

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

(21) PI0609828-2 A2



\* B R P I 0 6 0 9 8 2 8 A 2 \*

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

(51) Int.Cl.:  
C08F 297/08 (2010.01)  
C08F 4/646 (2010.01)  
C08F 2/38 (2010.01)

(54) Título: **PELÍCULA E COMPOSIÇÃO APROPRIADA PARA PELÍCULAS**

(30) Prioridade Unionista: 16/09/2005 US 60/718,198,  
17/03/2005 US PCT/US2005/008917

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

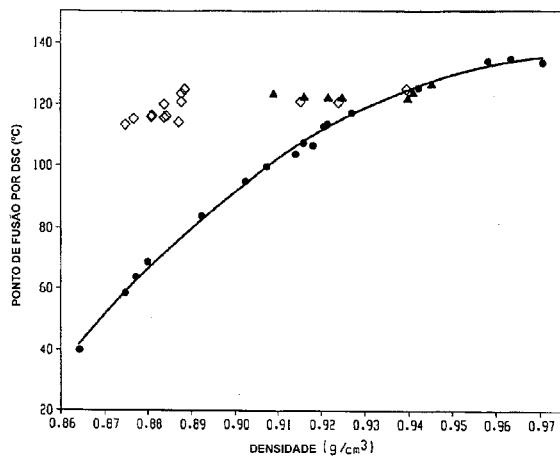
(72) Inventor(es): David Winn Fuchs, Mehmet Demirors, Pak-Meng Cham, Pradeep Jain, Yunwa Wilson Cheung

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006009408 de 15/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/101930 de 28/09/2006

(57) Resumo: PELÍCULA E COMPOSIÇÃO APROPRIADA PARA PELÍCULAS. Composições apropriadas para películas compreendem pelo menos um interpolímero de etileno/  $\alpha$ -olefina podem ter, por exemplo,  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e uma densidade,  $d$ , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de  $T_m$  e  $d$  correspondem à relação:  $T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$



P10609828-2

"PELÍCULA E COMPOSIÇÃO APROPRIADA PARA PELÍCULAS"

Campo da invenção

Esta invenção refere-se às composições de interpolímero de etileno/α-olefina em multiblocos e películas 5 preparadas a partir das mesmas.

Histórico e sumário da invenção

Itens de alimentação tais como carnes de aves, vegetais, carnes vermelhas frescas, e queijos, bem como mercadoria industrial não alimentícia e de varejo, são embaladas por 10 métodos de empacotamento por contração, por película, por estiramento e/ou a vácuo. O método de empacotamento por contração envolve colocar um artigo num saco fabricado de material de película contraível termicamente, depois fechar ou selar termicamente o saco e daí expor o saco a 15 calor suficiente para causar contração do saco e tornar íntimo o contato entre o saco e o artigo. O calor pode ser provido por fontes convencionais de calor, tais como ar aquecido, radiação infravermelha, água quente, chamas de combustão, ou similares. O empacotamento por contração 20 de artigos alimentícios ajuda a preservar o frescor, é atraente, higiênico, e permite inspeção mais cuidadosa da qualidade do alimento embalado. O empacotamento por contração de mercadoria industrial e de varejo, que é alternativamente referido na técnica e aqui como 25 empacotamento industrial e de varejo, preserva a limpeza de produto e também é um meio conveniente de empacotamento para propósitos de contabilidade.

O método de embalagem pelicular envolve colocar o produto a ser embalado sobre papelão poroso ou perfurado que é 30 tipicamente revestido com um primer adesivo, depois mover o papelão carregada para a mesa de prensa de uma máquina de embalagem pelicular onde se aquece uma película de embalagem pelicular até ela amolecer e afrouxar, relaxar e afrouxar uma segunda vez sobre o papelão carregado. 35 Depois um vácuo estica a película em torno do produto para prover um pacote "pelicular" apertado. A embalagem pelicular serve tanto para o mercado de varejo ao

consumidor como para o mercado de transporte. No mercado de transporte, a embalagem pelicular protege mercadoria industrial durante o transporte e a distribuição. No mercado de varejo, a embalagem pelicular protege as mercadorias de consumidor contra danos e furto como também provê "apelo de exposição" para maximizar o potencial de vendas do produto embalado. Embora a maior parte, se não toda, a película de embalagem pelicular não alimentar seja de uma só camada, as películas de embalagem pelicular de multicamadas são úteis para proteger alimentos por embalagem a vácuo e, especialmente por embalagem pelicular a vácuo.

Itens de alimentação também podem ser embalados pelo método de empacotamento por estiramento que envolve arrastar manualmente uma película sobre uma bandeja de espuma de poliestireno ou de polpa de papel carregada com alimento (ou empurrar automaticamente a bandeja para cima para estirar a película) e depois selar termicamente a película estirada em suas bordas usualmente sobre o lado de baixo da bandeja, e permitir que a película permaneça esticada devido à sua elasticidade. Para embalar por estiramento um não alimento, a película de embalar por estiramento é manualmente ou automaticamente arrastada sobre e/ou em torno do produto, e depois disso a extremidade livre da película é unida ou afixada (em vez de selada termicamente) noutra porção de película já enrolada em volta do produto ou em volta do próprio produto, aplicando, usualmente, pressão na direção sobre o produto ou mercadoria que está sendo embalada. A embalagem de plástico estirado de produto fresco é específica para o mercado de varejo ao consumidor e ela permite que carne vermelha fresca mantenha a cor vermelha brilhante desejada assim como permite que alguns vegetais respirem apropriadamente. A embalagem de plástico estirado de itens não alimentícios corresponde ao mercado de transporte, e inclui embrulhar estrados para carga ("pallets") de mercadorias assim como cobrir veículos

novos durante distribuição para proteger acabamentos de pintura exterior de danos devido à chuva ácida, cascalhos de estradas, detritos, vandalismo, etc.

Enquanto a embalagem de plástico estirado tipicamente não envolve camadas de película de barreira e é útil tanto para alimentos como para itens não alimentícios, a embalagem a vácuo envolve uma camada de película de barreira ao oxigênio ou a um gás e, geralmente, reserva-se para carnes vermelhas, carnes processadas e para queijos, mas também se usa para embalar itens não-alimentícios que geram odor ou são sensíveis ao odor tais como lascas de madeira de cedro. Há vários métodos ou variações de embalagem a vácuo incluindo embalagem pelicular a vácuo que também é referida na técnica como embalagem formada a vácuo ("vacuum forming"). Um método envolve, por exemplo, juntar uma tela pelicular inferior e uma tela de película superior, ambas amolecidas termicamente sob vácuo numa câmara com o produto carregado entre as telas; depois disso as telas são unidas e seladas termicamente em suas bordas, e depois se evacua ou se retira o gás do espaço contendo o produto. Em embalagem a vácuo, tipicamente, a tela inferior toma a forma do item alimentício que está sendo embalado.

Enquanto o método de empacotamento por contração baseia-se nas propriedades de contração térmica dos materiais peliculares selecionados, o sobre-empacotamento por estiramento baseia-se na elasticidade do material pelicular. Por outro lado, a embalagem pelicular bem sucedida baseia-se na aderência do material pelicular a um papelão revestido com primer adesivo e no intervalo de tempo requerido para fazer com que a película afrouxe duas vezes (tempo de ciclo). Semelhantemente à embalagem pelicular, a embalagem a vácuo bem sucedida depende do tempo requerido para que as telas peliculares amoleçam suficientemente antes de serem estiradas por vácuo (ou puxadas por pressão de ar) em volta do produto a ser embalado. Tal como ensinado em "Plastics Design and

Processing", novembro de 1980, página 4, materiais peliculares com mais faixas de absorção de calor na região do infravermelho e/ou com um ponto de amolecimento Vicat menor tenderão a aquecer e amolecer mais rapidamente, e assim permitem tempos de ciclo mais rápidos em embalagens peliculares e a vácuo. Em geral, polímeros polares tais como, por exemplo, copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA), ionômeros e copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), possuirão mais faixas de calor na região do infravermelho que polímeros não polares tais como os polímeros de etileno substancialmente lineares da presente invenção ou LLDPE heterogêneo. Adicionalmente, os ionômeros mostram mais faixas de calor na região do infravermelho que seus respectivos copolímeros básicos devido à própria ionomerização.

