1985) ambos aqui incorporados por referência.

25 A moldagem por injeção é também largamente utilizada para a fabricação de uma variedade de peças plásticas para diversas aplicações. Em geral, a moldagem por injeção é um processo no qual um polímero é fundido e injetado a alta pressão num molde, que é o inverso do formato
30 desejado, para formar peças do tamanho e formato desejado. O molde pode ser feito de metal, tal como aço e alumínio. A moldagem de polímeros por injeção foi descrita em Beaumont et al., "Successful Injection Molding: Process, Design and Simulation," Hanser Gardner
35 Publications, Cincinnati, Ohio (2002), que é aqui incorporado por referência em sua totalidade.

A moldagem é geralmente um processo no qual um polímero é

fundido e levado para um molde, que é o inverso do formato desejado, para formar peças de formato e tamanho desejado. A moldagem pode ser sem pressão ou assistida por pressão. A moldagem de polímeros é descrita em Hans-
5 Georg Elias, "An Introduction to Plastics", Wiley-VCH, Weinhei, Germany, p.161-165 (2003) aqui incorporado por referência.

A moldagem rotacional é um processo geralmente utilizado para produzir produtos plásticos ocos. Utilizando
10 operações adicionais pós-moldagem, pode-se produzir componentes complexos, de forma tão eficiente como outras técnicas de moldagem e extrusão. A moldagem rotacional difere de outros métodos de processamento no fato de os estágios de aquecimento, fusão, moldagem e resfriamento
15 ocorrerem, todos, após o polímero ser colocado no molde; sendo assim, nenhuma pressão externa é aplicada durante a formação. A moldagem rotacional de polímero foi descrita em Glenn Beall, "Rotational Molding: Design, Materials & Processing", Hanser Gardner Publications, Cincinnati,
20 Ohio (1998) aqui incorporado por referência.

A moldagem por sopro pode ser usada para fabricar recipientes ocos de plástico. O processo inclui colocar o polímero amolecido no centro de um molde, inflar o polímero contra as paredes do molde com um pino de sopro
25 e solidificar o produto através de resfriamento. Há três tipos de moldagem por sopro: moldagem por sopro via extrusão, moldagem por sopro via injeção, e moldagem por sopro com estiramento. A moldagem por sopro via injeção pode ser usada para processar polímeros que não podem ser
30 extrudados. A moldagem por sopro com estiramento pode ser usada para polímeros cristalinos e cristalizáveis difíceis de soprar, tal como o polipropileno, A moldagem por sopro de polímeros foi descrita em Norman C.Lee, "Understanding Blow Molding", Hanser Gardner
35 Publications, Cincinnati, Ohio (2000), aqui incorporada por referência em sua totalidade.

Os exemplos a seguir são apresentados para exemplificar

concretizações da invenção. Todos os valores numéricos são aproximados. Quando forem dadas faixas numéricas, deve ficar entendido que as concretizações fora das faixas estipuladas podem ainda ser enquadradas no escopo da invenção. Detalhes específicos descritos em cada exemplo, não devem ser interpretados como características necessárias da invenção.

EXEMPLOS

Métodos de Teste

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 para adicionar 1,2,4-triclorobenzeno suficiente estabilizado com 300 ppm de Ionol para cada amostra de polímero secado para dar uma concentração final de 30 mg/ml. Uma pequena haste de agitação em vidro é colocada em cada tubo e as amostras aquecidas até 160°C durante 2 horas num agitador orbital aquecido girando a 250 rpm. A solução polimérica concentrada é então diluída até 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 dados de peso molecular para cada amostra. Uma bomba Gilson 350 ajustada a uma taxa de escoamento de 2,0 ml/min é usada para bombear 1,2-diclorobenzeno purgado com hélio estabilizado com 300 ppm de Ionol como fase móvel através de três colunas Plgel de 10 micrômetros (µm) Mista B 300mm x 7,5 mm dispostas em série e aquecidas até 160°C. Um detector Polymer Labs ELS 1000 é utilizado com o Evaporador ajustado em 250°C, o Nebulizador é ajustado em 165°C e a taxa de fluxo de nitrogênio ajustada em 1,8 SLM a uma pressão de 60-80 psi (400-600 kPa)N₂. As amostras de polímero são aquecidas até 160°C e cada amostra injetada num laço de 250 µl utilizando o robô de manueio de líquido e uma agulha

aquecida. São utilizadas análises em série das amostras de polímero utilizando dois laços ligados e injeções de sobreposição. Os dados de amostra são coletados e analisados utilizando-se Software Symyx Epoch™. Os picos
5 são manualmente integrados e as informações sobre peso molecular reportadas sem correção 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)
10 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
15 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
20 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 são identificadas pelo módulo de análise de pico incluída no software
25 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
30 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.

35 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
5 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
10 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
15 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 em taxa de fluxo de aquecimento (W/g) com respeito à linha de
20 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)

25 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
30 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
35 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/de Armazenamento

- 5 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

- 10 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
15 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 relaxação de tensão.

- 20 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.

- 25 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 Rasgamento

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

- 35 A histerese a 100% e 300% é determinada a partir de carga cíclica até 100% e 300% de deformação 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 descarga utilizando a deformação na qual a carga retornou à linha de referência. A recuperação percentual é definida como:

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

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 referência durante o primeiro ciclo de descarga.

A relaxação de tensão é medida 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. Após equilibrar a 37°C durante 45 minutos na câmara ambiental, a amostra foi estirada até 50% de deformação a 333min^{-1} . A tensão foi registrada como função de tempo durante 12 horas. A relaxação de tensão percentual após 12 horas foi calculado utilizando a fórmula:

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

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 conduzidos nas amostras que possuem uma densidade de 0,88 g/cc ou menos utilizando um instrumento INSTRONTM. A geometria consiste de uma seção de aferição de 76mm x 13mm x 0,4mm com um corte por entalhe de 2 mm na amostra na metade de seu comprimento. A amostra é distendida a 508mm min^{-1} a 21°C até que se quebre. A energia de ruptura

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

TMA

- 5 A Análise Termomecânica (Temperatura de Penetração) é conduzida em discos moldados por compressão com 30mm de diâmetro x 3,3mm de espessura, formados a 180°C e sob pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados rapidamente ao ar. O instrumento utilizado é o
- 10 TMA 7 da Perkin Elmer. No teste, uma sonda com ponta com 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
- 15 experimento termina quando a sonda tiver penetrado 1mm na amostra.

DMA

- A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) é medida em discos moldados por compressão formados numa prensa quente a
- 20 180°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 fixadores em cantiléver duplo para teste de torsão.
- 25 Uma placa de 1,5mm é prensada e cortada numa barra de dimensões 32x12mm. A amostra é fixada em ambas as
- extremidades entre fixadores separados em 10mm (separação de pega ΔL) e submetida a sucessivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). Em cada
- 30 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.
- 35 Uma força estática inicial de 10g é mantida (modo de auto-tensão) para evitar afrouxamento na amostra quando a expansão térmica ocorrer. Como consequência, a separação

de pega ΔL aumenta com a temperatura, especialmente acima do ponto de fusão ou de amolecimento da amostra de polímero. O teste para na temperatura máxima ou quando o espaço entre os fixadores atinge 65 mm.

5 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.

10 ATREF

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

Análise ^{13}C NMR

As amostras são preparadas adicionando-se aproximadamente 30 3g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodiclorobenzeno a uma amostra de 0,4 g num tubo NMR 10mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo-se o tubo e seu conteúdo até 150°C. Os dados são coletados utilizando um espectrômetro JEOL ECLIPSETM 35 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity PLUSTM 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância ^{13}C de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos utilizando 4000

transientes por arquivo de dados com um retardo de repetição de pulso de 6 segundos. Para obter sinal-ruído mínimo para análise quantitativa, arquivos de dados múltiplos são adicionados. A largura espectral é de 5 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de pontos de dados de 32K. As amostras são analisadas a 130°C numa sonda de banda larga de 10mm. A incorporação de comonômero é determinada utilizando um método tríade Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev.Macromol.Chem.Phys., C29, 10 201-317 (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 1,2,4-15 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 20 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 é imersa numa camisa de óleo termicamente controlada, 25 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 para 0,167°C por 30 minuto.

Porções de eluente de aproximadamente 2000 ml da coluna TREF preparatória são coletadas num coletor de fração aquecida de 16 estações. O polímero é concentrado em cada fração utilizando um evaporador rotativo até que 35 permaneça cerca de 50 a 100 ml da solução de polímero. As soluções concentradas são deixadas repousar da noite para o dia antes da adição de metanol excedente, filtração e

enxágüe (aprox.300-500 ml de metanol incluindo o enxágüe final). A etapa de filtração é realizada numa estação de filtração de 3 posições assistida por vácuo utilizando papel de filtro revestido com 5,0 μm de politetrafluoroetileno (da Osmonics Inc., Cat.# Z50WP04750). As frações filtradas são secadas da noite para o dia num forno a vácuo a 60°C e pesadas numa balança analítica antes de teste adicional.

Resistência de Fundido

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

Catalisadores

O termo "da noite para o dia", se utilizado, refere-se a um tempo de aproximadamente 16-18 horas, o termo
30 "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
35 presente invenção não esteja de acordo com sua representação estrutural, a representação estrutural terá prioridade. A síntese de todos os complexos metálicos e a

preparação de todos os experimentos de triagem/identificação foram conduzidas numa atmosfera de nitrogênio seco utilizando técnicas de caixa seca. Todos os solventes utilizados foram de grau HPLC e secados
5 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.

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

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

b). Preparação de dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)zircônio
20

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

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

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

2-metilciclohexilamina (8,44 ml, 64,0 mmol) é dissolvida em metanol (90 ml) e di-t-butilsalicilaldeído (10,00g, 42,67 mmol) é adicionado. A mistura de reação é agitada
35 durante três horas e então resfriada até $-25^{\circ}C$ durante 12 horas. O precipitado sólido amarelo resultante é coletado por filtração e lavado com metanol frio (2 x 15

ml) e então secado sob pressão reduzida. O rendimento é de 11,17 g de um sólido amarelo. ^1H NMR é compatível com o produto desejado como uma mistura de isômeros.

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

Uma solução de bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63g, 23,2 mmol) em 200 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de Zr(CH₂Ph)₄ (5,28g, 11,6 mmol) em 600 ml de tolueno. A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 1 hora a 25°C. A solução é diluída com 680 ml de tolueno para dar uma solução com uma concentração de 0,00783M.

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

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

Agentes de Translado. Os agentes de translado empregados incluem dietilzinco (DEZ, SA1), di(i-butil)zinco (SA2), di(n-hexil)zinco (SA3), trietilalumínio (TEA, SA4), trioctilalumínio (SA5), trietilgálio (SA6), i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano)(SA7), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida)(SA8), di(piridina-2-metóxido)de n-octilalumínio (SA9), bis(n-octadecil)i-butilalumínio (SA10), i-butilalumínio bis(di(n-pentil)amida) (SA11), bis(2,6-di-t-butilfenóxido)de n-octilalumínio (SA12), n-octilalumínio di(etil(1-naftil)amida)(SA13), bis(t-butildimetilsilóxido)de etilalumínio (SA14), etilalumínio di(bis(trimetilsilil)amida)(SA15), etilalumínio

bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA16), n-octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azaciclohetanoamida) (SA17), bis(dimetil(t-butil)silóxido de n-octilalumínio (SA18), (2,6-difenilfenóxido) de etilzinco (SA19) e (t-butóxido) de etilzinco (SA20).

Exemplos 1-4, Comparativo A-C

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 copolimerização de etileno são conduzidas a 130°C e 200 psi (1,4 MPa) com etileno sob demanda utilizando 1,2 equivalentes de cocatalisador 1 com base no catalisador total utilizado (1,1 equivalentes quando MMAO está presente). Uma série de polimerizações são conduzidas num reator de pressão paralelo (PPR) contendo 48 células individuais de reator numa série de 6x8 que são equipados com um tubo de vidro prepesado. O volume de trabalho em cada célula de reator é de 6000 µl. Cada célula tem pressão e temperatura controladas com agitação provida por palhetas de agitação individuais. O gás de monômero e gás de resfriamento rápido são injetados diretamente na unidade PPR e controlados por válvulas automáticas. Os reagentes líquidos são roboticamente adicionados em cada célula de reator através de seringas e o solvente do reservatório é alcano misto. A ordem de adição é solvente de alcanos mistos (4ml), etileno, comonômero de 1-octeno (1ml), cocatalisador 1 ou mistura de cocatalisador 1/MMAO, agente de translado e catalisador ou mistura de catalisador. Quando uma mistura de cocatalisador 1 e MMAO ou uma mistura de dois catalisadores é utilizada, os reagentes são 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 e o peso vazio dá o rendimento líquido do polímero. Os resultados estão contidos na Tabela 1. Na Tabela 1 e em outra parte do pedido, os compostos comparativos são indicados com um asterisco (*).

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

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 TCrystaf 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 TCrystaf 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 TCrystaf 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 TCrystaf 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. Esses dois valores são consistentes com uma resina de baixa densidade. A diferença entre DSC T_m e TCrystaf 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
5 alto a 82,4°C com uma área de pico de 83,7 por cento. Ambos valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é alta. A diferença entre o DSC T_m e T_{Crystaf} é de 47,4°C.

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

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

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

Tabela 2 - Detalhes de Processo para Preparação de polímeros Representativos

Ex.	C ₈ H ₁₆ kg/hr	Solv. kg/h	H ₂ Scm ¹	T °C	Cat Al ² ppm	Fluxo catAl 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/min² Dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil)metano)]háfnio³ Dibenziil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino)zircônio⁴ razão molar no reator⁵ taxa de produção de polímero⁶ conversão percentual de etileno no reator⁷ eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr

Tabela 3 - Propriedades de Polímeros Representativos

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

* Exemplos Comparativos, não exemplo da invenção.

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

por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} 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 (T_m) 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 (T_{crystaf} para fins de cálculo adicional é portanto ajustado em 30°C). O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} 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 (T_m) 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 T_m e T_{Crystaf} 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 (T_m) 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 T_m e T_{Crystaf} 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 (T_m) 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 T_m e T_{Crystaf} 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 (T_m) 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 T_m e T_{Crystaf} 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 (T_m) 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 T_m e T_{Crystaf} 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 (T_m) 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 T_m e T_{Crystaf} 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 TCrystaf 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 não mostra nenhum pico igual a ou acima de $30,0^{\circ}\text{C}$. Esses dois valores são compatíveis com uma resina de baixa densidade. O delta entre DSC T_m e TCrystaf 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 TCrystaf 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 um polímero de alta cristalinidade como de um polímero de baixa cristalinidade. O delta entre DSC T_m e TCrystaf 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 à blocagem de pelota, recuperação a alta temperatura, deformação permanente à compressão a alta temperatura e relação de módulo de armazenamento, $G'(25^{\circ}\text{C})/G'(100^{\circ}\text{C})$. Diversos polímeros disponíveis no comércio são incluídos nos

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

Tabela 4 - Propriedades Mecânicas a Alta Temperatura

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

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 TMA de 1mm de cerca de 107°C, mas uma deformação permanente à compressão muito precária (alta temperatura 70°C) de cerca de 100%, tendo também apresentado falha na recuperação (quebra de amostra) durante uma recuperação de deformação de 300% a alta temperatura (80°C). Assim, os polímeros exemplificados possuem uma combinação inédita de propriedades não disponíveis mesmo em alguns elastômeros termoplásticos de alto desempenho encontrados no comércio.