O empacotamento ou enfardamento bem sucedido para todos os quatro métodos, depende da tenacidade e das propriedades de resistência à implosão ou abuso dos próprios materiais peliculares a fim de que a integridade do produto embalado mantenha-se durante a distribuição, manuseio e/ou exposição. Entretanto, a tenacidade e a resistência ao abuso são particularmente importante em embalagem a vácuo e por contração para alimento que muitas vezes envolve embalagem de carne e outros alimentos cortados com cavidades profundas e ossos expostos pontudos bem como bordas expostas que podem furar as telas peliculares ou saco fabricado durante operação de estiramento térmico ou formação a vácuo ou durante subsequente manuseio e distribuição da embalagem. Para evitar perfuração prematura, os produtores de película recorrem a práticas dispendiosas para fortificar a embalagem tais como usar películas e sacos mais espessos, usar uma camada extra de película em pontos críticos de contato do saco como se fossem um remendo tal como descrito por Ferguson na patente U.S. nº 4.755.403, ou usando construções de camadas não paralelas ou camadas

transversais. Semelhantemente, para melhorar "artificialmente" a perfuração e outras características de resistência à implosão ou ao abuso de materiais peliculares conhecidos, os embaladores de alimentos 5 rotineiramente embrulham ou revestem bordas de ossos com tecido, artigos plásticos moldados ou outros materiais. Um importante empacotamento por contração e propriedade de embalagem pelicular, particularmente para itens frágeis ou itens que tendem a quebrar ou entortar, tal 10 como mercadoria em papel, é a tensão ou força que a película exerce sobre o papelão e/ou artigo embalado. Este atributo é conhecido na técnica como tensão de contração, e películas com tensão de contração demais produzem, invariavelmente, pacotes peliculares ou por 15 contração com feia deformação ou encrespamento de papelão que em casos graves podem tornar a mercadoria embalada imprestável para seu propósito pretendido. Além de ser esteticamente feio, mercadorias deformadas ou torcidas são difíceis de empilhar nas prateleiras de exposição.

20 As propriedades ópticas de películas são freqüentemente importantes para embalagens obtidas por contração, por película, por estiramento e/ou a vácuo de "ponto de compra" de varejo. Em alguns casos quanto melhor for o contato e/ou a transparência, menor será a névoa 25 pelicular interna e maior será o brilho ou cintilação, e mais provavelmente a embalagem atrairá um comprador potencial para inspeção mais próxima. Além disso, geralmente, alguns consumidores associam diretamente a estética de embalagem, que fundamentalmente se baseia nas 30 propriedades ópticas da película de embalagem, com a qualidade do artigo a ser comprado.

Outro requisito importante de "ponto de compra" de varejo, que é específico de empacotamento por estiramento, é a capacidade da película de "responder 35 bruscamente" quando deformada em vez de reter entalhes e impressões deixadas de inspeções feitas por compradores prospectivos. Este atributo baseia-se na recuperação

elástica do material pelicular, e quando a recuperação elástica é suficientemente elevada, os compradores prospectivos subseqüentes não são desnecessariamente prejudicados pela aparência da embalagem como se ela tivesse sido manuseada e repetidamente rejeitada.

Outra importante característica de material pelicular ainda, que pode afetar o sucesso global de todos os quatro métodos de empacotamento ou acondicionamento, é a processabilidade de extrusão da resina de película durante a fabricação da película pelos bem conhecidos métodos de extrusão de bolha, vazada ou de folha. A boa processabilidade manifesta-se quando o consumo de energia é relativamente baixo, quando se obtém uma superfície pelicular mais lisa e quando uma tela ou bolha é estável mesmo em razões de explosão, taxas de estiramento e/ou espessuras peliculares maiores. Há numerosos benefícios de uma operação de manufatura de película mais estável e mais lisa, inclusive espessuras e larguras peliculares são geralmente mais uniformes, reduz-se a necessidade de cortar bordas (reduz-se o descarte), as operações de enrolamento e desenrolamento são tipicamente mais fáceis, há ondulações peliculares mais raras, e melhora-se a aparência ou qualidade da embalagem final.

Enquanto copolímeros e homopolímeros de etileno polimerizados em alta pressão, tais como polietileno de baixa densidade (LDPE) e copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA), exibem, geralmente, boa processabilidade durante a extrusão como conseqüência de terem graus relativamente altos de ramificação de cadeia longa, polímeros olefínicos lineares tais como polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) e polietileno de ultrabaixa densidade (ULDPE) que, alternativamente, se conhece na técnica como polietileno de densidade muito baixa (VLDPE), mostram processabilidade razoável a marginal mesmo quando se empregam designs de parafuso de extrusão razoavelmente sofisticados tais como parafusos de barreira, parafusos com seções de misturação de

Maddock, e outras variações similares para melhor homogeneizar ou estabilizar a corrente de polímero fundido e permitir menor consumo de energia e superfícies poliméricas mais lisas. Adicionalmente, em tentativas para maximizar as características de tenacidade de materiais conhecidos tais como EVA, ULDPE e LLDPE, é prática comum se empregar graus muito elevados de peso molecular, por exemplo, índices de fusão ( $I_2$ , medido de acordo com ASTM D-1238 ( $190^{\circ}\text{C}/2,16\text{ kg}$ )) menores que 0,5 g/10 min, o que inevitavelmente adiciona dificuldades de processabilidade.

Para satisfazer os diversos requisitos de desempenho envolvidos nos quatro métodos de empacotamento ou acondicionamento, usaram-se vários materiais peliculares como componentes únicos e combinações misturados tanto para embalagem de uma camada como para embalagem de multicamadas. Por exemplo, Smith, na patente U.S. nº 5.032.463, películas de uma camada e de multicamadas estiradas biaxialmente compreendendo misturas de polietileno de ultrabaixa densidade de etileno/1-buteno e polietileno de ultrabaixa densidade de etileno/1-hexeno. Como outro exemplo, Lustig et al. na patente U.S. nº 5.059.481 descrevem películas de embalagem de uma e de multicamadas de polietileno de ultrabaixa densidade orientadas biaxialmente com uma camada-núcleo de barreira, uma camada intermediária de etileno/acetato de vinila e misturas de ULDPE/EVA como camadas externas. Na patente U.S. nº 4.863.769, Lustig et al. divulgam o uso destas películas de polietileno de ultrabaixa densidade orientadas biaxialmente como sacos para embalar frango congelado, e na patente U.S. nº 4.976.898, Lustig et al. divulgam que o método de "bolha dupla" pode ser usado para preparar películas de polietileno de ultrabaixa densidade orientadas biaxialmente.

Noutro exemplo, Botto et al. no pedido de patente europeia 0 243 510 e patente U.S. nº 4.963.427 descrevem uma película de embalagem pelicular de multicamadas

consistindo de um ionômero, EVA e HDPE que é particularmente útil para embalagem pelicular a vácuo de alimento.

Embora materiais peliculares da técnica anterior tenham 5 graus variáveis de tenacidade, resistência à implosão, características de contração em baixa temperatura, e desempenhos de vedação térmica na manufatura de saco, são desejados materiais mais tenazes em acondicionamento por contração, pelicular e a vácuo para reduzir perfurações 10 de saco ou para manter níveis de resistência à perfuração quando espessuras peliculares de bitolas descendentes para propósitos de redução de fontes de poluição ambiental, de eficácia de custo ou outras considerações. Além disso, embora o polietileno de baixa densidade 15 (LDPE) produzido via radicais livres, a polimerização de etileno em alta pressão atue satisfatoriamente em aplicações de empacotamento pelicular e por contração industrial (transporte), as propriedades ópticas de LDPE não são geralmente satisfatórias para aplicações de 20 embalagem de varejo ao consumidor e no caso de embalagem pelicular de varejo, os embaladores são deixados a confiar em materiais peliculares caros, tais como ionômeros SURLYN™ fornecidos por E.I. Dupont, para o 25 apelo óptico desejado. Entretanto, mesmo os produtos ionoméricos caros mostram deficiências em empacotamento pelicular tais como baixa resistência ao corte/dilaceramento biaxial e insuficiente capacidade de estiramento que podem produzir rugosidade esteticamente desagradáveis e/ou estrangulamentos quando múltiplos 30 itens são embalados num único papelão.

Embora ter fraca resistência ao corte/dilaceramento tanto na direção de máquina como na direção transversal seja claramente uma desvantagem de ionômero, há a vantagem de reduzir resistência ao corte/dilaceramento numa direção 35 ou na outra, isto é, facilitar a abertura da embalagem embora mantendo sua qualidade de adulteração evidente.

A pesquisa por uma alternativa para as películas de

poli(cloreto de vinila) (PVC) para empacotar alimentos por estiramento é outro exemplo de empacotadores terem de confiar em materiais peliculares caros. Tipicamente, tais alternativas têm sido película olefínica de multicamadas.

5 A pesquisa é importante, entretanto, como o PVC possui tendências indesejáveis de migração de plastificante bem como uma crescente preocupação ambiental com relação aos polímeros clorados em geral. Embora tenham sido divulgadas várias películas de multicamadas (por exemplo, 10 nas patentes U.S. n°s 5.112.674 e 5.006.398, e em EPO 0 243 965, EPO 0 333 508, e EPO 0 404 969) com recuperação elástica ou retorno brusco semelhante ao PVC, muitas destas soluções envolvem co-extrusões com copolímeros d 15 etileno, tais como copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA) e copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA). O uso destes copolímeros polares apresenta limitações de processamento incluindo estabilidade térmica e incompatibilidade de reciclagem/recorte.

Outro melhoramento desejado sobre os polímeros olefínicos 20 conhecidos está divulgado em EPO 0 404 368 onde copolímeros de etileno/alfa-olefina catalisados por Ziegler, tais como copolímeros de etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, e de etileno/1-octeno mostram requerer misturação com LDPE para prover materiais peliculares com 25 adequadas propriedades de contração (especialmente na direção transversal) quando processados via extrusão de película expandida simples.

Ao prover materiais peliculares com características de 30 tenacidade e de resistência à implosão e ao abuso melhoradas para empacotamento por contração também se deve prover bom desempenho de contração térmica em baixa temperatura tanto na direção de máquina como na direção transversal. Igualmente, para embalagens peliculares e de contração evitarem torção e deformação, a tensão de 35 contração deve ser mantida num nível baixo, e para atingir características de contração livre, o material pelicular deve possuir a morfologia e ser suficientemente

forte para suportar o estiramento físico biaxial que ocorre durante a fabricação da película no processo de extrusão de bolha simples ou em processos mais elaborados, tal como o processo de bolha dupla descrito 5 por Pahlke na patente U.S. nº 3.555.604. A divulgação da qual aqui se incorpora por referência. Materiais peliculares melhorados devem exibir também boa processabilidade e boas propriedades ópticas relativas aos materiais conhecidos, e particularmente relativas às 10 películas e aos materiais de polietileno de densidade muito baixa (VLDPE) divulgados por Lustig et al. nas patentes U.S. nºs 5.059.481, 4.863.769 e 4.976.898.

A Mitsui Petrochemical vende produtos preparados polietileno e uma α-olefina superior sob a denominação 15 comercial "TAFMER™" há mais de uma década e que são considerados uma classe de materiais de VLDPE de módulo muito baixo. Alguns dos graus de TAFMER™ foram vendidos para uso em estruturas de embalagem peculiar de multicamadas. Por exemplo, a patente U.S. nº 4.429.079 20 (Shibata et al.) atribuída a Mitsui Petrochemical Industries, cuja divulgação aqui se incorpora por referência, divulga uma composição na qual um copolímero aleatório de etileno (LLDPE convencional tendo um, dois ou mais pontos de fusão de 115°C a 130°C) rotulado como 25 componente (A) é misturado com outro copolímero aleatório de etileno (tendo um único ponto de fusão de 40°C a 100°C), rotulado como componente (B) para prover composições onde o componente (B) não ultrapassa 60 por cento em peso da composição total com propriedades 30 melhoradas, em particular, capacidade de vedação térmica em baixa temperatura melhorada e tenacidade de flexão para resistir à formação de micro-porosidade durante manuseio. Entretanto, com capacidade de vedação térmica melhorada e a despeito da flexibilidade, de modo geral, 35 os produtos TAFMER™ não são reconhecidos ou comercializados como tendo propriedades de resistência ao abuso, e características de contração excelentes. Os

produtos TAFMER™ tendo um só ponto de fusão são polietileno lineares homogeneamente ramificados que foram anteriormente descritos por Elston na patente U.S. nº 3.645.992 e são preparados por um processo de 5 polimerização relatado usando catalisadores de vanádio.

Recentemente, a Exxon Chemical Company introduziu produtos semelhantes aos produtos TAFMER™ da Mitsui Petrochemical preparados polimerizando etileno e uma α-olefina (por exemplo, 1-buteno e 1-hexeno) na presença de 10 um catalisador metalocênico de sítio único. Numa tese apresentada em 22-27 de setembro de 1991 na IEEE Power Engineering Society Transmission and Distribution Conference ("New Specialty Linear Polymers (SLP) For Power Cables", impressa na ata nas páginas 184-190) em 15 Dallas, Texas, Mônica Hendewerk e Lawrence Spenadel, da Exxon Chemical Company, informaram que polímeros poliolefínicos EXACT™ da Exxon, ditos serem produzidos usando tecnologia de catalisador metalocênico de sítio único , são úteis em aplicações de revestimento de fios e 20 cabos. Igualmente, na ata de Polymers, Laminations & Coatings Conference de 1991, páginas 289-296 ("A New Family of Ethylene Polymers Provides Enhanced Sealing Performance" by Dirk G.F. Van der Sanden e Richard W. Halle, (também publicado no Jornal da TAPPI de fevereiro 25 de 1992)) e na ata da ANTEC de 1992, páginas 154-158 ("EXACT™ Linear Ethylene Polymers for Enhanced Sealing Performance" por D. Van der Sanden e R.W. Halle), a Exxon Chemical descreve seus novos polímeros de distribuição de peso molecular estreita preparados usando um catalisador 30 metalocênico de sítio único como "resinas de cadeia principal linear não contendo nenhuma ramificação de cadeia longa ou funcionalidade". Películas confeccionadas com os polímeros produzidos por Exxon também são ditas terem vantagens em características de vedação medidas por 35 curva de vedação térmica e fixação térmica, mas estas publicações não discutem características de contração. Dizem que os novos polímeros de Exxon são lineares e têm

distribuições estreitas de peso molecular, e por causa da distribuição estreita de peso molecular, dizem ter também "o potencial de fratura sob fusão". A Exxon Chemical admitiu que "é bem conhecido que polímeros de 5 distribuição estreita de peso molecular são um pouco mais difíceis de processar".

Portanto, embora se empreguem muitos materiais para aplicações de películas tais como embalagens flexíveis ou propósitos de envoltório, ainda existe a necessidade de 10 composições apropriadas para películas de embalagem e sacos ou envoltórios fabricados com as mesmas, com melhoramentos particulares necessários em, por exemplo, recuperação, características de contração, capacidade de estiramento a vácuo, resistência à implosão ou ao abuso e 15 processabilidade em relação aos polímeros olefínicos de VLDPE com cadeias principais lineares tais como aqueles descritos por Lustig et al. nas patentes U.S. n°s 4.863.769, 4.976.898 e 5.059.481.

A invenção refere-se às várias composições apropriadas 20 para estruturas peliculares. As composições compreendem um ou mais interpolímeros de etileno/α-olefina em multiblocos. As composições podem compreender ainda um ou mais outros polímeros, bem como, um ou mais aditivos. As estruturas peliculares incluem tanto películas de uma só 25 camada como películas de multicamadas.

#### Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 mostra a relação entre ponto de fusão/densidade para os polímeros inventivos (representados por losangos) em comparação com a dos 30 copolímeros aleatórios tradicionais (representados por círculos) e com a dos copolímeros Ziegler-Natta (representados por triângulos).

A Figura 2 mostra gráficos de delta DSC-CRYSTAF como uma função de entalpia de fusão por DSC para vários 35 polímeros. Os losangos representam copolímeros aleatórios de etileno/octeno; os quadrados representam os polímeros dos Exemplos 1-4; os triângulos representam os polímeros

dos Exemplos 5-9; e os círculos representam os polímeros dos Exemplos de 10-19. Os símbolos "X" representam os polímeros dos Exemplos A\*-F\*.

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

A Figura 4 é um gráfico de conteúdo de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionado por TREF contra temperatura de eluição de TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (representadas pelos círculos) e as dos polímeros comparativos E e F (representadas pelos símbolos "X"). Os losangos representam copolímeros tradicionais de etileno/octeno.

A Figura 5 é um gráfico de conteúdo de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionado por TREF contra temperatura de eluição de TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (curva 1) e para o Exemplo F (curva 2). Os quadrados representam o Exemplo F\*, e os triângulos representam o Exemplo 5.

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

A Figura 7 mostra um gráfico de TMA (1 mm) contra módulo de flexão para alguns polímeros inventivos (representados por losangos), quando comparado com alguns polímeros conhecidos. Os triângulos representam vários polímeros VERSIFY® de Dow; os círculos representam vários

copolímeros aleatórios de etileno/estireno; e os quadrados representam vários polímeros AFFINITY® de Dow.