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

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

Tabela 5 - Propriedades Mecânicas à Temperatura Ambiente

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

¹ Testado a 51 cm/minuto² 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 à abrasão muito boa quando testados de acordo com ISO 4649, geralmente mostrando uma perda de volume inferior a cerca de 90 mm³, preferivelmente inferior a cerca de 80 mm³, e especialmente inferior a cerca de 50 mm³. Nesse teste, números mais altos indicam perda de volume maior e conseqüentemente, menor resistência à abrasão.

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

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

A Tabela 5 também mostra que a relaxação de tensão (a 50% de deformação) é também melhorada (menor) nos polímeros da invenção, se comparados, por exemplo, ao Exemplo

Comparativo G*. Menor relaxação de tensão significa que o polímero retém melhor sua força em aplicações tais como fraldas e outras peças de vestuário, quando se deseja retenção de propriedades elásticas por longos períodos de tempo a temperaturas corporais.

Teste Óptico

Tabela 6 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 em dedal de extração de frita de vidro e adaptada num extrator do tipo Kumagawa. O extrator com a amostra é purgado com nitrogênio, e um

frasco de fundo redondo de 500 ml é carregado com 350 ml de dietil éter. O frasco é então adaptado ao extrator. O éter é aquecido durante a agitação. O tempo é anotado quando o éter começa a condensar no dedal, e a extração é deixada prosseguir sob nitrogênio durante 24 horas. Neste momento, o aquecimento é interrompido e a solução deixada esfriar. Qualquer éter restante no extrator é devolvido para o frasco. O éter no frasco é evaporado sob vácuo à temperatura ambiente, e os sólidos resultantes são purgados a seco com nitrogênio. Qualquer resíduo é transferido para um frasco já pesado utilizando lavagens sucessivas com hexano. As lavagens combinadas de hexano são então evaporadas com outra purga de nitrogênio, e o resíduo secado sob vácuo da noite para o dia a 40°C. Qualquer éter remanescente no extrator é purgado a seco com nitrogênio.

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 para o frasco. O hexano é removido por evaporação sob vácuo à temperatura ambiente, e qualquer resíduo restante no frasco é transferido para um frasco já pesado em lavagens sucessivas com hexano. O hexano 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 Mol por cento ¹	Solúvel em hexano (g)	Solúvel em hexano (percentual)	C ₈ mol por cento ¹	Resíduo C ₈ mol por cento ¹
Comp. F*	1.097	0.063	5.69	12.2	0.245	22.35	13.6	6.5
Ex. 5	1.006	0.041	4.08	-	0.040	3.98	14.2	11.6
Ex. 7	1.092	0.017	1.59	13.3	0.012	1.10	11.7	9.9

¹ Determinado por ¹³C NMR

Exemplos Adicionais 19 A-J de Polímero, Polimerização em Solução Contínua, Catalisador A1/B2+DEZ

As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator bem misturado computadorizado. O solvente de

5 alcanos mistos purificado (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

10 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 fluxômetros de massa. O reator é operado cheio de líquido a uma pressão de aproximadamente

15 550 psig. Ao egressarem do reator, água e aditivo são injetados na solução de polímero. A água hidrolisa os catalisadores, e completa as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida em preparação para uma desvolatização em dois estágios. O solvente e os

20 monômeros não reagidos são removidos durante o processo de desvolatização. O fundido de polímero é bombeado para uma matriz para corte de pelota submerso.

Os detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 8. As propriedades selecionadas de polímero são

25 apresentadas na Tabela 9.

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

Ex.	C ₂ H ₄ lb/h	C ₈ H ₁₆ lb/h	Solv. lb/hr	H ₂ sccm ¹	T °C	Conc. cat A1 ² ppm	Fluxo Cat A1 lb/h	Conc. cat B2 ³ ppm	Fluxo cat B2 lb/h	Conc.DEZ % peso
19A	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	3.0
19B	53.95	28.96	325.3	577	120	600	0.25	200	0.55	3.0
19C	55.53	30.97	324.37	550	120	600	0.216	200	0.609	3.0
19D	54.83	30.58	326.33	60	120	600	0.22	200	0.63	3.0
19E	54.95	31.73	326.75	251	120	600	0.21	200	0.61	3.0
19F	50.43	34.80	330.33	124	120	600	0.20	200	0.60	3.0
19G	50.25	33.08	325.61	188	120	600	0.19	200	0.59	3.0
19H	50.15	34.87	318.17	58	120	600	0.21	200	0.66	3.0
19I	55.02	34.02	323.59	53	120	600	0.44	200	0.74	3.0
19J	7.46	9.04	50.6	47	120	150	0.22	76.7	0.36	0.5

Tabela 8 - Condições de Polimerização para os Polímeros 19a-j. (continuação)

Ex.	Fluxo DEZ lb/h	Conc. cocat1 ppm	Fluxo cocat1 lb/hr	Conc Cocat2 ppm	Fluxo Cocat2 lb/hr	[Zn] ⁴ em polímero ppm	Taxa de polímero ⁵ lb/hr	Conv ⁶ % peso polímero	Efic. ⁷
19A	0.70	4500	0.65	525	0.33	248	83.94	88.0	17.28
19B	0.24	4500	0.63	525	0.11	90	80.72	88.1	17.2
19C	0.69	4500	0.61	525	0.33	246	84.13	88.9	17.16
19D	1.39	4500	0.66	525	0.66	491	82.56	88.1	17.07
19E	1.04	4500	0.64	525	0.49	368	84.11	88.4	17.43
19F	0.74	4500	0.52	525	0.35	257	85.31	87.5	17.09
19G	0.54	4500	0.51	525	0.16	194	83.72	87.5	17.34
19H	0.70	4500	0.52	525	0.70	259	83.21	88.0	17.46
19I	1.72	4500	0.70	525	165	600	86.63	88.0	17.6
19J	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ padrão cm³/min² Dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil)metano)]háfnio³ Dimetil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino) zircônio dimetila⁴ 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 9 - Propriedades Físicas de Polímero

No. Ex. Polímero	Densidade (g/cc)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	Calor de fusão (J/g)	T _m ⁻ (°C)	T _c (°C)	T _{CRYSTAF} (°C)	T _m - T _{CRYSTAF} (°C)	Área de pico CRYSTAF (% em peso)
19G	0,8649	0,9	6,4	7,1	135000	64800	2,1	26	120	92	30	90	90
19H	0,8654	1,0	7,0	7,1	131600	66900	2,0	26	118	88	-	-	-

Tabela 9A - Índice 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
 5 índices de bloco para os diversos polímeros estão
 descritas no Pedido de Patente Americana No. Série
 11/376.835, 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
 10 Global Technologies Inc., cuja descrição foi aqui
 incorporada por referência em sua totalidade.

2. $Zn/C_2 \times 1000 = (\text{fluxo de alimentação Zn} \times \text{concentração Zn} / 1000000 / \text{Mw de Zn}) (\text{fluxo de alimentação de etileno total} \times (\text{taxa de conversão de etileno 1-fracionada}) / \text{Mw de Etileno}) \times 1000$. Queira observar que "Zn" em " $Zn/C_2 \times 1000$ "
 15 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.

20 Exemplos Comparativos L-P

O Exemplo Comparativo L era um f-PVC, ou seja, cloreto de
 polivinila flexível (obtido da Wofoo Plastics, Hong Kong,
 China). O Exemplo Comparativo M era um copolímero SBS,
 VECTORTM 7400 (obtido da Dexco Polymers, Houston, TX). O
 25 Exemplo Comparativo N era um TPV parcialmente reticulado,
 VYRAMTM TPV 9271-65 (obtido da Advanced Elastomer
 Systems, Akron, Ohio). O Exemplo Comparativo O era um
 copolímero SEBS, KRATON®G2705 (obtido da Kraton
 Polymers, Houston, TX). O Exemplo Comparativo P era um
 30 copolímero SBS, KRATON®G3202 (obtido da Kraton Polymers,
 Houston, TX).

Exemplos 20-26

O Exemplo 20 era 100 por cento do Exemplo 10f. O Exemplo 21 era similar ao Exemplo 20, exceto que 30 por cento do Exemplo 19f foi substituído por um polietileno de alta densidade (HDPE), DMDA-8007 (da The Dow Chemical Company, Midland, MI). O Exemplo 22 era similar ao Exemplo 20, exceto que 20 por cento do Exemplo 19f foi substituído com DMDA-8007. O Exemplo 23 era similar ao Exemplo 20, exceto que 10 por cento do Exemplo 19f foi substituído por DMDA-8007. O Exemplo 24 era similar ao Exemplo 20, exceto que 30 por cento do Exemplo 19f foi substituído por um homopolímero de polipropileno, H700-12 (The Dow Chemical Company, Midland, MI). O Exemplo 25 era similar ao Exemplo 20, exceto que 20 por cento do Exemplo 19f foi substituído por H700-12. O Exemplo 26 era similar ao Exemplo 20, exceto que 10 por cento do Exemplo 19f foi substituído por H700-12.

Exemplos Comparativos Q-X

O Exemplo Comparativo Q era similar ao Exemplo 21, exceto que o Exemplo 19f foi substituído por um elastômero poliolefínico ENGAGE® ENR 7380 (da DuPont Dow Elastomers, Wilmington, DE). O Exemplo Comparativo R era similar ao Exemplo 24, exceto que o Exemplo 19f foi substituído pelo ENGAGE® 7380. O Exemplo Comparativo S era similar ao Exemplo 20, exceto que o Exemplo 19 foi substituído por um elastômero poliolefínico, ENGAGE®8407 (da DuPont Dow Elastomers, Wilmington, DE) e a amostra tem 30 mil (0,762 mm) de espessura. O Exemplo Comparativo T era similar ao Exemplo 20, exceto que o Exemplo 19f foi substituído por um elastômero poliolefínico, ENGAGE®8967 (da DuPont Dow Elastomers, Wilmington, DE). O Exemplo Comparativo U era similar ao Exemplo 24, exceto que o Exemplo 19f foi substituído por um copolímero de propileno-etileno VERSIFY® DE3300 (da The Dow Chemical Company, Midland, MI). O Exemplo Comparativo V era similar ao Exemplo 24, exceto que o Exemplo 19f foi substituído por um copolímero de propileno-etileno,

VERSIFY® DE3400 (da The Dow Chemical Company, Midland, MI). O Exemplo Comparativo W era similar ao Exemplo 22, exceto que o Exemplo 19f foi substituído por VERSIFY® DE3300. O Exemplo Comparativo X era similar ao Exemplo 32 exceto que o Exemplo 19f foi substituído por VERSIFY®DE3400.

Exemplos 27-33

O Exemplo 27 era uma mistura de 56 por cento do Exemplo 19f, 16 por cento de H700-12, e 28 por cento de RENOIL®625 (um óleo da Renkert Oil Elversony, PA). O Exemplo 28 era similar ao Exemplo 27, exceto que a mistura era 33 por cento do Exemplo 19f, 17 por cento de H700-12, e 50 por cento de RENOIL®625. O Exemplo 29 era similar ao Exemplo 27, exceto que a mistura era 56 por cento do Exemplo 19f, 16 por cento de DMDA-8007, e 28 por cento de RENOIL®625. O Exemplo 30 era similar ao Exemplo 27, exceto que a mistura era 33 por cento do Exemplo 19f, 17 por cento de DMDA-8007, e 50 por cento de RENOIL®625. O Exemplo 31 era similar ao Exemplo 27, exceto que a mistura era 17 por cento do Exemplo 19f, 16 por cento de H700-12, 16 por cento de KRATON®G2705 e 50 por cento de RENOIL®625. O Exemplo 32 era similar ao Exemplo 20, exceto que 1 por cento de AMPACET® 10090 (um concentrado de Erucamida da Ampacet Corporation, Tarrytown, NY), foi adicionado como agente deslizando/antiblocagem. O Exemplo 33 era similar ao Exemplo 32, exceto que 5 por cento de AMPACET®10090 foi adicionado como agente deslizando/antiblocagem.

Medições de Propriedades Mecânicas e Físicas

As propriedades termomecânicas (TMA), dureza, propriedade de deformação permanente à compressão, módulo de flexão, resistência ao rasgo em asa de gaivota, ponto de amolecimento Vicat, propriedade de blocagem, resistência à abrasão e risco, alongamento final, módulo a 100 por cento, módulo a 300 por cento, resistência à tração final, e resistência ao escoamento dos Exemplos Comparativos L-X e Exemplos 20-33 foram medidas e os

resultados constam das Tabelas 10 e 11 abaixo.

A temperatura de penetração através da técnica de análise termomecânica foi conduzida em discos moldados por compressão com 30 mm de diâmetro x 3,3 mm de espessura, formados a 180°C e pressão de moldagem de 10 MPa por 5 minutos e então resfriados rapidamente ao ar. O instrumento utilizado foi um Perkin-Elmer TMA 7. No teste TMA, uma sonda com ponta tendo um raio de 1,5mm (P/N N519-0416) foi aplicado à superfície do disco de amostra com força de 1N. A temperatura foi elevada à razão de 5°C/minuto a partir de 25°C. A distância de penetração da sonda foi medida como uma função de temperatura. O experimento terminou assim que a sonda penetrou 0,1mm e 1mm respectivamente na amostra. As temperaturas de penetração a 0,1mm e 1mm de cada exemplo constam da Tabela 10 abaixo.

A Dureza Shore D de cada amostra foi medida de acordo com ASTM D 2240, aqui incorporado por referência.

As propriedades de deformação permanente à compressão de cada amostra a 23°C foram medidas de acordo com ASTM D 4703, aqui incorporado por referência.

O módulo de flexão de cada amostra foi medido de acordo com o método descrito em ASTM D 790 aqui incorporado por referência.

A resistência ao rasgo em asa de gaivota ("gull wing") foi medida de acordo com o método descrito em ASTM D 1004, aqui incorporado por referência.

O ponto de amolecimento Vicat de cada amostra foi medido de acordo com o método descrito em ASTM D1525 aqui incorporado por referência.

A blocagem de cada amostra foi medida empilhando-se seis placas moldadas por injeção de 4"x4"x0,125, deixando as placas em condições ambientais (73°F) por 24 horas, e então desempilhando as placas. A classificação de blocagem situa-se entre 1 e 5 com 5 sendo excelente (todas as placas foram facilmente desempilhadas) e 1 sendo inaceitável (quando as 6 placas aderiram uma à

outra de tal forma que nenhuma placa pôde ser separada manualmente).

- A resistência ao risco e abrasão de cada amostra foi medida marcando um X numa placa de 4x4x0,125" de um canto a outro com um estilete plástico redondo. A classificação da resistência à abrasão e risco situou-se entre 1 e 5 com 5 sendo considerado excelente (onde nenhuma evidência do X é visível) e 1 sendo inaceitável (quando o X fica amplamente visível e não pode ser apagado).
- 5
- 10 O módulo a 100 por cento, o módulo a 300 por cento, a resistência à tração final, o alongamento final, e a resistência de escoamento de cada amostra foram medidos de acordo com ASTM D412, aqui incorporado por referência.