Descrição detalhada da invenção

Definições gerais

- 5 "Polímero" significa um composto polimérico preparado polimerizando monômeros do mesmo tipo ou de tipos diferentes. O termo genérico "polímero" abrange os termos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero" assim como "interpolímero".
- 10 "Interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (que usualmente se emprega referindo-se a um polímero preparado a partir de dois tipos 15 diferentes de monômeros) assim como o termo "terpolímero" (que usualmente se emprega referindo-se a um polímero preparado a partir de três tipos diferentes de monômeros). Ele também abrange polímeros produzidos polimerizando quatro ou mais tipos de monômeros.
- 20 O termo "interpolímero de etileno/α-olefina" refere-se, geralmente, aos polímeros compreendendo etileno e uma α-olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Preferivelmente, o etileno compreende a fração molar majoritária de todo o polímero, isto é o etileno 25 compreende pelo menos 50 por cento molar de todo o polímero. Mais preferivelmente, o etileno compreende pelo menos cerca de 60 por cento molar, pelo menos cerca de 70 por cento molar, ou pelo menos cerca de 80 por cento molar, com o restante substancial de todo o polímero 30 compreendendo pelo menos um outro comonômero que seja preferivelmente uma α-olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a composição preferida compreende um conteúdo de etileno maior que cerca de 80 por cento molar de todo o polímero 35 e um conteúdo de octeno de cerca de 10 a cerca de 15, preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 20 por cento molar de todo o polímero. Em algumas incorporações, os

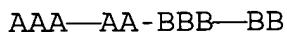
interpolímeros de etileno/α-olefina não incluem aqueles produzidos em baixos rendimentos ou em quantidade mínima ou como um subproduto de um processo químico. Embora os

5 interpolímeros de etileno/α-olefina possam ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de etileno/α-olefina quando produzidos estão substancialmente puros e freqüentemente compreendem um componente majoritário do produto de reação de um processo de polimerização.

Os interpolímeros de etileno/α-olefina compreendem etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis de α-olefinas na forma polimerizada, sendo caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas. Isto é, os interpolímeros de 15 etileno/α-olefina são interpolímeros em blocos, preferivelmente interpolímeros ou copolímeros em multiblocos. Usam-se aqui os termos "interpolímero" e "copolímero" de modo permutável. Em algumas incorporações, o copolímero em multibloco pode ser 20 representado pela seguinte fórmula:

$$(AB)_n$$

onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tais como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 25 50, 60, 70, 80, 90, 100, ou maior; "A" representa um segmento ou bloco duro e "B" representa um segmento ou bloco mole. Preferivelmente, os blocos A e os blocos B estão ligados de uma maneira substancialmente linear, em oposição a uma forma substancialmente ramificada ou a uma forma substancialmente de estrela. Em outras 30 incorporações, os blocos A e os blocos B estão distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros, usualmente, não têm a estrutura a seguir.



35 Em outras incorporações ainda, os copolímeros em bloco usualmente não têm um terceiro tipo de bloco compreendendo comonômeros diferentes. Já em outras

incorporações, cada bloco A e cada bloco B tem monômeros ou comonômeros substancialmente distribuídos aleatoriamente dentro do bloco. Em outras palavras, nem o bloco A nem o bloco B compreende dois ou mais subsegmentos (ou sub-blocos) de composição distinta, tal como um segmento de ponta, que tem uma composição substancialmente diferente do resto do bloco.

Os polímeros em multiblocos compreendem, tipicamente, várias quantidades de segmentos "duros" e de segmentos "moles". Segmentos "duros" se referem aos blocos de unidades polimerizadas nas quais o etileno está presente numa quantidade maior que cerca de 95 por cento em peso, e, preferivelmente, maior que cerca de 98 por cento, baseado no peso do polímero. Em outras palavras, o conteúdo de comonômero (conteúdo de monômeros outros que não etileno) nos segmentos duros é menor que cerca de 5 por cento em peso e, preferivelmente, menor que cerca de 2 por cento em peso baseado no peso do polímero. Em algumas incorporações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo etileno. Por outro lado, segmentos "moles" se referem aos blocos de unidades polimerizadas nas quais o conteúdo de comonômero (conteúdo de monômeros outros que não etileno) é maior que 5 por cento em peso, preferivelmente maior que cerca de 8 por cento em peso, maior que cerca de 10 por cento em peso, ou maior que cerca de 15 por cento em peso baseado no peso do polímero. Em algumas incorporações, o conteúdo de comonômero nos segmentos moles pode ser maior que cerca de 20 por cento em peso, maior que cerca de 25 por cento em peso, maior que cerca de 30 por cento em peso, maior que cerca de 35 por cento em peso, maior que cerca de 40 por cento em peso, maior que cerca de 45 por cento em peso, maior que cerca de 50 por cento em peso, ou maior que cerca de 60 por cento em peso.

Freqüentemente, os segmentos moles podem estar presentes num interpolímero em bloco de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do

interpolímero em bloco, preferivelmente de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 15 a cerca de 85 por cento em peso, de cerca de 20 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 25 por cento em peso a cerca de 75 por cento em peso, de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 35 por cento em peso a cerca de 65 por cento em peso, de cerca de 40 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso, ou de cerca de 45 por cento em peso a cerca de 55 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco. Por outro lado, os segmentos duros podem ser apresentados em faixas semelhantes. A porcentagem em peso de segmentos moles e a porcentagem em peso de segmentos duros podem ser calculadas baseadas nos dados obtidos de DSC ou NMR. Tais métodos e cálculos estão divulgados no pedido de patente U.S. serial nº \_\_\_\_\_ (inserir quando conhecido) depositado simultaneamente, documento de procurador Nº 385063-999558, intitulado "Ethylene/α-Olefin Block Interpolymers" ("Interpolímeros em bloco de etileno/α-olefina"), depositado em 15 de março de 2006, em nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et. al. e transferido para Dow Global Technologies Inc., a divulgação do qual aqui se incorpora, em sua totalidade, por referência.

O termo "cristalino", se empregado, referir-se-á a um polímero que possui uma transição de primeira ordem ou ponto de fusão cristalino ( $T_m$ ) determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou por técnica equivalente. O termo pode ser usado de uma forma que permite a troca ou substituição com o termo "semicristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero não dispondo de um ponto de fusão cristalino determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou por técnica equivalente.

O termo "copolímero em multiblocos" ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero compreendendo duas ou

mais regiões ou segmentos quimicamente distintos (referidos como "blocos"), preferivelmente ligados linearmente, isto é, um polímero compreendendo unidades diferenciadas quimicamente que se unem ponta com ponta 5 com respeito à funcionalidade etilênica polimerizada, ao invés de maneira pendente ou enxertada. Numa incorporação preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporado nos mesmos, na densidade, na quantidade de cristalinidade, no tamanho de cristalito 10 atribuível a um polímero de tal composição, no tipo ou grau de taticidade (isotático ou sindiotáctico), na regio-regularidade ou regio-irregularidade, na quantidade de ramificação, incluindo ramificação de cadeia longa ou hiper-ramificação, na homogeneidade, ou em qualquer outra 15 propriedade química ou física. Os copolímeros em multiblocos se caracterizam pelas distribuições únicas tanto de índice de polidispersividade (PDI ou  $M_w/M_n$ ), de distribuição de comprimento de bloco e/ou como pela distribuição de número de blocos devido ao processo único 20 de manufatura dos copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos num processo contínuo, os polímeros possuem desejavelmente PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente de 1,8 a 2,5, mais preferivelmente de 1,8 a 2,2, e muitíssimo preferivelmente de 1,8 a 2,1. Quando 25 produzidos num processo por 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 muitíssimo preferivelmente de 1,4 a 1,8.

Na descrição seguinte, todos os números aqui divulgados 30 são valores aproximados, independentemente se for usado com o termo "cerca de" ou "aproximado" juntamente com o mesmo. Eles podem variar em 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou, algumas vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que se divulgar um intervalo numérico com um limite 35 inferior,  $R^L$ , e um limite superior,  $R^U$ , qualquer número que cair dentro do intervalo estará especificamente divulgado. Em particular, os números seguintes dentro do

intervalo estão especificamente divulgados:  $R=R^L+k*(R^U-R^L)$ , sendo que  $k$  é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, isto é,  $k$  é 1 por cento, 2 por cento, 3 por cento, 4 por cento, 5 por cento, ..., 50 por cento, 51 por cento, 52 por cento, ..., 95 por cento, 96 por cento, 97 por cento, 98 por cento, 99 por cento, ou 100 por cento. Além disso, qualquer intervalo numérico definido por dois números  $R$  tal como definido acima também está especificamente divulgado.

#### Interpolímeros de Etileno/ $\alpha$ -Olefina

Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina utilizados nas concretizações da invenção (também designado "interpolímero inventivo" ou "polímero inventivo") 15 compreendem etileno e um ou mais comonômeros de  $\alpha$ -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 20 bloco), preferivelmente um copolímero em multibloco. Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina são caracterizados por um ou mais dos aspectos descritos abaixo.

Num aspecto, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina utilizados nas concretizações da invenção possuem um 25  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e densidade,  $d$ , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à seguinte relação:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2, \text{ e} \\ 30 \text{ preferivelmente}$$

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

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

Tal relação ponto de fusão/densidade é ilustrada na 35 Figura 1. Ao contrário dos copolímeros aleatórios tradicionais de etileno/ $\alpha$ -olefina cujos pontos de fusão diminuem com densidades decrescentes, os interpolímeros

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

Em outro aspecto, os interpolímeros de etileno/α-olefina compreendem, na forma polimerizada, etileno e uma ou mais α-olefinas e são caracterizados por uma  $\Delta T$ , 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,  $\Delta T$  e  $\Delta H$  satisfazem as seguintes relações:

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

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

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

para  $\Delta H$  até 130 J/g. Além disso,  $\Delta T$  é igual a ou maior que 48°C para  $\Delta H$  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  $\Delta H$  é o valor numérico do calor de fusão em J/g. Mais 30 preferivelmente, o pico CRYSTAF mais alto contém pelo menos 10 por cento do polímero cumulativo. A Figura 2 mostra os dados plotados para os polímeros da invenção bem como os exemplos comparativos. As áreas de pico integrado e as temperaturas de pico são calculadas 35 através do programa de desenho computadorizado fornecido pelo fabricante do instrumento. A linha diagonal mostrada para os polímeros comparativos de etileno octeno

aleatórios corresponde à equação  $\Delta T = -0,1299 (\Delta H) + 62,81$ .

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

Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -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/ $\alpha$ -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/ $\alpha$ -olefina é substancialmente isento de uma fase reticulada:

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

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

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

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

A Figura 3 mostra o efeito da densidade sobre a recuperação elástica para películas não orientadas feitas com certos interpolímeros inventivos e copolímeros aleatórios tradicionais. Para a mesma densidade, os

interpolímeros inventivos possuem recuperações elásticas substancialmente mais altas.

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

Em outras concretizações ainda, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina possuem uma deformação permanente à compressão a  $70^\circ\text{C}$  inferior a 80 por cento, inferior a 70 por cento, inferior a 60 por cento, ou inferior a 50 por cento. Preferivelmente, a deformação permanente à compressão a  $70^\circ\text{C}$  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/ $\alpha$ -olefina possuem um calor de fusão inferior a 85 J/g e/ou uma resistência de blocagem de pelotas igual ou inferior a 100 libras/pé quadrado (4800 Pa), preferivelmente igual ou inferior a 50 libras/pé quadrado (2400 Pa), especialmente igual ou inferior a 5 libras/pé quadrado (240 Pa) e tão baixa quanto 0 libras/pé quadrado (0 Pa).

Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -

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

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

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

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

preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo um pico (porém não apenas uma fração molecular) que elui entre 40°C e 130°C (porém sem coleta e/ou isolamento de frações individuais), 5 caracterizado pelo fato de dito pico possuir um teor de comonômero avaliado por espectroscopia infravermelha quando expandido utilizando-se um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), possuir um teor de comonômero molar médio maior, preferivelmente pelo 10 menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o do pico de interpolímero de etileno aleatório comparável à mesma temperatura de eluição e expandido utilizando um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), onde dito 15 interpolímero de etileno aleatório comparável possui o mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o  $M_w/M_n$  do interpolímero comparável está 20 também na faixa de 10 por cento do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso do interpolímero em bloco. O cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) é baseado na relação de 25 área de resposta de metila para metileno [ $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ] do detector infravermelho ATREF, sendo que o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, sendo então determinada a área FWHM. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a 30 área sob a curva entre  $T_1$  e  $T_2$ , onde  $T_1$  e  $T_2$  são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo-se a altura de pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF. Uma 35 curva de calibração para o teor de comonômero é feita utilizando-se copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina aleatórios, plotando-se o teor de comonômero de NMR

versus relação de área FWHM do pico TREF. Para esse método infravermelho, a curva de calibração é gerada para o mesmo tipo de comonômero de interesse. O teor de comonômero de pico TREF do polímero inventivo pode ser determinado fazendo-se referência a essa curva de calibração utilizando sua relação de área FWHM de metila:metileno [CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>] do pico TREF.

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

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

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

que se deve à presença de blocos diferenciados nas cadeias poliméricas, de natureza tanto cristalina como amorfa.

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 metalloceno 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 5 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 10 por cento da do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o  $M_w/M_n$  do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso da do 15 interpolímero em bloco.

Preferivelmente, os interpolímeros acima são interpolímeros de etileno e pelo menos uma  $\alpha$ -olefina, especialmente os interpolímeros tendo uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm<sup>3</sup>, 20 e mais especialmente para polímeros tendo mais de cerca de 1 mole por cento de comonômero, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade (-0,1356) T+ 13,89, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade 25 (-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 30 e de pelo menos uma alfa-olefina especialmente aqueles interpolímeros que possuem uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm<sup>3</sup>, e mais especialmente para os polímeros que possuem mais que 1 mole por cento de comonômero, o interpolímero em bloco 35 possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade (-0,2013)T+20,07, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade (-

0,2013) T+21,07, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

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

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

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

ou igual a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

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

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

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

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

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

O "modo de composição" do detector é equipado com um sensor de medição ( $\text{CH}_2$ ) e sensor de composição ( $\text{CH}_3$ ) que são filtros de infravermelho de banda estreita fixa na região de 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ . O sensor de medição detecta os carbonos de metileno ( $\text{CH}_2$ ) no polímero (que diretamente refere-se à concentração de polímero em solução) enquanto o sensor de composição detecta os grupos metila ( $\text{CH}_3$ ) do polímero. A relação matemática do sinal de composição ( $\text{CH}_3$ ) dividido pelo sinal de medição ( $\text{CH}_2$ ) é sensível ao teor de comonômero do polímero medido em solução e sua resposta é calibrada com padrões de copolímero de etileno alfa-olefina conhecidos.

O detector quando utilizado com instrumento ATREF provê tanto um resposta ao sinal de concentração ( $\text{CH}_2$ ) como de composição ( $\text{CH}_3$ ) do polímero eluído durante o processo ATREF. Uma calibração específica de polímero pode ser criada medindo-se a relação de área do  $\text{CH}_3$  para  $\text{CH}_2$  para os polímeros com teor de comonômero conhecido

(preferivelmente medido através de NMR). O teor de comonômero de um pico ATREF de um polímero pode ser avaliado aplicando-se a calibração de referência da relação das áreas para a resposta individual de  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  (ou seja, a relação de área  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$  versus o teor de comonômero).

A área dos picos pode ser calculada utilizando-se um cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) após aplicar as linhas de referência apropriadas para integrar as respostas individuais ao sinal do cromatograma TREF. O cálculo de largura máxima/metade do máximo baseia-se na relação da área de resposta de metila para metileno [ $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ ] do detector infravermelho ATREF, onde o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, e então a área FWHM é determinada. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a área sob a curva entre T1 e T2, onde T1 e T2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF.

A aplicação de espectroscopia infravermelha para medir o teor de comonômero em polímeros nesse método ATREF-infravermelho é, em princípio, similar à dos sistemas GPC/FTIR, conforme descrito nas seguintes referências: Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers". *Polymeric Materials Science and Engineering* (1991), 65, 98-100; e Deslauriers, P.J.; Rohlfing, D.C., Shieh, E.T.; "Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", *Polymer* (2002), 43, 59-170, ambos aqui incorporados por referência em sua totalidade. Em outras concretizações, o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -

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

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

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

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

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

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

$T_{AB}$  é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da 30 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  $\alpha$  e  $\beta$  são duas constantes que podem ser determinadas através de calibração utilizando diversos

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

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

$T_{x0}$  é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno 15 de  $P_x$ .  $T_{x0}$  pode ser calculado de  $\ln P_x = \alpha/T_{x0} + \beta$ . Ao contrário,  $P_{x0}$  é a fração molar de etileno para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma temperatura ATREF de  $T_x$ , que pode ser calculada de  $\ln P_{x0} = \alpha/T_x + \beta$ .