Tabela 10

Amostra	0.1mm TMA (°C)	1.0mm TMA (°C)	Shore D	Deform. permanente à compressão 70°C	Deform. permanente à compressão 23°C	Módulo flexão (lbs/pol)	Resist. Rasgo (lbs/pol)	Ponto amolec. Vicat (°C)	Bloca- gem	Resist. Abrasão e risco
Ex.Comp. L	49	129	53	67	49	26654	391	69	5	4
Ex.Comp. M	25	78	10	91	17	1525	/	58	5	4
Ex.Comp. N	60	146	15	51	30	4613	149	65	4	4
Ex.Comp. O	71	137	/	40	21	2781	169	/	3	1
Ex.Comp. P	53	71	/	106	15	2043	149	/	1	1
Exemplo 20	67	99	17	57	21	4256	206	44	1	1
Exemplo 21	94	111	34	55	43	22071	441	66	1	1
Exemplo 22	98	113	33	56	31	14261	323	59	1	1
Exemplo 23	74	103	25	52	28	6943	254	50	1	1
Exemplo 24	99	111	36	66	37	24667	421	67	1	1
Exemplo 25	84	104	30	61	29	12325	331	55	1	1
Exemplo 26	81	104	24	61	23	/	257	47	1	1
Ex.Comp. Q	101	119	41	63	10	21358	426	59	1	1
Ex.Comp. R	101	146	41	97	27	20267	/	58	3	3
Ex.Comp. S	35	52	16	112	35	2116	186	/	1	1
Ex.Comp. T	48	95	22	83	37	6475	234	/	2	1
Ex.Comp. U	116	142	40	/	/	/	/	/	3	4
Ex.Comp. V	53	113	33	/	/	21348	/	/	1	3
Ex.Comp. W	68	95	33	76	44	11497	328	/	2	3
Ex.Comp. X	40	64	25	87	40	11384	281	/	1	1
Exemplo 27	76	105	18	48	28	/	252	/	2	1
Exemplo 28	49	95	13	57	27	/	177	/	2	2
Exemplo 29	63	106	18	42	30	/	215	47	2	1
Exemplo 30	54	99	10	/	/	/	/	48	2	2
Exemplo 31	48	99	12	55	41	/	/	57	3	2
Exemplo 32	69	99	20	54	21	/	/	44	5	4
Exemplo 33	74	99	19	52	19	/	/	44	5	5

Tabela 11.

Amostra	Módulo a 100 % (psi)	Módulo a 300% (psi)	Resist. tração final (psi)	Alongamento final (%)	Resist. Escoamento (psi)
Ex.Comp. L	1934	0	2522	224	607
Ex.Comp. M	198	140	549	505	45
Ex.Comp. N	336	175	604	459	122
Ex.Comp. O	213	118	1038	656	82
Ex.Comp. P	613	0	563	97	253
Exemplo 20	333	130	672	1039	162
Exemplo 21	795	258	1430	1007	652
Exemplo 22	589	198	1062	1026	443

Os Exemplos Comparativos L, M, N, O e P são resinas de produtos moldados flexíveis disponíveis no mercado e que não se baseiam em olefinas. Os Exemplos 20-26 são diversas concretizações da presente invenção (como resina base ou como mistura da resina base com PP e/ou HDPE), demonstrando o balanço melhorado de baixo módulo e alta temperatura de serviço superior. Os Exemplos Comparativos Q-X são resinas de produtos moldados flexíveis disponíveis no mercado baseadas em olefinas. Os exemplos 20-26 demonstram o balanço melhorado de baixo módulo e alta temperatura de serviço superior sobre os Exemplos Comparativos Q-X.

Misturas de SEBS/Interpolímero da Invenção

Misturas de copolímero de etileno/ α -olefina em bloco e copolímero estirênico em bloco hidrogenado (OBC/SEBS) foram preparados utilizando reômetro Haake Rheomix 300. A temperatura do recipiente da amostra foi ajustada em 190°C, com rotor na velocidade de 400 rpm. Após adição de todos os componentes, a mistura prosseguiu por cerca de cinco minutos ou até que um torque estável fosse estabelecido. As amostras para teste e avaliação adicional foram moldadas por compressão numa prensa automática Garver a 190°C sob uma força de 44,45 kN por 3 minutos. Os materiais fundidos foram posteriormente resfriados com a prensa equilibrada à temperatura ambiente utilizando uma banho de resfriamento eletrônico.

Exemplos Comparativos Y1-Y5

O Exemplo Comparativo Y1 era 100% KRATON®G1652, um copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno da Shell Chemical Company, Houston, TX. O Exemplo Comparativo Y1 era o mesmo do Exemplo Comparativo J*. O Exemplo Comparativo Y2 era uma mistura de 75% de KRATON®G1652 e 25% de AFFINITY®EG8100. O Exemplo Comparativo Y3 era uma mistura de 50% de KRATON®G1652 e 50% de AFFINITY®EG8100. O Exemplo Comparativo Y4 era uma mistura de 25% de KRATON®G1652 e 75% de AFFINITY®EG8100. O Exemplo Comparativo Y5 era 100% AFFINITY®EG8100. O Exemplo Comparativo Y5 era o mesmo do Exemplo Comparativo H*.

Exemplos 34-35

O Exemplo 34 era uma mistura de 75% KRATON®G1652 e 25% de Exemplo ou Polímero 19a. O Exemplo 35 era uma mistura de 50% de KRATON®G1652 e 50% do Exemplo 19a. O Exemplo 36 era uma mistura de 25% de KRATON®G1652 e 75% do Exemplo 19a. O Exemplo 37 era o mesmo do Exemplo 19a. O Exemplo 38 era uma mistura de 75% de KRATON®G1652 e 50% do Exemplo 19b. O Exemplo 39 era uma mistura de 50% KRATON®G1652 e 50% do Exemplo 19b. O Exemplo 40 era uma mistura de 25% de KRATON®G1652 e 75% do Exemplo 19b. O Exemplo 41 era o mesmo do Exemplo 19b. O Exemplo 42 era uma mistura de 75% KRATON®G1652 e 25% de Polímero 19i. O Polímero 19i era um interpolímero preparado de forma substancialmente similar à dos Exemplos 1-19 e Exemplo 19a-a9h. Um habilitado na técnica sabe a forma de manipular as condições de processo, tal como as relações de agente de translado, fluxo de hidrogênio, concentração de monômero, etc. para preparar um polímero alvo utilizando as condições de processo já detalhadas na presente invenção. O Exemplo 43 era uma mistura de 50% KRATON®G1652 e 50% de Polímero 19i. O Exemplo 44 era uma mistura de 25% de KRATON®G1652 e 75% de Polímero 19i. O Exemplo 45 era 100% o Polímero 19i.

Medição das Propriedades Mecânicas e Físicas

As propriedades termomecânicas (TMA), recuperação elástica a 300% deformação, alongamento na ruptura, resistência à tração, e resistência ao rasgo Elmendorf dos Exemplos Comparativos Y1-Y5 e Exemplos 34-35 foram
5 medidas através dos métodos descritos na presente invenção e conhecidos no estado da técnica, sendo os resultados apresentados na Tabela 12 abaixo.

Tabela 12
Composições e Propriedades de misturas SEBS dos Exemplos 34-45
e Exemplos Comparativos Y1-Y5.

	Teor de Compo- nente B (%)	Componente B ²	Tempera- tura TMA (°C) ¹	Recuperação elástica @ 300% defor- mação	Alonga- mento na ruptura %	Resistência à tração (MPa)	Resistência ao rasgo Elmendorf (g/mil)
Ex. Comp. Y1	0	AFFINITY@EG8100 ³	97	92	589.8	21.2	70.2
Ex. Comp. Y2	25	AFFINITY@EG8100	86	90	675.8	23.82	81.04
Ex. Comp. Y3	50	AFFINITY@EG8100	71	82	664.3	17.08	47.57
Ex. Comp. Y4	75	AFFINITY@EG8100	63.3	73	746.5	17.44	43.16
Ex. Comp. Y5	100	AFFINITY@EG8100	60.2	61.7	777.4	13.52	55.6
Exemplo 34	25	19a ⁴	100	92	742.4	28.46	50.71
Exemplo 35	50	19a	103	89	763.3	18.75	51.02
Exemplo 36	75	19a	106	83.7	827.9	17.77	56.89
Exemplo 37	100	19a	107.2	78.3	986.4	13.63	204.3
Exemplo 38	25	19b ⁵	99.5	92.7	693.6	24.45	41.27
Exemplo 39	50	19b	101	90	770.8	21.1	36.05
Exemplo 40	75	19b	104.9	86	813.1	18.18	34.7
Exemplo 41	100	19b	106	80	931.5	13.93	67.76
Exemplo 42	25	19i ⁶	100	93.3	672	22.13	47.11
Exemplo 43	50	19i	102.5	91	704.1	15.62	34.76
Exemplo 44	75	19i	103.7	88	1059	18.42	20.85
Exemplo 45	100	19i	108	80.2	1518	13.3	39.5

Notas:

- 1) A temperatura TMA foi medida a uma penetração de 1mm com uma taxa de aquecimento de 5°C/min sob força 1N.
- 2) O restante é Componente A que é KRATON®G1652, um SEBS da Shell Chemical Company
- 3) AFFINITY® EG8100 é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear tendo I₂ de 1g/10 min (ASTM, D-1238) e densidade de 0,870g/cc (ASTM D-792)
- 4) 19a é um copolímero de etileno/octeno da invenção tendo I₂ de 1g/10 min e densidade de 0,878g/cc (ASTM D-792)
- 5) 19b é um copolímero de etileno/octeno da invenção tendo I₂ de 1g/10 min e densidade de 0,875g/cc (ASTM D-792)
- 6) 19i é um copolímero de etileno/buteno da invenção tendo I₂ de 1g/10 min e densidade de 0,876g/cc (ASTM D-792)

As propriedades de recuperação elástica das misturas representativas (ou seja, Exemplos 34-45) e Exemplos Comparativos Y1-Y5 em várias quantidades de SEBS (ou seja, KRATON®G1652) na mistura são mostradas na Figura 8. As temperaturas TMA das amostras representativas e Exemplos Comparativos 1-5 em várias quantidades de SEBS na mistura são mostradas na Figura 9. Conforme se observa na Tabela 12 e nas Figuras 8-9, as misturas representativas (ou seja, os Exemplos 34-45) exibem propriedades melhoradas de resistência térmica e recuperação elástica sobre os Exemplos Comparativos Y1-Y5 correspondentes.

Misturas de HMS-HDPE/Interpolímero da Invenção ou HMS-PP/Interpolímero da Invenção

Exemplos Comparativos Z1-Z4

O Exemplo Comparativo Z1 era 100% de Polímero 19j. O Polímero 19J era um copolímero de etileno/octeno da invenção tendo um nível de Zn de 517 ppm, uma densidade de 0,877 g/cc e um índice de fusão (I_2) de 5. O Exemplo Comparativo Z2 era 100% de Polímero 19k. O Polímero 19k era um copolímero de etileno/octeno da invenção tendo um nível de Zn de 693 ppm, uma densidade de 0,877 g/cc e um índice de fusão (I_2) de 5. O Exemplo Comparativo Z3 era 100% Polímero 19l. O Polímero 19i era um copolímero de etileno/octeno da invenção tendo uma densidade de 0,877 g/cc e um índice de fusão (I_2) de 30. O Exemplo Comparativo Z4 era 100% Polímero 19m. O Polímero 19m era um copolímero de etileno/octeno da invenção tendo um nível de Zn de 255 ppm, uma densidade de 0,866 g/cc e um índice de fusão (I_2) de 5. Os Polímeros 19j, 19k, 19l e 10m foram preparados de forma substancialmente similar à dos Exemplos 1-19 e Exemplo 10a-19h. Um habilitado na técnica saberá como manipular as condições de processo, tais como relação de agente de translado, fluxo de hidrogênio, concentração de monômero, etc., para preparar um polímero alvo utilizando as condições de processo já detalhadas no presente pedido.

Exemplos 46-57

O Exemplo 46 era uma mistura de 90% Polímero 19m e 10% PROFAX® PF814, um HMS-PP da Basell Polyolefins, Elkton, MD. O Exemplo 47 era uma mistura de 85% de Polímero 19m e 15% de PROFAX®PF814. O Exemplo 48 era uma mistura de 95% de Polímero 19j e 5% de PROFAX®PF814. O Exemplo 50 era uma mistura de 90% de Polímero 19j e 10% de PROFAX®PF814. O Exemplo 51 era uma mistura de 85% de Polímero 19j e 15% de PROFAX® PF814. O Exemplo 52 era uma mistura de 85% de Polímero 19k e 15% de PROFAX®PF814. O Exemplo 53 era uma mistura de 90% de Polímero 19k e 10% de PROFAX®PF814. O Exemplo 54 era uma mistura de 95% de Polímero 19k e 5% de PROFAX®PF814. O Exemplo 55 era uma mistura de 95% de Polímero 19l e 5% de PROFAX®PF814. O Exemplo 56 era uma mistura de 90% de Polímero 19j e 10% de PROFAX®PF814. O Exemplo 57 era uma mistura de 85% de Polímero 19j e 15% de PROFAX® PF814.

Os Exemplos Comparativos Z1-Z4 e os Exemplos 46-57 foram misturados a seco (em caso de mistura) e então moldados por injeção utilizando uma máquina de moldagem por injeção Arburg 370C de 80 ton (da ARBURG gMBh + Co KG, Lossburg, Germany) numa placa de teste de 4" x 6" x 0,125". O molde tinha uma superfície lisa e polida e utilizou um canal de distribuição frio através de um canal de ataque ("fan gate"). As condições de moldagem foram mantidas constantes num tempo de ciclo total de 23 segundos (para testar a capacidade rápida solidificação das resinas).

Os Exemplos Comparativos Z1-Z4 e os Exemplos 46-57 foram moldados por injeção conforme acima descrito em placas ou peças, que foram posteriormente submetidas ao teste de "Parts Stick in Mold" (Adesão das peças no molde), ao teste "Parts Initially Stick Together" (Peças que se aderem no início), dureza Shore A, teste de "Part Quality" (Qualidade da Peça) e teste "Aged Part Tackiness" (aderância de peça envelhecida).

O teste "Parts Stick in Mold" incluiu observar se as

partes moldadas aderiam às superfícies do molde e se não eram ejetadas do molde. Uma classificação "Sim" é desfavorável e significa que as peças moldadas de fato aderiram ao molde, requerendo extração manual. Um "não" é favorável e significa que as peças moldadas não aderiram ao molde e que caíam no sistema transportador sem extração manual. No teste de "Parts Initially Stick Together", duas peças moldadas de cada amostra imediatamente após a moldagem por injeção eram colocadas uma sobre a outra, sendo aplicada pressão manual; e então as peças moldadas eram removidas uma da outra. A quantidade de força necessária para remover as peças aderidas uma à outra era medida. Uma classificação para cada par foi atribuída de 3 (ótima, sem aderência, nenhuma força necessária para remover as duas amostras) a 1 (insatisfatória, aderência excessiva, força manual substancial necessária para remover as duas amostras). As peças moldadas foram então separadas e deixadas na horizontal por 24 horas. Após 24 horas, a dureza Shore A de cada peça moldada foi medida de acordo com ASTM D2240, que é aqui incorporado por referência. A média de duas leituras de dureza Shore A para cada amostra foi registrada. Além disso, cada peça moldada foi classificada quanto à "Qualidade da Peça" e "Aderência de Peça Envelhecida". A "Qualidade da Peça" foi classificada de 5 (ótima, peça absolutamente perfeita sem lacunas, deformações, retrações) a 1 (insatisfatório, grande quantidade de lacunas, peças deformadas, e retração excessiva). A "Aderência de Peça Envelhecida" foi testada colocando-se duas peças moldadas uma sobre a outra, aplicando-se pressão manual e retirando as peças aderidas uma à outra. A quantidade de força necessária para remover as duas peças aderidas uma à outra foi medida. Uma classificação para cada par foi atribuída de 5 (ótima, sem aderência, nenhuma força necessária para remover as duas amostras) a 1 (insatisfatório, aderência excessiva, força manual substancial necessária para

remover as duas amostras). Os resultados do teste dos Exemplos Comparativos Z1-Z4 e Exemplos 46-57 são mostrados na Tabela 13 abaixo.

Tabela 13

Amostra	Componente de resina flexível pegajoso	Componente modificador de resina	A peça adere ao molde	As partes aderem uma à outra inicialmente ¹	Dureza Shore A	Qualidade da peça ²	Aderência de peça envelhecida ³
Ex. Comp. Z1	100% Polímero 19j	NENHUM	Sim	1	74	3	1
Ex. Comp. Z2	100% Polímero 19k	NENHUM	Sim	1	76	3	1
Ex. Comp. Z3	100% Polímero 19l	NENHUM	Sim	1	71	4	1
Ex. Comp. Z4	100% Polímero 19m	NENHUM	Sim	1	63	4	1
Exemplo 46	90% Polímero 19m	10% PROFAX® PF814	Não	3	76	5	5
Exemplo 47	85% Polímero 19m	15% PROFAX® PF814	Não	3	77	5	5
Exemplo 48	95% Polímero 19m	5% PROFAX® PF814	Não	2	66	4	4
Exemplo 49	95% Polímero 19j	5% PROFAX® PF814	Não	2	80	5	4
Exemplo 50	90% Polímero 19j	10% PROFAX® PF814	Não	3	81	5	5
Exemplo 51	85% Polímero 19j	15% PROFAX® PF814	Não	3	86	5	5
Exemplo 52	85% Polímero 19k	15% PROFAX® PF814	Não	3	84	5	5
Exemplo 53	90% Polímero 19k	10% PROFAX® PF814	Não	3	84	5	5
Exemplo 54	95% Polímero 19k	5% PROFAX® PF814	Não	2	80	5	4
Exemplo 55	95% Polímero 19k	5% PROFAX® PF814	Não	2	80	5	4
Exemplo 56	90% Polímero 19k	10% PROFAX® PF814	Não	3	83	5	5
Exemplo 57	85% Polímero 19k	15% PROFAX® PF814	Não	3	87	5	5

Note: (1) A escala do teste de "Partes que inicialmente aderem uma à outra" é 3=ótima; (2) a escala do teste de "Qualidade da Peça" é 5=ótima (sem aderência), 1(=insatisfatório (extrema aderência)); (3) a escala do teste de "Aderência de Peça Envelhecida" é 5=ótima (retração mínima, ausência de bolhas, empenamentos, peça plana), 1= insatisfatório (retração excessiva, bolhas, peça empenada).

Os dados de teste da Tabela 13 indicam que a aderência e dureza dos interpolímeros de etileno/ α -olefina da invenção (por exemplo, Polímeros 19j, 19k, 19l, e 19m), podem ser melhoradas misturando-se cada uma delas com
5 HMS-PP tal como PROFAX®PF814.

Algumas misturas poliméricas aqui descritas podem prover uma melhor combinação de moldabilidade, aparência atraente, sem aderência, e propriedades mecânicas do que qualquer um dos componentes das misturas poliméricas isoladamente. Por exemplo, os Exemplos 21-26, que são
10 misturas poliméricas do Polímero 19f e de pelo menos um outro polímero, demonstram um melhor balanço de módulo de flexão, resistência ao rasgo, e temperatura de penetração de 0,1mm por TMA do que o Polímero 19f isoladamente (ou
15 seja, Exemplo 20) ou Exemplos Comparativos M-P, que não são misturas poliméricas. De forma similar, as misturas poliméricas compreendendo o Polímero 19a, 19b ou 19i (ou
20 seja, Exemplos 34-36, 38-40 e 42-44) possuem um melhor balanço de temperatura de penetração de 1mm por TMA e recuperação elástica do que KRATON®G1652, AFFINITY®
EG8100 ou o Polímero 10a, 19b ou 19i correspondente isoladamente. De forma similar, as misturas poliméricas compreendendo os Polímeros 19j, 19k, 19l, ou 19m (ou
25 seja, Exemplos 46-57) possuem um melhor balanço de aderência (ou seja, menor aderência) e dureza (ou seja, maior dureza) do que os Polímeros 19j, 19k, 19l ou 19m correspondentes isoladamente.

Exemplos Adicionais.

As polimerizações em solução contínua são conduzidas num
30 reator bem misturado computadorizado. O solvente de alcanos mistos purificado (ISOPAR™E 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
35 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 fluxômetros de massa. O reator é operado cheio de líquido a uma pressão de aproximadamente 550 psig. Ao egressarem do reator, água e aditivo são
5 injetados na solução de polímero. A água hidrolisa os catalisadores, e completa as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida em preparação para uma desvolatização em dois estágios. O solvente e os monômeros não reagidos são removidos durante o processo
10 de desvolatização. O fundido de polímero é bombeado para uma matriz para corte de pelota submerso. Detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 14. Propriedades selecionadas de polímero constam da Tabela 15.

Tabela 14 - Condições de Polimerização de Exemplos de Polímero 58-63

Ex.	C ₈ H ₁₆ lb/h	Solv. lb/hr	H ₂ Sccm ¹	T °C	Conc. Cat Al ² ppm	Fluxo cat. Al lb/hr	Conc. Cat B ₂ ³ ppm	Fluxo B ₂ cat. lb/hr	Conc. D EZ % peso	Fluxo DEZ lb/hr	Conc. cocat 1 ppm	Fluxo Cocat lb/hr	[C ₂ H ₄]/ molar/ [DEZ] molar x 1000	Taxa de polí- mero ⁴ lb/hr	Conv % em peso ⁵	% peso Polí- mero	Efic. ⁶
58	83.5	846.5	520	120	600	1.16	100	0.79	12500	1.50	7994	0.83	0.75	182	90.7	16.9	235400
59	83.2	936.8	697	120	495	1.76	100	1.41	15000	1.95	4000	1.97	0.76	207	88.7	17.7	240600
60	111.5	1145.5	1656	120	600	1.78	100	1.16	27000	1.77	7994	1.28	1.36	238	90.7	16.6	200400
61	80.7	1087.2	1327	120	583	1.73	100	2.88	17700	2.51	7475	1.66	1.36	227	92.2	16.8	174900
62	110.0	1139.0	2333	120	600	1.54	100	1.36	30000	1.97	7787	1.29	1.81	236	90.7	16.5	204900
63	87.3	1087.7	3566	120	600	1.80	100	1.64	30000	1.88	7994	1.38	1.54	220	89.0	16.5	176800

¹ padrão cm³/min² Dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido] (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil)metano)]háfnio³ Dibenzil bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di (t-butil) fenil)imino) zircônio⁴ taxa de produção de polímero⁵ conversão percentual de etileno no reator⁶ eficiência, Lb polímero/lb Hf + Zr

Tabela 15 - Propriedades Físicas de Polímero para Exemplos de Polímero 58-63

No.Ex.	Densi- dade (g/cc)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ / I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/ Mn	Calor de fusão (J/g)	T _m ⁻ (°C)	T _c (°C)	T _{crystaf} (°C)	T _m - T _{crystaf} (°C)	Área de pico CRYSTAF (%)
58	0.866	0.5	4.2	7.6	144400	63330	2.3	27.89	119.2	93.9	74.9	44.3	5
59	0.877	0.5	3.9	7.2	144500	69400	2.1	48.41	120.3	98.5	75.3	45	9.1
60	0.866	5	36.7	7.3	86950	38700	2.4	24.97	118.7	99.6	30	88.7	100
61	0.887	5.1	34.9	6.8	125900	58430	2.2	28.22	119.3	95.1	51.4	67.9	53.9
62	0.866	14.5	105.1	7.2	67110	30670	2.2	22.59	117.7	97.7	30	87.7	100
63	0.877	14.96	104.6	6.99	62970	25540	2.5	58.58	120.9	102	30	90.9	100

O Exemplo Comparativo AA1 é um copolímero de etileno/octeno tendo uma densidade de 0,868 g/cm³ e um índice de fusão de 0,5g/10 min (190°C/2,16 kg). Está disponível no mercado com a marca ENGAGE-TM 8150 (The Dow Chemical Company). O Exemplo Comparativo AA2 é um copolímero de etileno/octeno tendo uma densidade de 0,864 g/cm³ e um índice de fusão de 13g/10 min (190°C/2,16 kg). Está disponível no mercado com a marca ENGAGETM8130 (The Dow Chemical Company).

10 Misturas dos Exemplos 58-63, e dos Exemplos Comparativos AA1 e AA2 com óleo foram preparados numa extrusora de dupla rosca ZSK de 30 mm. A resina pura foi alimentada utilizando-se um Alimentador "Loss-In-Weight" e o óleo foi alimentado com uma bomba espiral acionada a motor. Um

15 peletizador submerso piloto com uma matriz de furos foi utilizado para peletizar o composto.

A perda de óleo por exsudação foi analisada em placas moldadas por injeção de 6" x 4" x 0,12". Após a moldagem, as placas foram condicionadas por 48 horas à temperatura

20 de teste (23°C e -5°C) e monitoradas quanto à perda de óleo através de limpeza com tecido absorvente e repesadas a cada 48 horas até obter peso constante. A absorção máxima de óleo foi definida como o teor de óleo no qual nenhuma exsudação mínima de óleo tenha ocorrido.

25 As propriedades termomecânicas (TMA), dureza, propriedades de deformação permanente à compressão, resistência ao rasgo, resistência à tração, características de fluxo, módulo de flexão e DSC foram medidas para os Exemplos Comparativos AA1 e AA2 e

30 Exemplos 58-63 e para as misturas desses polímeros com óleo.

A temperatura de penetração através da técnica de análise termomecânica (TMA) foi medida conforme acima indicado. O experimento terminou quando a sonda penetrou 0,1mm e 1mm

35 respectivamente na amostra.

A dureza Shore A de cada amostra foi medida de acordo com ASTM D 2240, aqui incorporada por referência.

As propriedades de deformação permanente à compressão de cada amostra a 23°C e 70°C foram medidas de acordo com ASTM D 395, aqui incorporada por referência.

O módulo de flexão de cada amostra foi medido de acordo com ASTM D790, aqui incorporada por referência.

A resistência ao rasgo de cada amostra foi medida de acordo com ASTM D624, aqui incorporada por referência.

A resistência à tração de cada amostra foi medida de acordo com ASTM D638, aqui incorporada por referência.

As características de fluxo foram medidas através de Reologia Capilar a 190°C e 230°C.

As medições de DSC foram tiradas conforme indicado acima.

O óleo utilizado nas misturas foi o Paralux®6001R (Chevron Corp.) um óleo parafínico de viscosidade média (Viscosidade 12,5 cSt @ 100°C de acordo com ASTM D445) (gravidade específica 0,8747 @ 60°F de acordo com ASTM D1250). O teor de óleo é expressado como porcentagem em peso de óleo presente na mistura saturada de óleo.

A Figura 10 mostra a absorção máxima de óleo para os Exemplos 58-63 e Exemplos Comparativos AA1 e AA2 à temperatura ambiente, 5°C e 10°C. Conforme pode ser observado, os Exemplos 58-63 mostram retenção maior ou equivalente de óleo em cada temperatura em comparação com os Exemplos Comparativos AA1 e AA2 de densidade e índice de fusão similares. A Tabela 16 mostra retenção máxima de óleo à temperatura ambiente, 5°C e 10°C para os Exemplos 58-63 e Exemplos Comparativos AA1 e AA2. Sem se vincular a nenhuma teoria específica, acredita-se que os interpolímeros de etileno/ α -olefina mostram absorção de óleo superior devido à natureza de sua estrutura em bloco singular, onde blocos amorfos permitir maior intumescimento e incorporação de óleo.

Tabela 16

Amostra	Ret. óleo máx.à Temp.Ambiente	Ret. óleo máx a 5°C	Ret. Óleo máx. a 10°C
Ex.Comp.AA1	40	30	40
Ex.Comp.AA2	40	40	50
58	50	40	40
59	40	50	50
60	50	50	50
61	40	40	40
62	50	50	50
63	50	40	40

As Tabelas 17-22 abaixo mostram Deformação Permanente à Compressão, Shore A e TMA (nem todos os exemplos) a níveis variáveis de óleo para os Exemplos 58-63 e Exemplo 5 Comparativo AA1.

Tabela 17- Deformação permanente à Compressão (23°C, 70°C), TMA e Shore A para o Exemplo 58

Teor de óleo (% peso)	Deformação permanente à compressão (23°C)	Deformação permanente à compressão (70°C)	TMA (1mm, °C)	Shore A
10	21	62	40	55
20	17	66	46	48
30	17	62	42	39
40	13	62	40	31
50	15	73	35	19

Tabela 18 - Deformação permanente à Compressão (23°C, 70°C), TMA e Shore A para o Exemplo 59

Teor de óleo (% peso)	Deformação permanente à compressão (23°C)	Deformação permanente à compressão (70°C)	TMA (1mm, °C)	Shore A
10	17	42	93	70
20	13	42	82	64
30	18	44	65	57
40	13	42	54	47
50	16	37	48	36

Tabela 19 - Deformação permanente à Compressão (23°C, 70°C), e Shore A para o Exemplo 60

Teor de óleo (% peso)	Deformação permanente à compressão (23°C)	Deformação permanente à compressão (70°C)	Shore A
10	20	77	58
20	19	68	42
30	22	64	33
40	19	66	21
50	23	74	12

Tabela 20 - Deformação permanente à Compressão (23°C, 70°C), TMA e Shore A para o Exemplo 61

Teor de óleo (% peso)	Deformação permanente à compressão (23°C)	Deformação permanente à compressão (70°C)	TMA (1mm, °C)	Shore A
10	15	50	108	83
20	12	49	99	76
30	14	48	89	68
40	22	54	75	59
50	21	55	61	46

5 Tabela 21 - Deformação permanente à Compressão (23°C, 70°C) e Shore A para o Exemplo 62

Teor de óleo (% peso)	Deformação permanente à compressão (23°C)	Deformação permanente à compressão (70°C)	Shore A
10	23,78	76,1	55
20	25,26	73,75	46
30	20,57	80,54	36
40	27,72	73,74	31
50	35	81,7	15

Tabela 22 - Deformação permanente à Compressão (23°C, 70°C), TMA e Shore A para o Exemplo Comparativo AA1

Teor de óleo (% peso)	Deformação permanente à compressão (23°C)	Deformação permanente à compressão (70°C)	TMA (1mm, °C)	Shore A
10	25	110	55	66
20	23	103	51	59
30	22	375	47	52
40	20	413	43	43
50	17	413	39	33

10 A Figura 11 mostra Shore A plotada contra o teor de óleo (% em peso) para os Exemplos 58, 60 e 61 e para o Exemplo Comparativo AA1. A Figura 12 mostra TMA plotado contra Shore A para os Exemplos 58, 59 e 61, bem como Exemplo

Comparativo AA1. A Figura 13 mostra a deformação permanente à compressão a 23°C plotada contra Shore A para os Exemplos 58 e 61 e Exemplo Comparativo AA1. A Figura 14 mostra a deformação permanente à compressão a 70°C plotada contra Shore A para os Exemplos 58 e 62 e Exemplo Comparativo AA1. Sem se vincular a nenhuma teoria específica, acredita-se que os interpolímeros de etileno/ α -olefina mostram manutenção superior de baixos valores de deformação permanente à compressão com uma incorporação maior de óleo devido à sua estrutura em bloco singular.