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

Outra característica do interpolímero de etileno/α-olefina da invenção é que o interpolímero de etileno/α-olefina da invenção compreende pelo menos uma fração de polímero que pode ser obtida através de TREF preparatório, sendo que a fração possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 1,0, e uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3. Em algumas concretizações, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,6 e de 5 até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,7 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,8 e de até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,9 e de até cerca de 1,0. Em outras concretizações, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,4 e de 10 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 1,0, maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 0,5, ou maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,5. Em outras concretizações ainda, a fração de polímero possui 15 um índice de bloco maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 0,8, maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,7, ou maior que cerca de 0,5 e de até cerca de 0,6.

Para copolímeros de etileno e α-olefina, os polímeros inventivos preferivelmente possuem (1) um PDI de pelo 20 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 25 de 80 J/g ou menos; (3) um teor de etileno de pelo menos 50 por cento em peso; (4) uma temperatura de transição vítreia,  $T_g$ , 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, 5  $G'$ , de forma tal que o log ( $G'$ ) é maior ou igual a 400 kPa, preferivelmente maior ou igual a 1,0 MPa, a uma temperatura de 100°C. Além disso, os polímeros da invenção possuem um módulo de armazenamento relativamente plano como função de temperatura na faixa de 0 a 100°C 10 (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  $\alpha$ -olefinas  $C_{3-8}$  alifáticas. (Pelo termo "relativamente plano" neste contexto entende-se que 15 o log  $G'$  (em Pascais) é reduzido para menos de uma ordem de magnitude entre 50 e 100°C, preferivelmente entre 0 e 100°C).

Os interpolímeros da invenção podem ser ainda caracterizados por uma profundidade de penetração de 20 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 25 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  $\text{mm}^{-3}$ . A Figura 7 mostra o TMA (1mm) versus módulo de flexão para os polímeros da 30 invenção, em comparação com outros polímeros conhecidos. Os polímeros da invenção possuem balanço de flexibilidade-resistência térmica significativamente melhor do que os outros polímeros.

Adicionalmente, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina 35 podem ter um índice de fusão,  $I_2$ , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferivelmente de 0,01 a 1000g/10 minutos, mais preferivelmente de 0,01 a 500 g/10 minutos, e

especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. Em certas concretizações, os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -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,  
5 de 1 a 6 g/10 minutos, ou de 0,3 a 10g/10 minutos. Em certas concretizações, o índice de fusão para os polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina é de 1g/10 minutos, 3g/10 minutos ou 5g/10 minutos.

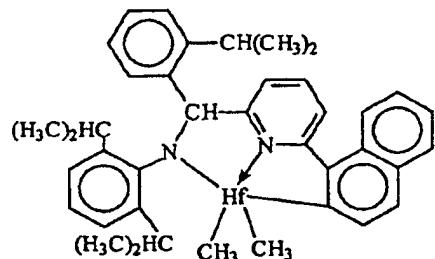
Os polímeros podem ter pesos moleculares,  $M_w$ , de  
10 1.000g/mole a 5.000.000 g/mole, preferivelmente de 1000g/mole a 1.000.000, mais preferivelmente de 10.000 g/mole a 500.000 g/mole, e especialmente de 10.000 g/mole a 300.000 g/mole. A densidade dos polímeros da invenção pode ser de 0,80 a 0,99 g/cm<sup>3</sup> e preferivelmente para  
15 polímeros contendo etileno de 0,85g/cm<sup>3</sup> a 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Em certas concretizações, a densidade dos polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina varia de 0,860 a 0,925 g/cm<sup>3</sup> ou 0,867 a 0,910 g/cm<sup>3</sup>.

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

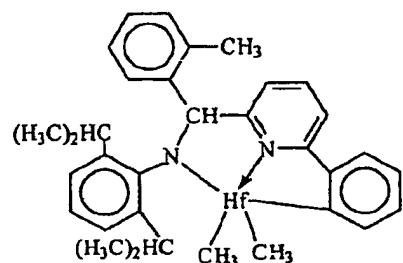
- (A) um primeiro catalisador de polimerização de olefina tendo um alto índice de incorporação de comonômero,  
 (B) um segundo catalisador de polimerização de olefina tendo um índice de incorporação de comonômero inferior a  
 5 90 por cento, preferivelmente inferior a 50 por cento, o mais preferivelmente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

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

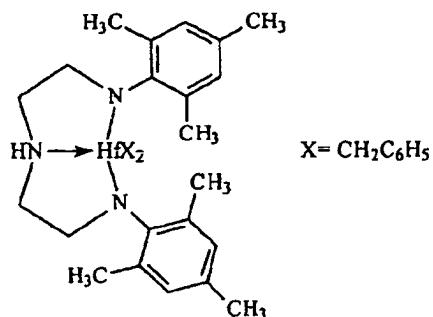
Catalisador (A1) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 15 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



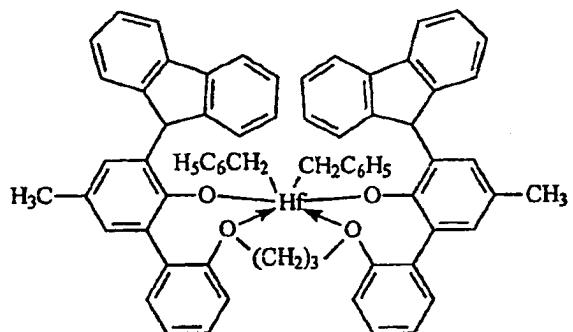
Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-metilfenil)(1,2-fenileno(6-piridin-2-diil)metano]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 20 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



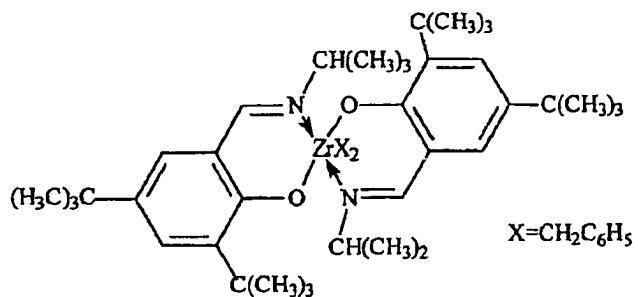
Catalisador (A3) é dibenzil bis[N,N'-bis(2,4,6-trimethylphenyl)ethylenediamino]háfnio.



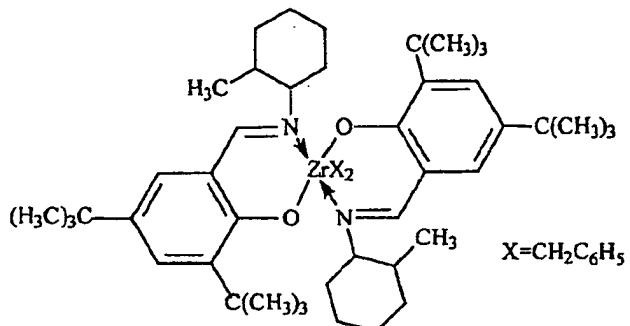
Catalisador (A4) é dibenzil bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zircônio (IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.



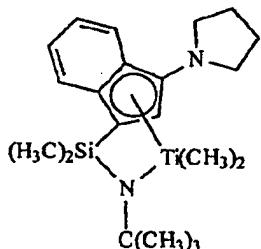
5 Catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxoil)zircônio



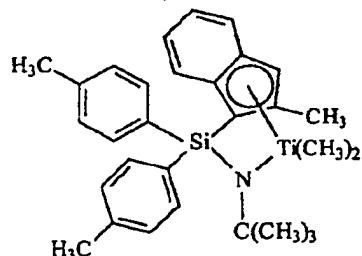
10 Catalisador (B2) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno)(1-(N-(2-metilciclohexil)-imino)metil)(2-oxoil)zircônio



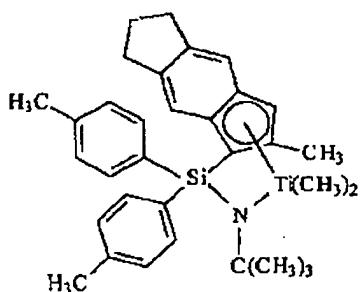
Catalisador (C1) é dimetil (t-butilamido)dimetil (3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a,  $\eta$ -inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de USP 6.268.444;



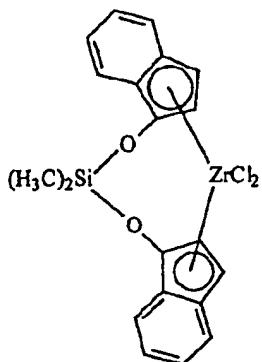
5 Catalisador (C2) é dimetil (t-butilamido)di(4-metilfenil) (2-metil-1,2,3,3a,7a,  $\eta$ -inden-1-il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286;