A Tabela 23 abaixo mostra dados de Reologia Capilar (Viscosidade x Taxa de cisalhamento) em níveis variáveis de óleo para o Exemplo 58 e para o Exemplo 62 não saturado de óleo. A Figura 15 mostra a viscosidade plotada contra a taxa de cisalhamento para esses dados.

A Tabela 23 - Reologia Capilar

Exemplo	Taxa cisalhamento (1/s)	Viscosidade (Pa.s)
58	108.006	2329.39
	218.85	1305.85
	404.718	870.594
	868.255	445.896
	1562.56	266.918
	3224.07	137.885
	6126.93	74.4509
	8156.91	58.6925
	12443	40.4875
	19598	27.0146
58+10% óleo	106.243	1264.49
	214.548	751.4
	381.716	507.121
	647.722	345.052
	953.737	266.993
	1446.03	209.458
	2482.52	140.7
	4858.49	82.1994
	7773.67	55.6945

58+20% óleo	106.532	940.064
	215.479	552.613
	383.309	374.379
	646.643	254.971
	981.928	192.164
	1457.4	151.259
	2365.09	108.441
	4459.67	66.8205
	9157.98	35.8736
	14424	24.1736
58+30% óleo	106.199	684.253
	209.987	415.85
	371.798	285.782
	636.687	193.739
	1040.63	135.553
	1579.05	101.707
	2388.98	76.6834
	4166.59	51.5886
	8153.55	29.6579
	12842	20.2091
58+40% óleo	106.118	477.618
	208.64	292.68
	364.802	204.218
	631.361	138.309
	1054.74	94.3702
	1685.78	67.0135
	2582.47	48.7107
	4236.04	34.3091
	7563.5	21.7181
	11912.7	15.0706
58+50% óleo	107.706	232.454
	205.25	139.832
	326.368	112.263
	560.382	80.638
	955.917	55.5765
	1563.64	39.4436
	2420.39	28.7616
	4033.85	20.2851

A Tabela 24 mostra dados sobre resistência à tração e alongamento para o Ex.58 e Ex.Comp.AA1 a níveis variáveis de óleo. A Fig.16 mostra a resistência à tração em psi plotada contra o alongamento percentual para o Ex. 58 com 0% em peso, 20% em peso e 50% em peso de óleo e para o Ex. Comp.AA1 com 0% em peso, 30% em peso e 40% em peso.

Tabela 24 - Dados de Resistência à Tração

Ex. Comp. AA1		Ex. Comp. AA1+30% Óleo		Ex. Comp. AA1+40% Óleo		Ex. 58		Ex. 58 +20%		Ex. 58 + 50%	
Tensão (psi)	Deform. (%)	Tensão (psi)	Deform. (%)	Tensão (psi)	Deform. (%)	Tensão (psi)	Deform. (%)	Tensão (psi)	Deform. (%)	Tensão (psi)	Deform. (%)
6	1	6	5	4	7	13	1	5	2	0	2
17	1	11	5	11	8	24	1	36	6	7	6
29	2	17	6	16	9	54	3	44	7	10	8
45	3	41	10	22	11	98	8	52	9	13	9
62	4	102	25	70	26	110	9	60	11	43	51
80	5	149	51	105	50	120	11	117	52	54	100
98	6	189	100	142	101	166	25	135	100	63	150
118	8	218	151	165	152	202	49	149	150	70	201
136	10	242	201	187	202	238	100	162	201	77	252
196	16	263	250	205	251	267	151	174	251	84	301
229	22	282	299	222	301	294	200	187	301	91	351
247	26	299	350	236	350	324	250	199	350	98	401
269	31	316	401	250	401	357	301	213	401	105	450
318	52	332	450	263	450	398	352	228	451	112	501
360	76	349	501	276	500	446	401	245	501	121	550
393	101	366	551	291	551	458	452	264	551	130	600
425	127	386	600	306	600			286	601	141	651
452	150	408	650	325	651			311	651	151	700
479	175	432	700	342	701			340	700	163	750
505	200	461	751	355	751			371	750	176	800
508	202	497	801	375	800			401	800	188	851
533	225	540	852	406	851			430	850	202	901
560	251	626	900	443	901			459	900	215	951
585	276	710	922	487	951			471	921	227	1001
607	300			542	1000					240	1056
625	326			543	1001						
				557	1012						

As Tabelas 25 e 26 abaixo mostram a análise de DSC do Exemplo 58 e do Exemplo Comparativo AA1 em níveis variáveis de óleo. A Tabela 25 mostra que o Exemplo 58 mantém sua entalpia de fusão até 50% em peso de
 5 incorporação de óleo. Porém, a Tabela 26 mostra que o Exemplo Comparativo AA1 apenas mantém sua entalpia de fusão até 30% em peso de incorporação de óleo.

Tabela 25 - Análise DSC do Exemplo 58

Teor de óleo (% em peso)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	Hm (J/g)	HM, Ex. 58* (J/g)
0	-60	97	121	27	27
10	-63	101	119	23	25
20	-64	98	121	20	25
30	-66	98	119	18	26
40	-67	96	117	17	28
50	-68	95	116	14	27

* Entalpia de fusão atribuível ao componente do Exemplo
 10 58 na amostra

Tabela 26 - Análise DSC do Exemplo Comparativo AA1

Teor de óleo (% em peso)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	Hm (J/g)	HM, Ex. Comp. AA1** (J/g)
0	-54	42	57	32	32
10	-57	41	58	28	31
20	-59	39	56	23	29
30	-65	37	55	21	30
40	-67	33	52	15	24
50	-	-	-	-	-

** Entalpia de fusão atribuível ao componente do Exemplo Comparativo AA1 na amostra

15 Conforme demonstrado acima, as concretizações da invenção proveem diversas misturas poliméricas que possuem propriedades físicas e mecânicas singulares adequadas para a fabricação de artigos moldados para uma variedade de aplicações. As misturas possuem módulo relativamente
 20 baixo, enquanto ao mesmo tempo mantém uma resistência térmica relativamente alta. Tal balanço de propriedades torna as misturas adequadas para a fabricação de artigos moldados flexíveis. Além disso, algumas misturas exibem

pouca ou nenhuma aderência na superfície.

Embora a presente invenção tenha sido descrita com respeito a um número limitado de concretizações, as características específicas de uma concretização não
5 devem ser atribuídas a outras concretizações da invenção. Nenhuma concretização, por si só, é representativa de todos os aspectos da invenção. Em algumas concretizações, as composições ou métodos podem incluir diversos compostos ou etapas não mencionados na presente invenção.
10 Em outras concretizações, as composições ou métodos não incluem, ou são substancialmente isentos de quaisquer compostos ou etapas não enumeradas na presente invenção. Existem variações e modificações das concretizações descritas. Finalmente, qualquer número aqui descrito não
15 deve ser considerado como significando um número aproximado, independentemente se a palavra "cerca de" ou "aproximadamente" for utilizada ao descrever o número. As reivindicações em anexo pretendem abranger todas essas modificações e variações incluídas no escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Mistura polimérica, caracterizada pelo fato de compreender:

(i) pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, que:

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

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

(b) possui um M_w/M_n de 1,7 a 3,5, sendo definido por um calor de fusão, ΔH em J/g e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico 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

(c) é definido por uma recuperação elástica, Re , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e possui uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de Re e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente livre de uma fase reticulada:

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

(d) possui uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração possui um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, onde dito interpolímero de etileno

aleatório comparável possui o(s) mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou

5 (e) é definido por um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$ e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a relação de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de cerca de 1:1 a cerca de 10:1; ou

(f) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e
10 130°C quando fracionada utilizando TREF, sendo que a fração possui um índice de blocos de pelo menos 0,5 e de cerca de até 1 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n maior que cerca de 1,3, ou

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

(ii) pelo menos um óleo.

2. Mistura, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -
20 olefina possuir um M_w/M_n de 1,7 a 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

$$T_m \geq 858,91 - 1825,3(d - 1,1128)^2.$$

25 3. Mistura, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno ter um M_w/M_n de 1,7 a 3,5 e ser definido por um calor de fusão, ΔH em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura
30 entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, onde os valores numéricos de ΔT e ΔH possuem as seguintes relações:

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

35 $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ 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

por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C.

4. Mistura, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser definido por uma recuperação elástica, Re, a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e possuir 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 livre de uma fase reticulada:
Re > 1481 - 1629(d).

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

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

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

$$\text{Re} > 1501 - 1629(d)$$

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

$$\text{Re} > 1511 - 1629(d)$$

8. Mistura, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado utilizando TREF, caracterizada pelo fato de a fração ter 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, sendo que 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 da do interpolímero de etileno/ α -olefina.

9. Mistura, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser definido por um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$ e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a relação de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de cerca de 1:1 a cerca de 10:1.
10. Mistura, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizada pelo fato de a α -olefina presente no interpolímero de etileno/ α -olefina ser estireno, propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, 1,5-hexadieno ou uma combinação dos mesmos.
11. Mistura, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina estar presente na faixa de 50 por cento a 95 por cento em peso da composição total.
12. Mistura, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizada pelo fato de o óleo ser um óleo aromático, óleo naftênico, óleo parafínico ou uma combinação dos mesmos.
13. Mistura, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizada pelo fato de compreender óleo numa quantidade de cerca de até e inclusive 50% em peso.
14. Mistura, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizada pelo fato de compreender óleo numa quantidade na faixa de 5% em peso a 50% em peso, preferivelmente numa quantidade na faixa de 10 por cento a 40 por cento, e mais preferivelmente numa quantidade na faixa de 20% em peso a 30% em peso.
15. Mistura, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizada pelo fato de compreender óleo numa quantidade na faixa de 10% em peso

a 20% em peso, preferivelmente numa quantidade na faixa de 10% em peso a 20% em peso, e mais preferivelmente numa quantidade na faixa de 10% em peso a 50% em peso.

16. Mistura, de acordo com qualquer uma das
5 reivindicações de 1 a 15, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um aditivo.

17. Mistura, de acordo com a reivindicação 16,
caracterizada pelo fato de o aditivo ser um agente
lubrificante, agente anti-blocagem, plastificante,
10 antioxidante, estabilizante UV, corante ou pigmento, carga, lubrificante, agente antiembaçante, auxiliar de escoamento, agente acoplador, agente reticulante, agente antinucleante, surfactante, solvente, retardante de chama, agente antiestático ou uma combinação dos mesmos.

18. Mistura, de acordo com qualquer uma das
15 reivindicações de 1 a 17, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina tem pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado utilizando TREF, caracterizada pelo fato de a fração ter um índice
20 de blocos de pelo menos 0,5 e de cerca de até 1 e uma distribuição de peso molecular, Mw/Mn, maior que cerca de 1,3.

19. Mistura, de acordo com qualquer uma das
reivindicações de 1 a 18, caracterizada pelo fato de o
25 interpolímero de etileno/ α -olefina ter um índice médio de blocos maior que zero e de cerca de até 1,0 e uma distribuição de peso molecular, Mw/Mn, maior que cerca de 1,3.

20. Artigo moldado flexível, caracterizado pelo fato de
30 compreender a mistura polimérica, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1-19.

21. Artigo, de acordo com a reivindicação 20,
caracterizado pelo fato de ser selecionado do grupo
consistindo de brinquedos, cabos, alavancas de toque
35 suave, tiras de pára-choques, assoalhos, tapetes automotivos, rodas, rodízios, pés para móveis e utensílios, etiquetas, selos, gaxetas, tais como gaxetas

estáticas e dinâmicas, portas automotivas, faixas de pára-choques, componentes de grelha, painéis basculantes, mangueiras, revestimentos, suprimentos para escritórios, vedações, forros, diafragmas, tubos, tampas, batentes, 5 pontas de êmbolo, sistemas de liberação, utensílios para cozinha, calçados, câmaras amortecedoras para calçados, solados para calçados e suas combinações.

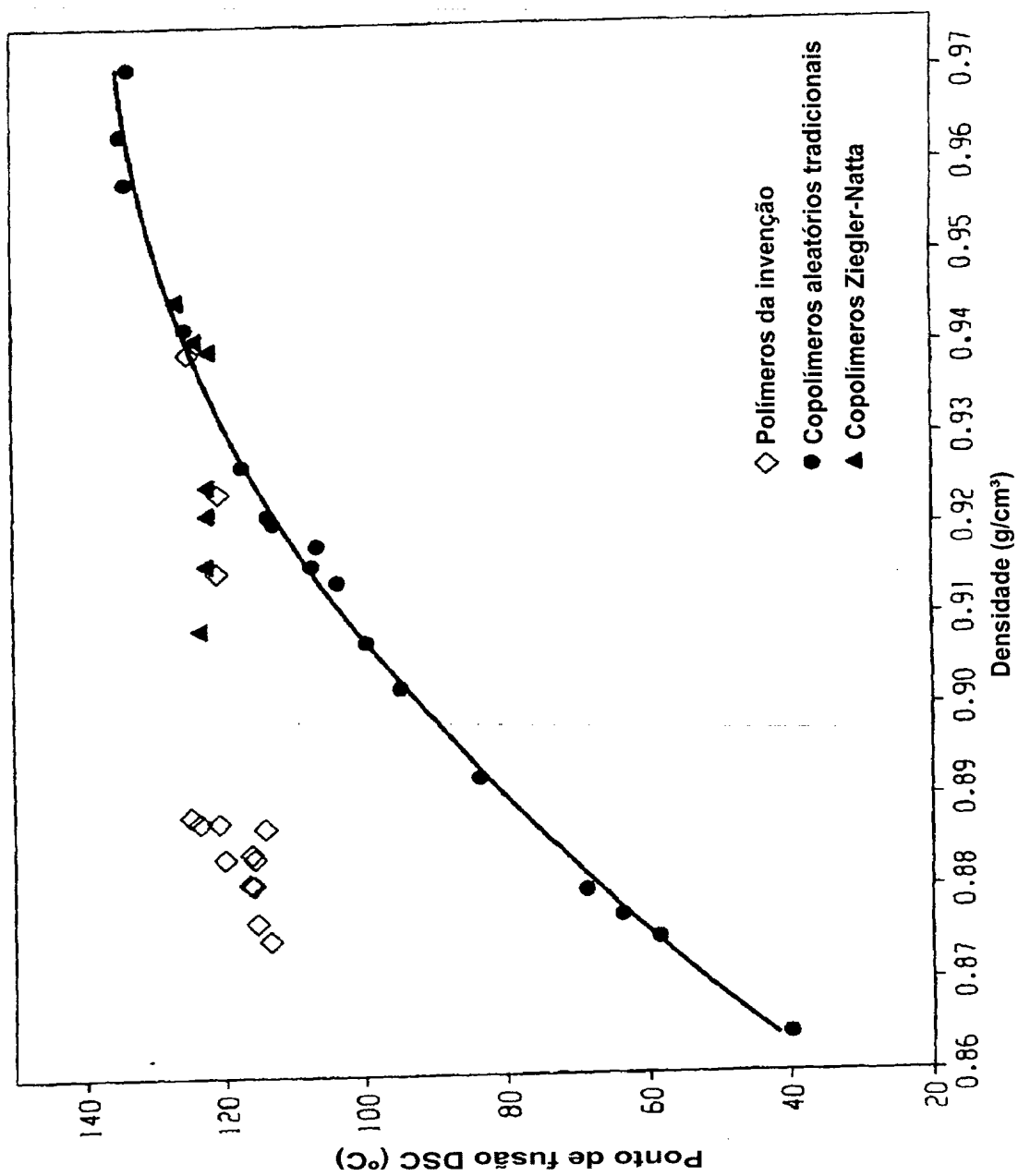


FIG.1

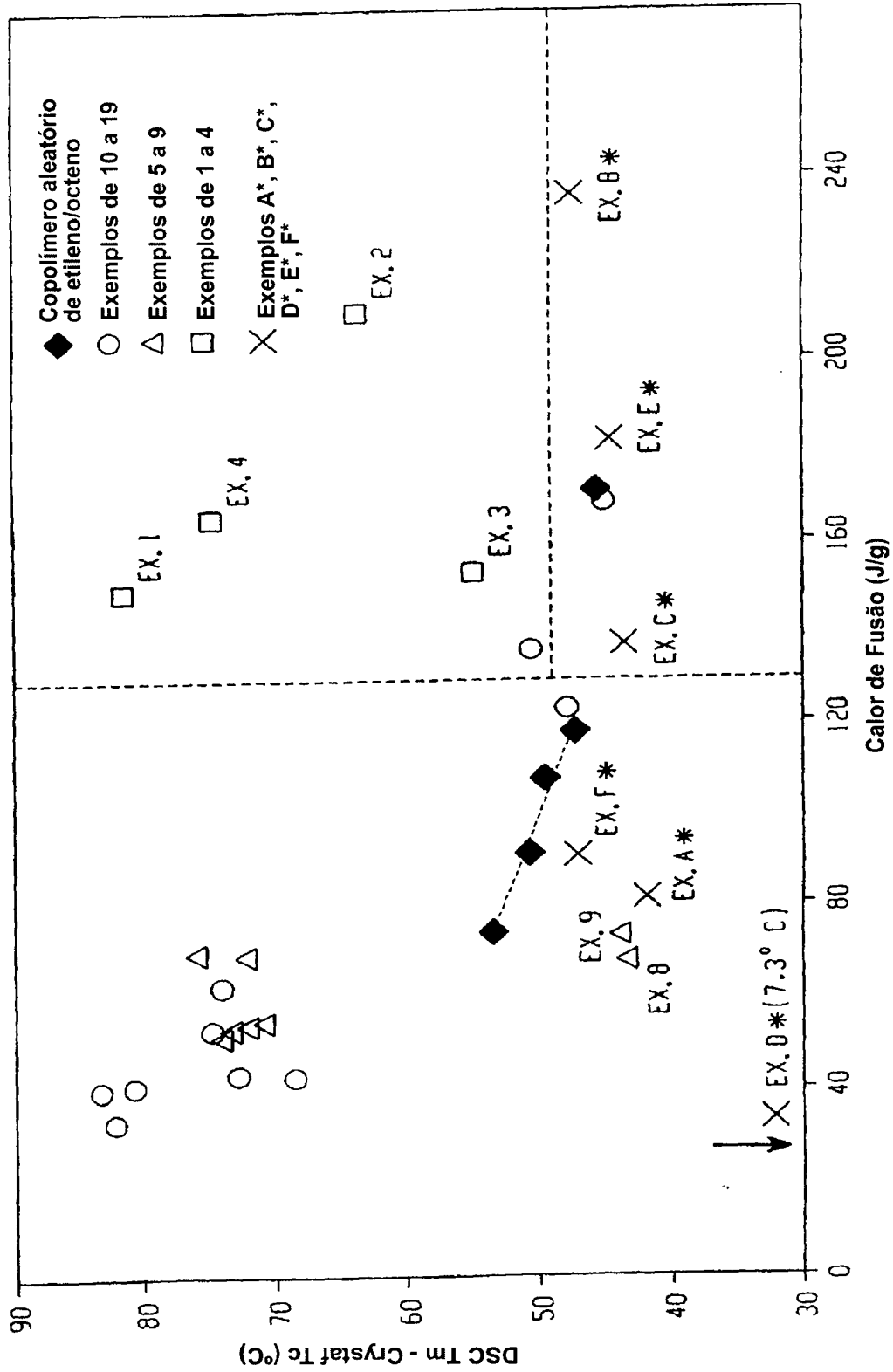


FIG.2

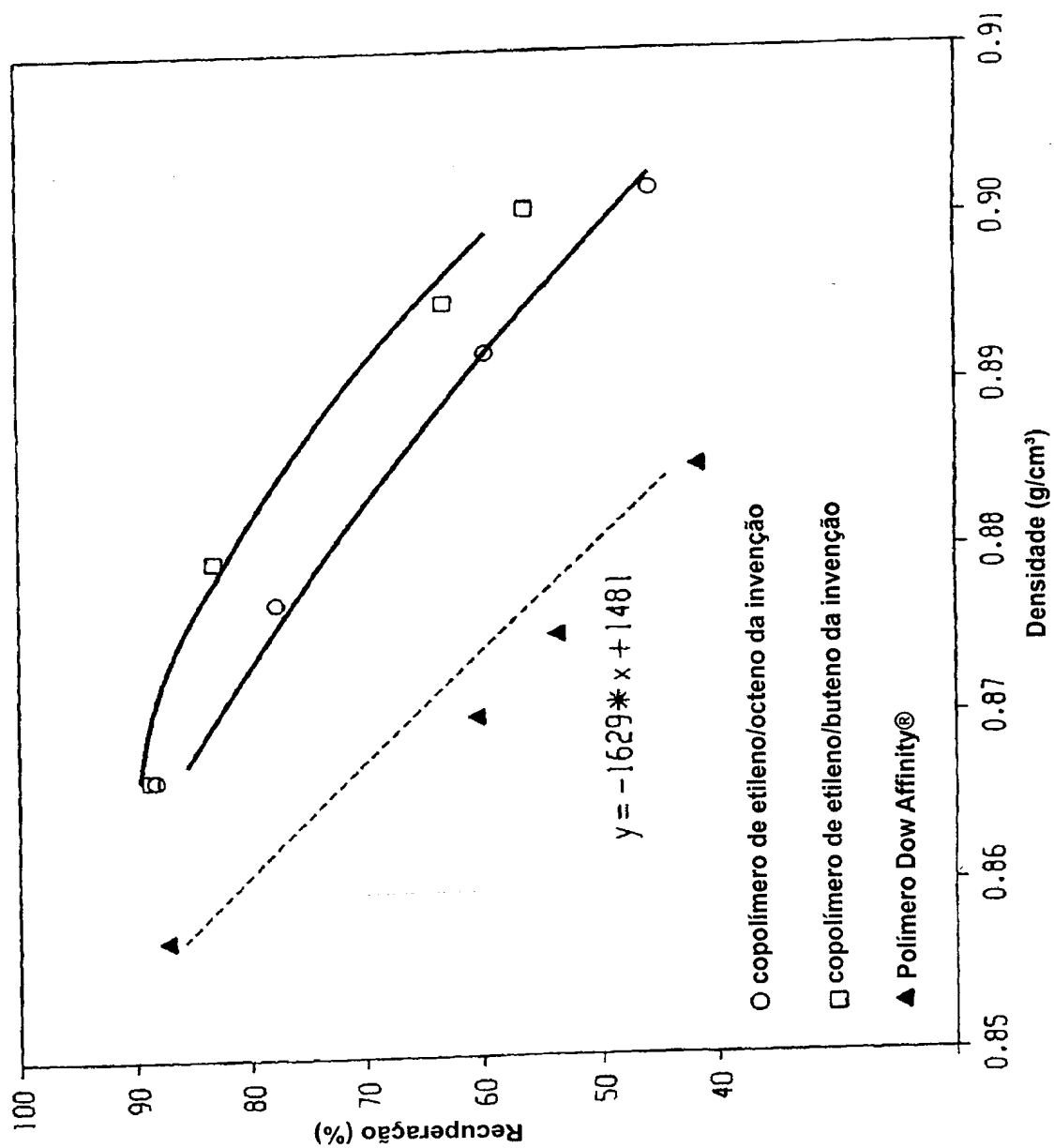


FIG.3

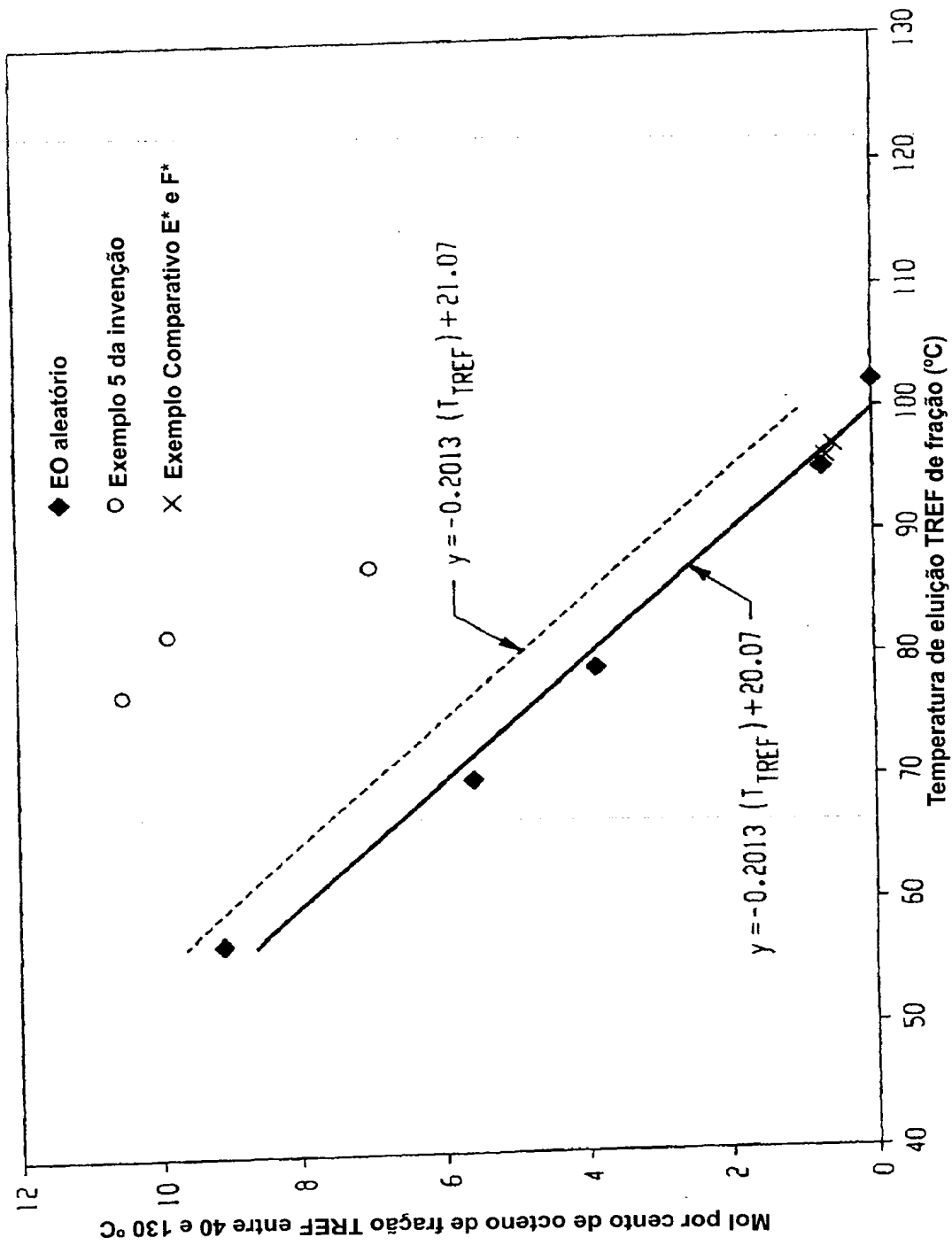


FIG.4

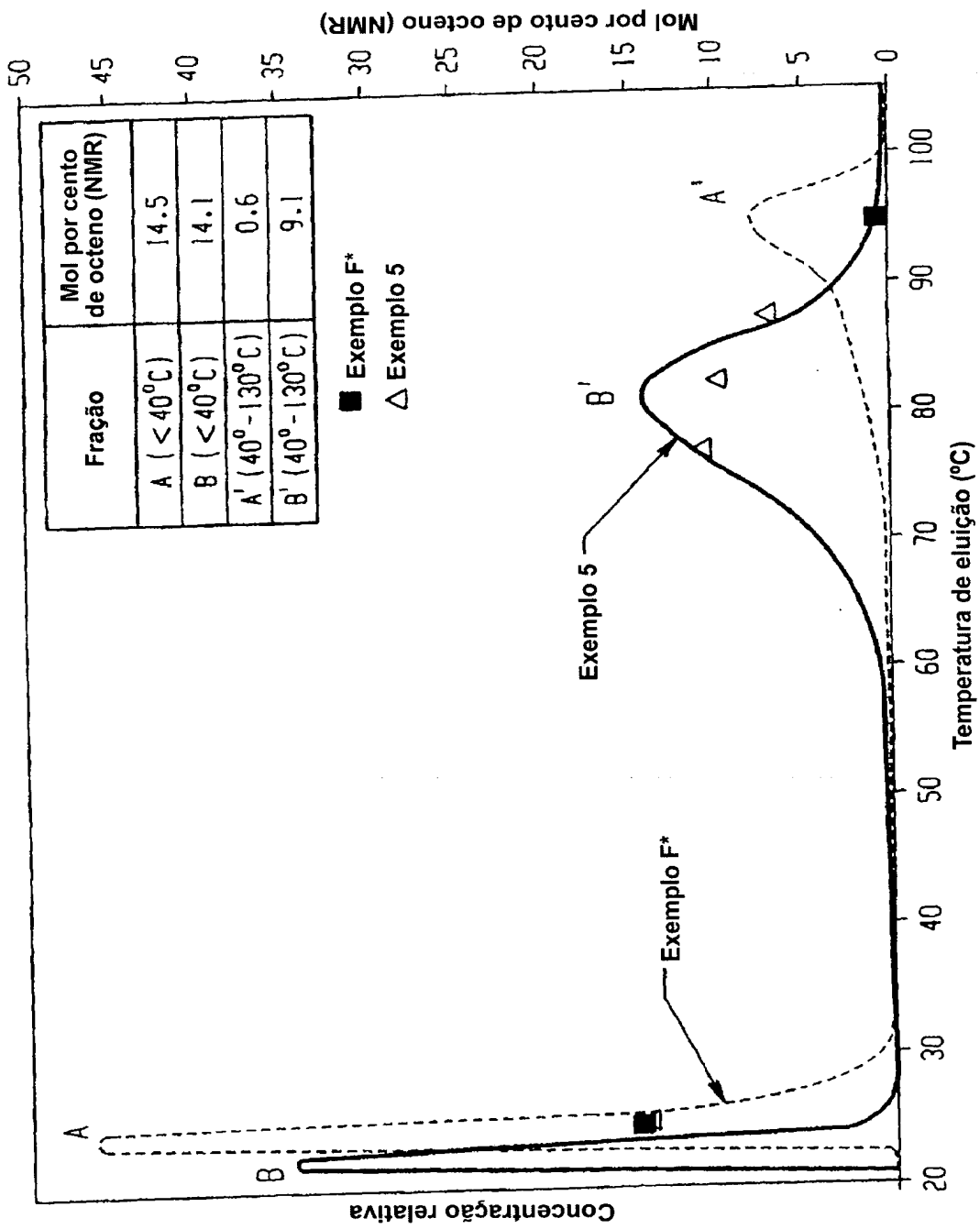


FIG.5

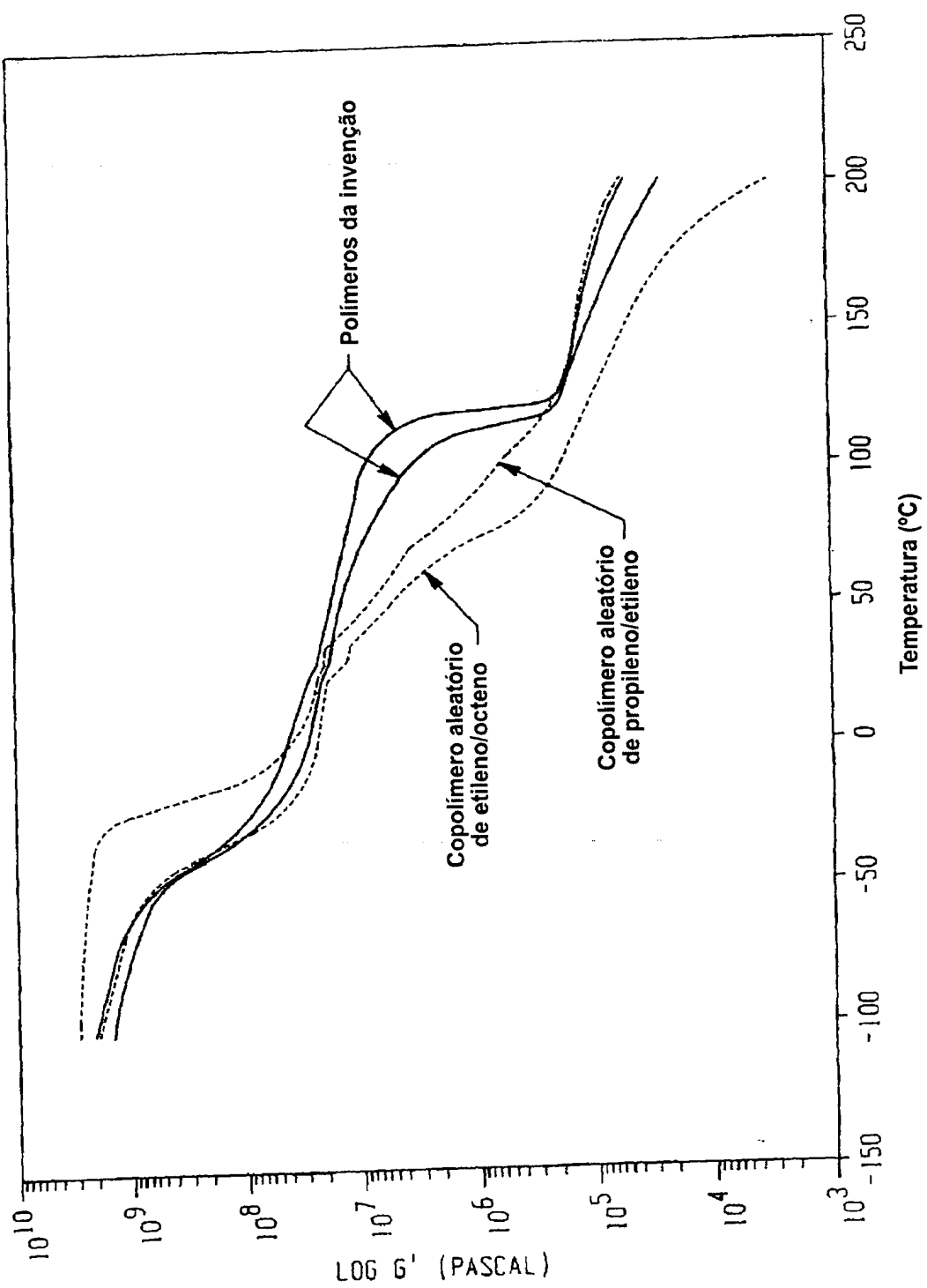


FIG.6

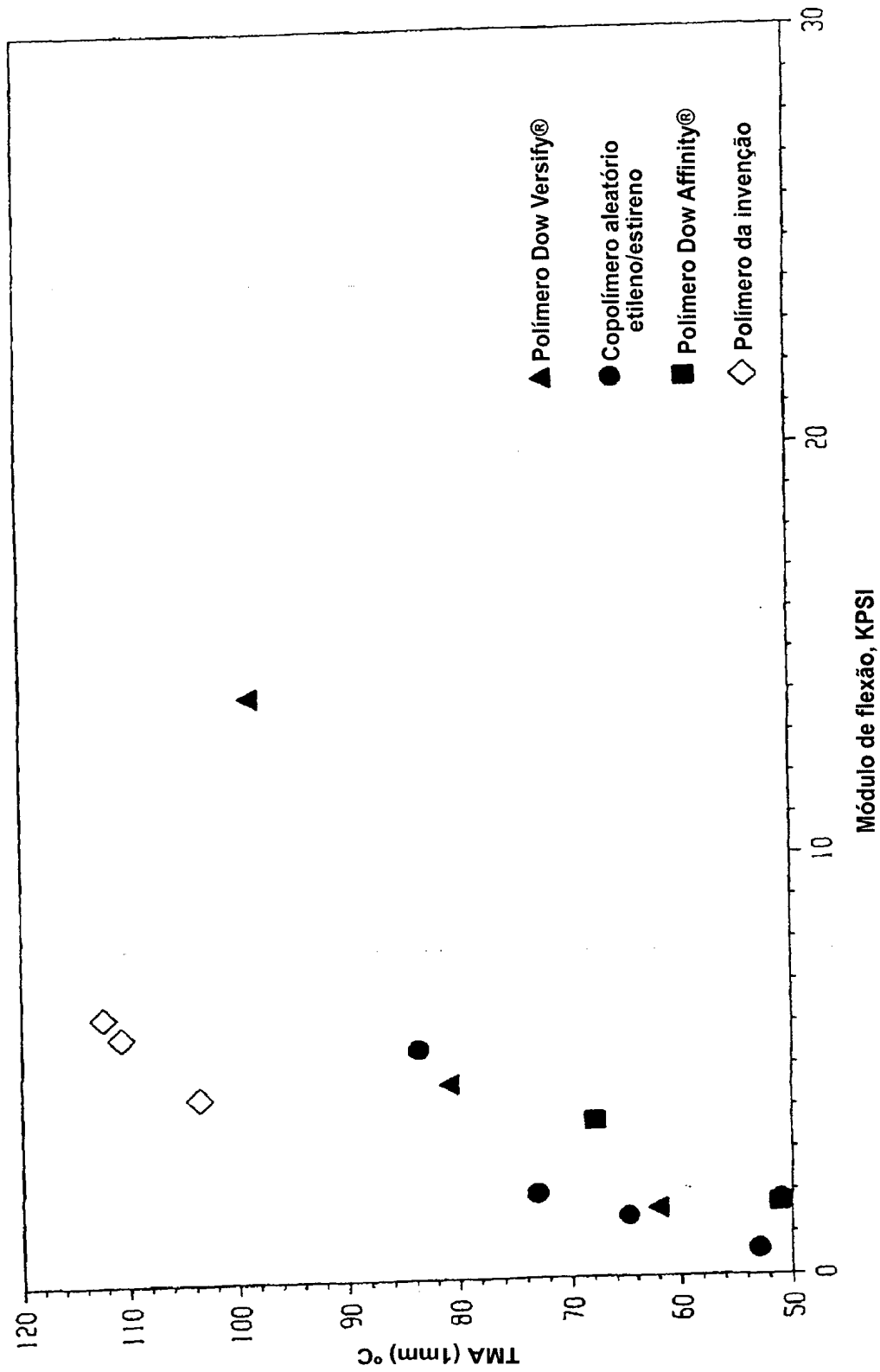


FIG.7

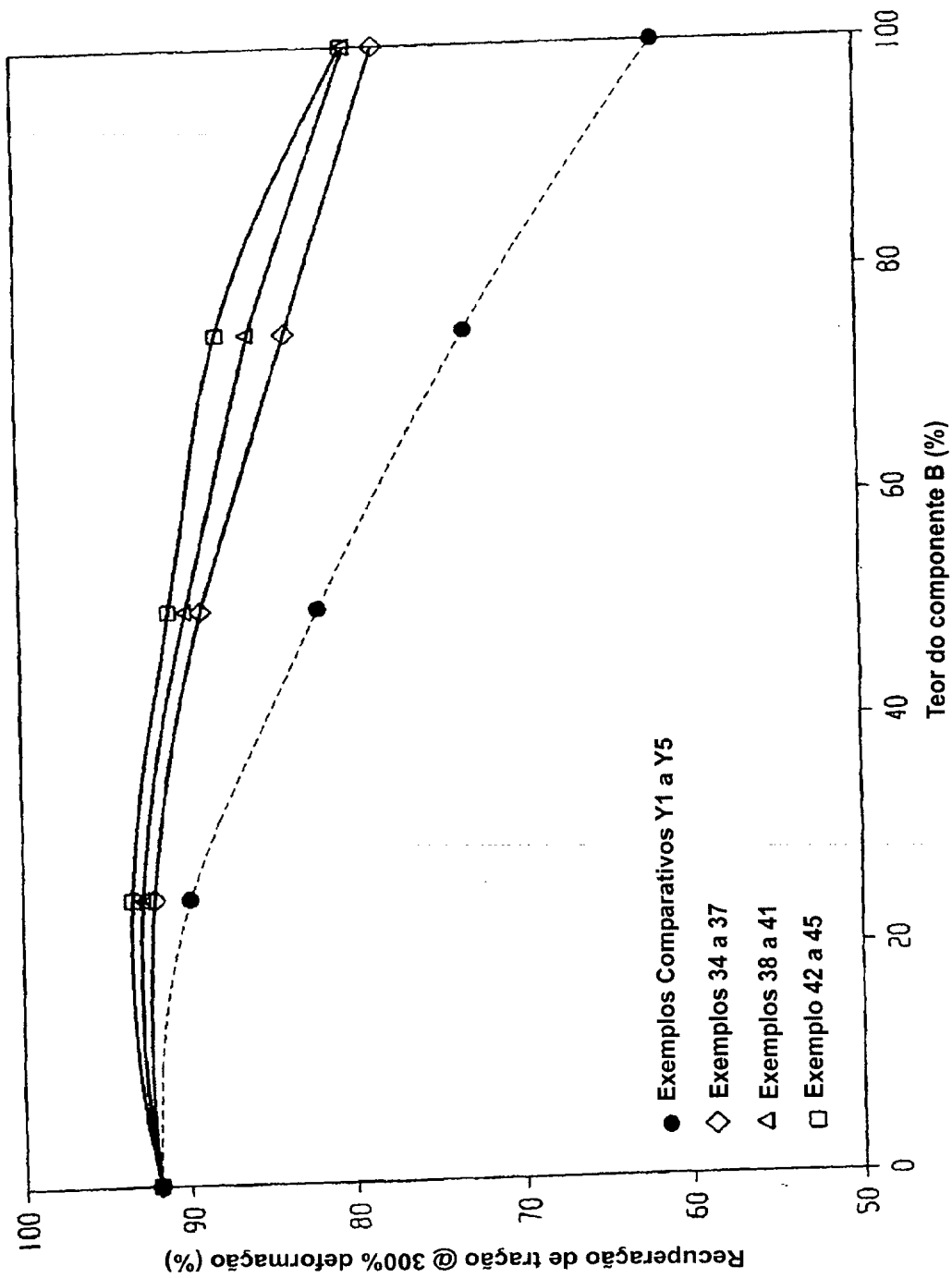


FIG.8

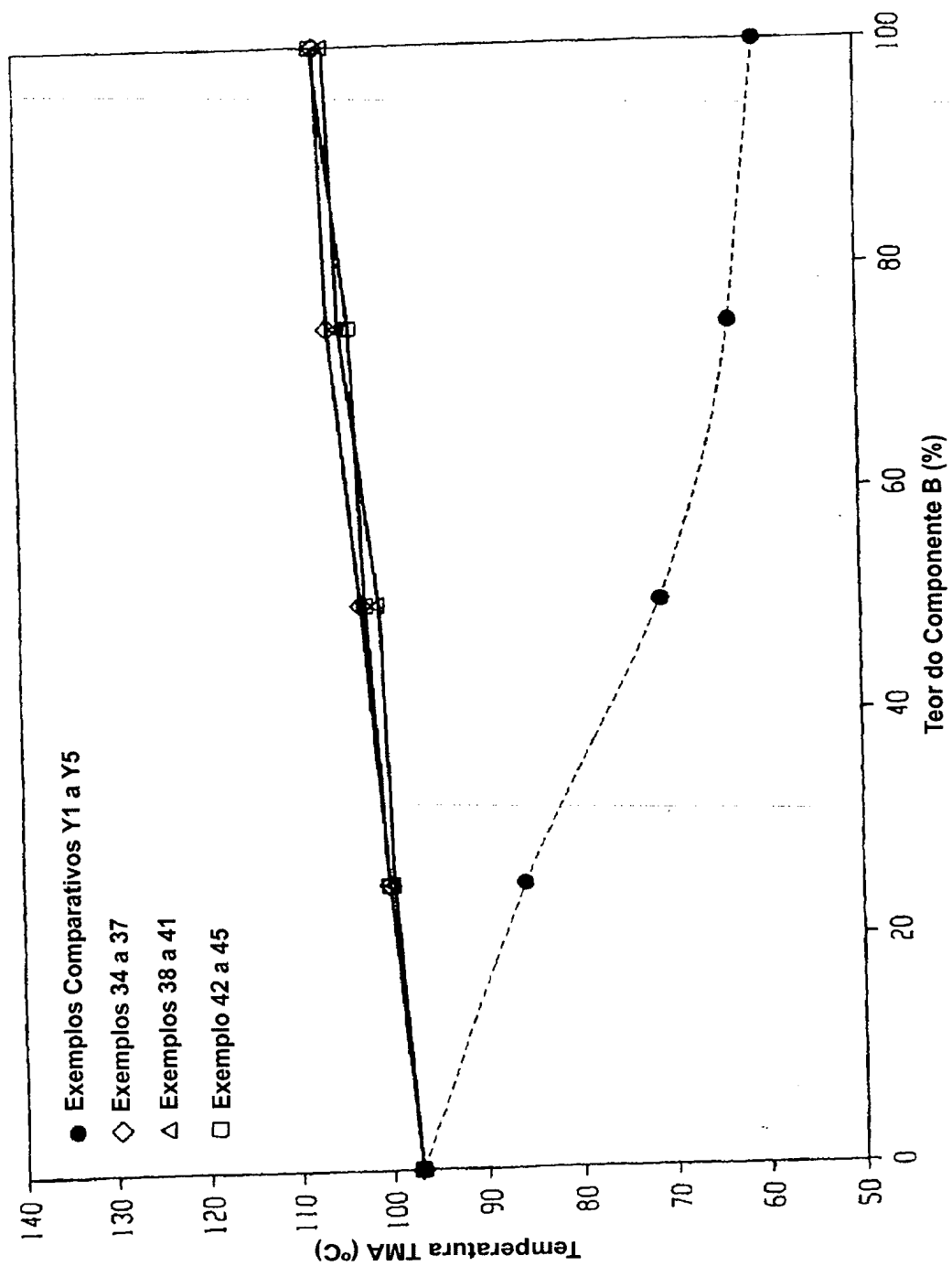


FIG.9