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



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



#### Agentes de Translado

- 5 Os agentes de translado empregados incluem dietilzinc, di(i-butil)zinc, di(n-hexil)zinc, trietilalumínio, trioctilalumínio, trietylálvio, i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilalumínio di(piridino-2-metóxido), bis(n-octadecil)i-butilalumínio, bis(di(n-pentil)amida de o-butilalumínio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido de n-octilalumínio, di(etil(1-naftil)amida) de n-octilalumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilalumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de n-octilalumínio, bis(dimetil(t-butil)silóxido de n-octilalumínio, (2,6-difenilfenóxido) de etilzinc, e (t-butóxido) de etilzinc.
- 10 15

Preferivelmente, o processo anteriormente citado assume a forma de um processo em solução contínua para formar copolímeros em bloco, especialmente copolímeros em multibloco, preferivelmente copolímeros em multibloco lineares de dois ou mais monômeros, mais especialmente etileno e uma olefina C<sub>3-20</sub> ou cicloolefina, e o mais especialmente etileno e uma α-olefina C<sub>4-20</sub>, usando catalisadores múltiplos que são incapazes de interconversão. Ou seja, os catalisadores são quimicamente distintos. Sob condições de polimerização em solução contínua, o processo é idealmente apropriado para

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

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

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

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

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

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

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

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

Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina utilizados nas concretizações da invenção são preferivelmente interpolímeros de etileno com pelo menos uma  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>. Copolímeros de etileno e uma  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> são especialmente preferidos. Os interpolímeros podem ainda compreender diolefina C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> e/ou alquenilbenzeno. Comonômeros insaturados apropriados úteis para polimerização com etileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não-conjugados, polienos, alquenilbenzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e similares. 1-buteno e 1-octeno são especialmente preferidos. Outros monômeros incluem estireno, ou estirenos substituídos com alquila, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (ex: ciclopenteno, ciclohexeno, e cicloocteno).

Embora os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina sejam polímeros preferidos, outros polímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina podem também ser usados. Olefinas são usadas na presente invenção referem-se a uma família de compostos baseados em hidrocarboneto insaturado com pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. Dependendo da seleção de catalisadores, qualquer olefina pode ser usada em concretizações da invenção. Preferivelmente, olefinas apropriadas são os compostos alifáticos e aromáticos C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> contendo insaturação vinílica, bem como os compostos cíclicos, tal como o ciclobuteno, ciclopenteno, diciclopentadieno e norborneno, inclusive, porém não limitado a, norborneno substituído na posição 5 e 6 com grupos hidrocarbila ou ciclohidrocarbila C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>. São também incluídas as misturas de tais olefinas, bem como

as misturas de tais olefinas com compostos de diolefina C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>.

Exemplos de monômeros olefínicos incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 5 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etilideno, norborneno, 10 ciclopenteno, ciclohexeno, diciclopentadieno, cicloocteno, dienos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, 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<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> e similares. Em certas concretizações, a 15 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, 20 custo e a capacidade de convenientemente remover monômero não reagido do polímero resultante podem tornar-se mais problemáticas, à medida que o peso molecular do monômero tornar-se alto demais.

Os processos de polimerização aqui descritos são bastante 25 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 30 preparados seguindo-se os ensinamentos da presente invenção. Opcionalmente, os copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, opcionalmente compreendendo um dieno C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, com propriedades melhoradas podem ser preparados.

35 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 5 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 10 1,5-cyclododecadieno e dienos de anel múltiplo, alicíclicos fundidos e de anel ligado em ponte, tais como o tetrahidroindeno, tetrahidroindeno de metila, diciclopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquenila, alquilideno, cicloalquenila e cicloalquilideno 15 norbornenos, tais como o 5-metileno-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-cyclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos dienos tipicamente utilizados para preparar EPDMs, os 20 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).

25 Uma classe de polímeros desejáveis que pode ser preparada de acordo com as concretizações da invenção são os interpolímeros elastoméricos de etileno, uma  $\alpha$ -olefina  $C_3-C_{20}$ , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno.  $\alpha$ -olefinas preferidas para uso 30 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  $\alpha$ -olefinas apropriadas incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma  $\alpha$ -olefina 35 particularmente preferida é o propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente designados no estado

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

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

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

preferidos são polímeros de alto peso molecular, com um peso molecular médio ponderal ( $M_w$ ) 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 5 polidispersidade inferior a 3,5, mais preferivelmente inferior a 3,0, e uma viscosidade Mooney (ML (1+4) 125°C) de 1 a 250. Mais preferivelmente, tais polímeros possuem um teor de etileno de 65 a 75 por cento, um teor de dieno de 0 a 6 por cento, e um teor de  $\alpha$ -olefina de 20 a 35 por 10 cento.

Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina podem ser funcionalizados incorporando-se pelo menos um grupo funcional em sua estrutura polimérica. Grupos funcionais representativos podem incluir, por exemplo, ácidos 15 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/ $\alpha$ -olefina, ou 20 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 25 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 30 funcional pode variar. O grupo funcional pode estar tipicamente presente num interpolímero funcionalizado do tipo copolímero numa quantidade de cerca de pelo menos cerca de 1,0, preferivelmente de cerca de pelo menos 5 por cento em peso, e mais preferivelmente de cerca de 35 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.

#### Métodos de Teste

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

##### Método GPG para as Amostras 1-4 e A-C

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

Um sistema Symyx Rapid GPC é usado para determinar os 20 dados de peso molecular para cada amostra. Uma bomba Gilson 350 ajustada a uma taxa de escoamento de 2,0 ml/min é usada para bombear 1,2-diclorobenzeno purgado com hélio estabilizado com 300 ppm de Ionol como fase móvel através de três colunas Plgel de 10 micrômetros 25 ( $\mu\text{m}$ ) Mista B 300mm x 7,5 mm colocadas em série e aquecidas até 160°C. Um detector Polymer Labs ELS 1000 é utilizado com o Evaporador ajustado em 250°C, o Nebulizado é ajustado em 165°C e a taxa de fluxo de nitrogênio ajustada em 1,8 SLM a uma pressão de 60-80 psi 30 (400-600 kPa)  $\text{N}_2$ . As amostras de polímero são aquecidas até 160°C e cada amostra injetada num laço de 250  $\mu\text{l}$  utilizando o robô de manuseio de líquido e uma agulha aquecida. São utilizadas análise em série das amostras de 35 polímero utilizando dois laços ligados e injeções de sobreposição. Os dados de amostra são coletados e analisados utilizando-se Software Symyx Epoch™. Os picos são manualmente integrados e as informações sobre peso

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

Método CRYSTAF Padrão

As distribuições de ramificação são determinadas através 5 de fracionamento por análise de cristalização (CRYSTAF) utilizando uma unidade CRYSTAF 200 da PolymerChar, Valencia, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66mg/mL) durante 1 hora e estabilizadas a 95°C durante 45 minutos. As temperaturas 10 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 15 reduzida. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

A temperatura de pico CRYSTAF e a área identificada pelo módulo de análise de pico incluída no software CRYSTAF 20 (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 25 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.

30 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 35 de purga de nitrogênio de 50 ml/min. A amostra é prensada numa película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e então resfriada a ar até temperatura ambiente (25°C). 3-

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

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

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

20 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 carro sel são operados a 140°C. São usadas três colunas Mixed-B de 10 microns da 25 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 30 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 35 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, 15 621 (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.

#### 30 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.

#### 35 Módulo de Flexão/Secante/Módulo de Armazenamento

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

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

#### Propriedades Ópticas

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

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

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

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

#### Propriedades Mecânicas - Tração, Histerese e Ruptura

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

A histerese a 100% e 300% é determinada a partir de carga cíclica até 100% e 300% de deformações utilizando amostras de microtração ASTM D 1708 com um instrumento Instron™. A amostra é carregada e descarregada a 267  $\text{min}^{-1}$  durante 3 ciclos a 21°C. Os experimentos cílicos a 300% e 80°C são conduzidos utilizando uma câmara ambiental. No experimento a 80°C, a amostra é deixada equilibrar durante 45 minutos à temperatura de teste antes do teste. No experimento cílico com 300% de

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

$$\% \text{ de recuperação} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

onde  $\varepsilon_f$  é a deformação considerada para a carga cíclica e  $\varepsilon_s$  é a deformação na qual a carga retorna à linha de referência durante o primeiro ciclo de descarga.

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

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

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

Os experimentos de ruptura com entalhe por tração são conduzidos nas amostras que possuem uma densidade de 0,88 g/cc ou menos utilizando um instrumento INSTRON™. 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<sup>-1</sup> a 21°C até que se quebre. A energia de ruptura é calculada como a área sob a curva de tensão-alongamento até deformação na carga máxima. É reportada uma média de pelo menos 3 amostras.