10/13

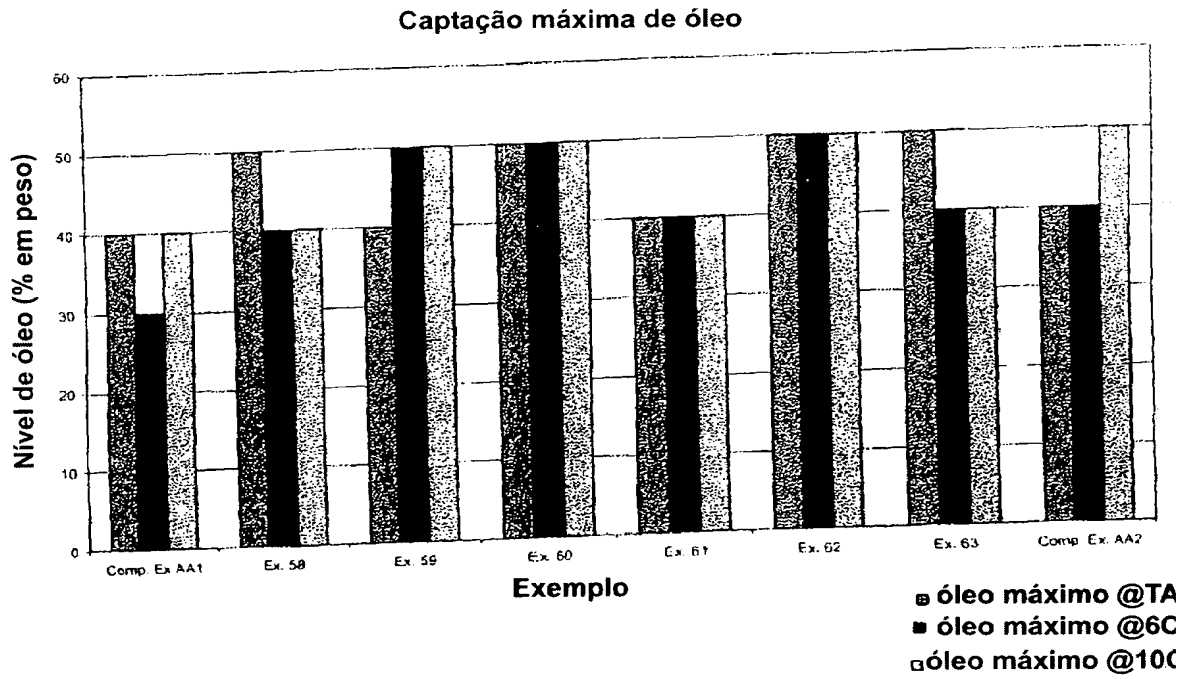


FIG.10

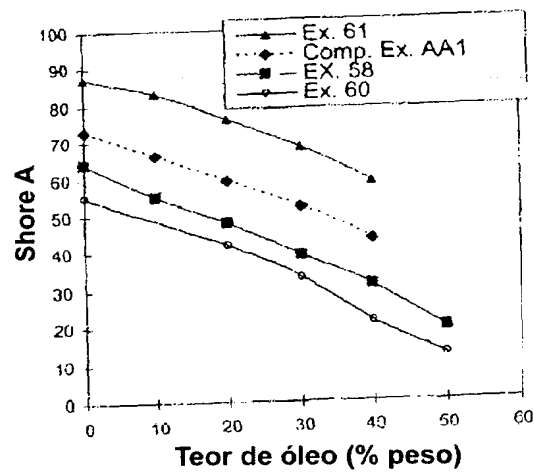


FIG.11

11/13

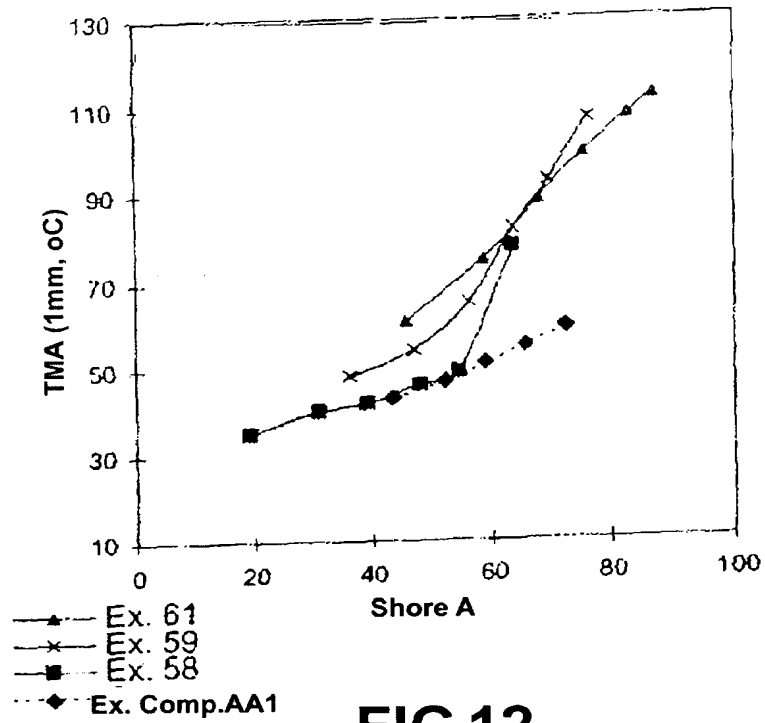


FIG.12

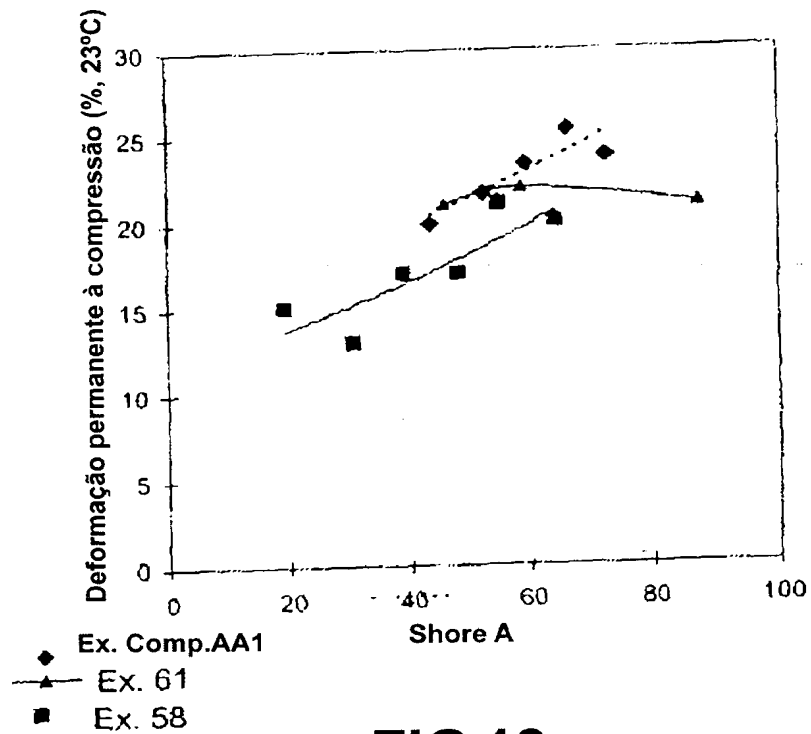


FIG.13

12/13

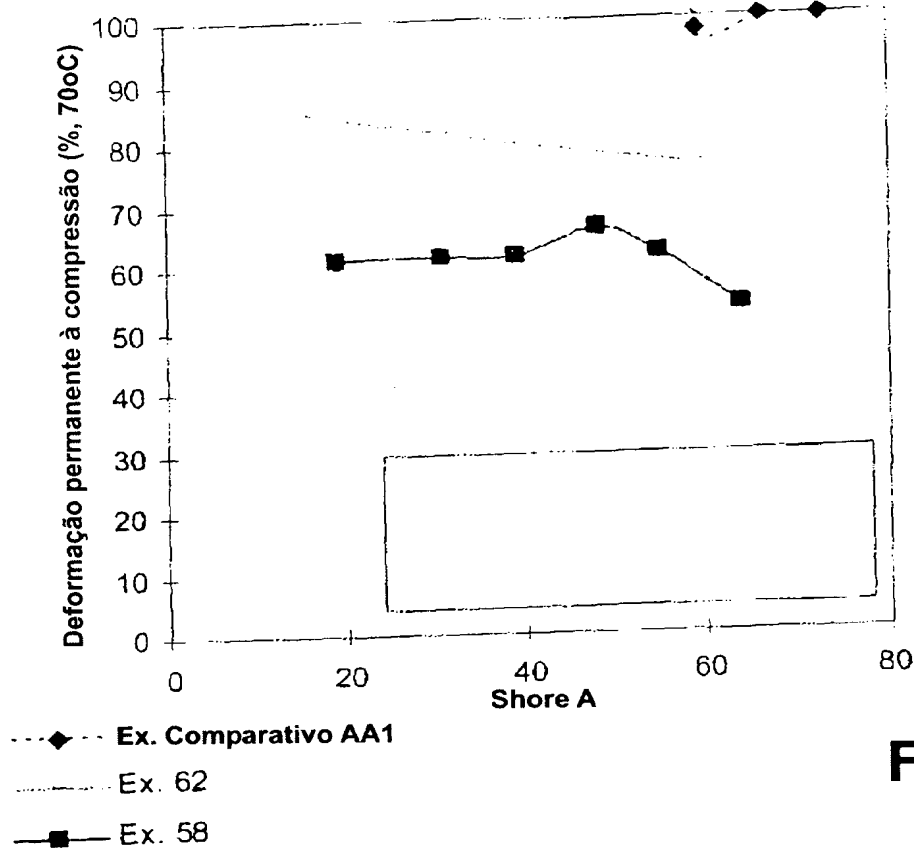


FIG.14

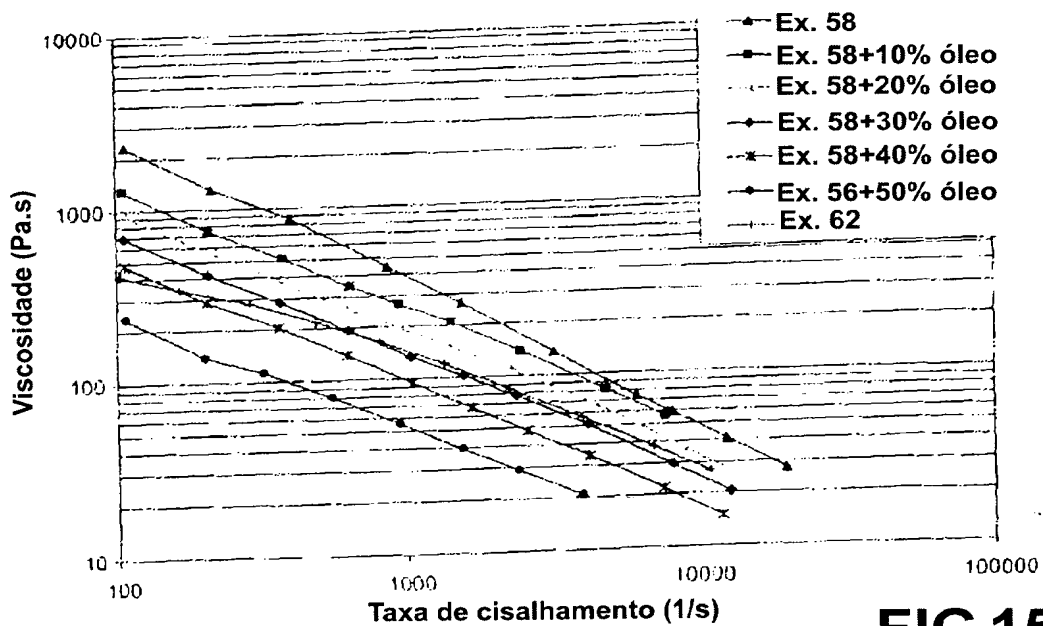


FIG.15

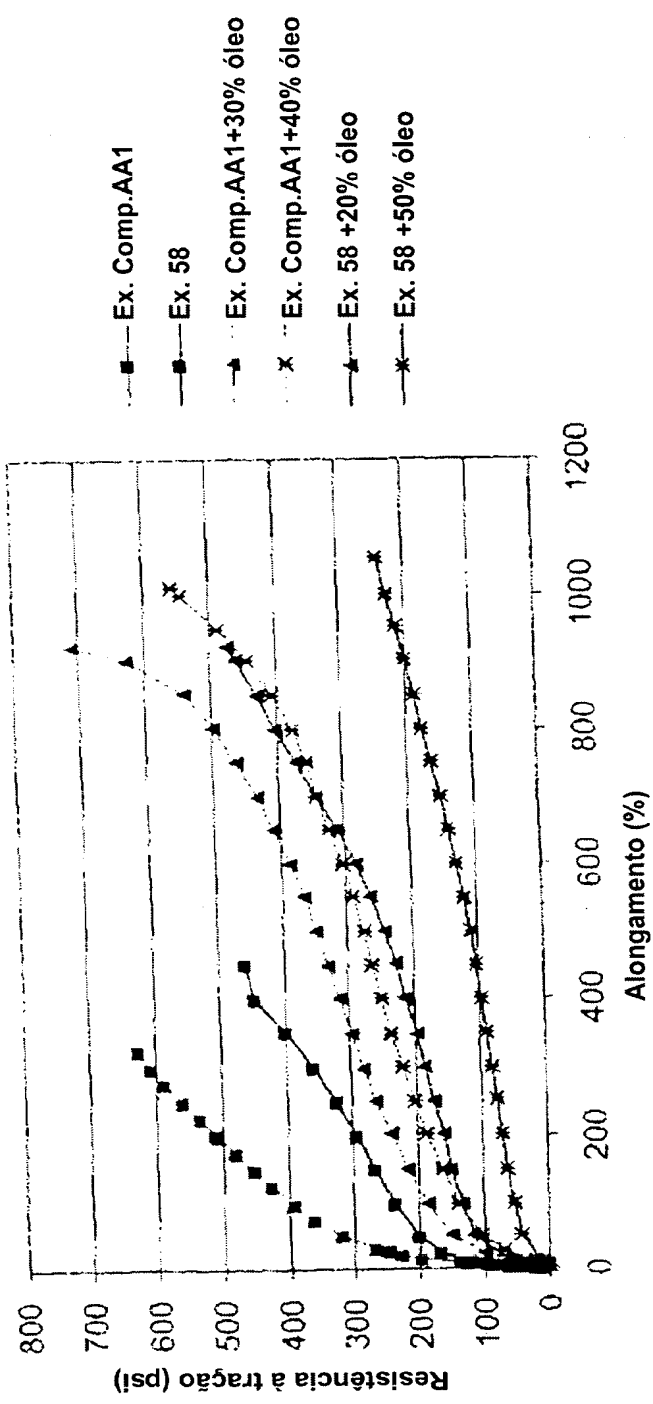


FIG.16

RESUMO

"MISTURA POLIMÉRICA E ARTIGO MOLDADO FLEXÍVEL".

As misturas poliméricas compreendem pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina e um ou mais óleos. O
5 óleo pode ser um óleo aromático, óleo naftênico, óleo parafínico, ou uma combinação dos mesmos. Os interpolímeros de etileno/ α -olefina são copolímeros aleatórios em bloco compreendendo pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco mole. As misturas resultantes
10 podem ser usadas para a fabricação de artigos moldados flexíveis.