#### TMA

35 A Análise Mecânica Térmica (Temperatura de Penetração) é

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

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

#### DMA

A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) é medida em discos

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

- 20 Uma placa de 1,5mm é prensada e cortada numa barra de dimensões 32x12mm. A amostra é fixada em ambas as extremidades entre fixações separadas em 10mm (separação de pega  $\Delta L$ ) e submetida a sucessivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). Em cada  
25 temperatura, o módulo de torsão  $G'$  é medido numa freqüência angular de 10 rad/s, a amplitude de deformação sendo mantida entre 0,1 por cento e 4 por cento para garantir que o torque seja suficiente e que a medição permaneça no regime linear.

- 30 Uma força estática inicial de 10g é mantida (modo de auto-tensão) para evitar afrouxamento na amostra quando a expansão térmica ocorrer. Como consequência, a separação de pega  $\Delta L$  aumenta com a temperatura, especialmente acima do ponto de fusão ou de amolecimento da amostra de  
35 polímero. O teste pára na temperatura máxima ou quando o espaço entre as fixações atinge 65 mm.

#### Índice de Fusão

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

5 ATREF

A análise de Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura Analítico (ATREF) é conduzida de acordo com o método descrito em USP 4.798.081 e Wilde, L.; Ryle, T.R.; 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  $^{13}\text{C}$  NMR

As amostras são preparadas adicionando-se aproximadamente 25 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 ECLIPSE™ 30 400 MHZ ou um espectrômetro Varian Unity PLUS™ 400 MHz, correspondendo a uma freqüência de ressonância  $^{13}\text{C}$  de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos utilizando 4000 transientes por arquivo de dados com um retardo de repetição de pulso de 6 segundos. Para obter sinal-ruído 35 mínimo para análise quantitativa, os arquivos de dados múltiplos são adicionados. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de pontos de

dados de 32K. As amostras são analisadas a 130°C numa sonda de banda larga de 10mm. A incorporação de comonômero é determinada utilizando um método triade Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev.Macromol.Chem.Phys., C29, 5 201-317 (1989) aqui incorporado por referência em sua totalidade.

#### Fracionamento de Polímero através de TREF

O fracionamento TREF em larga escala é conduzido dissolvendo-se 15-20g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) agitando-se por 4 horas a 160°C. A solução de polímero é forçada com 15 psig (100 kPa) de nitrogênio numa coluna de aço de 3 polegadas por 4 pés (7,6cm x 12 cm) carregada com uma mistura 60:40 (v:v) de glóbulos de vidro esféricos de qualidade técnica de malha 30-40(600-425 µm) (da Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801) e uma esfera de fio cortado em aço inoxidável com 0,028"diâmetro (0,7mm) (da Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY 14120). A coluna foi imersa numa camisa de óleo termicamente controlada, 15 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 20 1 hora. TCB fresco é introduzido a cerca de 65 ml/min enquanto a temperatura é aumentada em 0,167°C por minuto. 25 Porções de eluente de aproximadamente 2000 ml da coluna TREF preparatória são coletadas num coletor de fração aquecida com 16 estações. O polímero é concentrado em cada fração utilizando um evaporador rotativo até que permaneça cerca de 50 a 100 ml da solução de polímero. As 30 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 35 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

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

#### Catalisadores

O termo "da noite para o dia" refere-se a um tempo de aproximadamente 16-18 horas, o termo "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de 20-25°C e o termo "alcanos mistos" refere-se a uma mistura comercialmente obtida de hidrocarbonetos alifáticos C<sub>6</sub>-<sub>9</sub> disponível no comércio sob a marca ISOPAR E® da Exxon Mobil Chemical Company. Caso o nome de um composto na presente invenção não esteja de acordo com sua representação estrutural, a representação estrutural terá prioridade. A síntese de todos os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos de triagem foram conduzidas numa atmosfera de nitrogênio seco utilizando técnicas de caixa seca. Todos os solventes utilizados foram de grau HPLC e secados antes do uso.

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

comercializado pela Akzo Nobel Corporation.

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

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

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

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

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

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

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

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

b). Preparação de dibenzil bis-(1-(2-

35 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(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub> (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 tetracis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquil C<sub>14-18</sub>)amônio (adiante designado borato de armênio), preparada através de reação de uma trialquilamina de cadeia longa (ARMEEN™M2HT, da Akzo Nobel, Inc.), HCl e Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], substancialmente conforme descrito em USP 5.919.9883, Ex. 2.

Cocatalisador 2 - Sal de bis(tris(pentafluorofenil)-alumano)-2-undecylimidazolida de C<sub>14-18</sub> alquildimetilamônio misto, preparado de acordo com USP 6.395.671, Ex. 16.

Agentes de Translado. Os agentes de translado empregados incluem dietilzinc (DEZ, SA1), di(i-butil)zinc (SA2), di(n-hexil)zinc (SA3), trietilalumínio (TEA, SA4), trioctilalumínio (SA5), trietyláglio (SA6), i-butilalumínio bis(dimethyl(t-butyl)siloxano) (SA7), i-butilalumínio bis(di(trimethylsilyl)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-butildimethylsiloxido)de etilalumínio (SA14), etilalumínio di(bis(trimethylsilyl)amida) (SA15), etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA16), n-octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azaciclohetanoamida) (SA17), bis(dimethyl(t-butyl)siloxido de n-octilalumínio (SA18), (2,6-difenilfenóxido) de etilzinc (SA19) e (t-butóxido) de etilzinc (SA20).

Exemplos 1-4, Comparativo A-C

Condições Gerais de Polimerização Paralela de Alta

### Produtividade

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

contendo polímero seco são pesados e a diferença entre esse peso o peso vazio dá o rendimento líquido do polímero. Os resultados estão contidos na Tabela 2. Na Tabela 2 e em outra parte do pedido, os compostos 5 comparativos são indicados com um asterisco (\*).

Os Exemplos 1-4 demonstram a síntese de copolímero lineares em bloco através da presente invenção conforme evidenciado pela formação de um copolímero de MWD muito estreito, essencialmente monomodal quando DEZ está 10 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 15 segmentos diferentes dos copolímeros resultantes da invenção são distinguíveis com base na ramificação ou densidade.

Tabela 1

| Ex. | Cat. (A1)<br>( $\mu\text{mol}$ ) | Cat. (B1)<br>( $\mu\text{mol}$ ) | Cocat<br>( $\mu\text{mol}$ ) | MMAO<br>( $\mu\text{mol}$ ) | Agente de<br>translado<br>( $\mu\text{mol}$ ) | Rendimento (g) | Mn     | Mw/Mn             | hexilas <sup>1</sup> |
|-----|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|---|----------------|--------|-------------------|----------------------|
| 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 <sup>2</sup> | 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                  |

<sup>1</sup> teor de cadeia C<sub>6</sub> ou maior por 1000 carbonos<sup>2</sup> distribuição de peso molecular bimodal

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

5 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<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> 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<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> 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<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 160,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 66,1°C com uma área de pico de 71,8 por cento. A diferença entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 25 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<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> 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<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 86,7 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais 35 alto a 48,5°C com uma área de pico de 29,4 por cento. A diferença entre DSC T<sub>m</sub> 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<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 237,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 82,4°C com uma área de pico de 83,7 por cento. Ambos valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é alta. A diferença entre o DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 47,4°C.

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

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

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

Tabela 2  
Detalhes de Processo para Preparação de polímeros representativos

| Ex. | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> <sup>6</sup><br>kg/hr | Solv.<br>kg/hr | H <sub>2</sub><br>Sccm <sup>1</sup> | T<br>°C | Cat<br>A1 <sup>2</sup><br>ppm | Fluxo<br>por<br>catA1<br>ppm | B2 <sup>3</sup><br>kg/hr | Conc.<br>DEZ<br>kg/hr | Fluxo<br>DEZ<br>kg/hr | Conc.<br>cocat<br>ppm | Fluxo [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>4</sup><br>Cocat<br>kg/hr | Taxa de<br>polímero <sup>5</sup><br>kg/hr | Conv<br>% <sup>6</sup> | Sólidos<br>efic. <sup>7</sup><br>% |       |       |       |
|-----|--|----------------|-------------------------------------|---------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|---|------------------------|------------------------------------|-------|-------|-------|
| 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

<sup>1</sup> padrão cm<sup>3</sup>/min

<sup>2</sup> [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido] (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil) (6-piridin-2-diil) metano] hafnio dimetila

<sup>3</sup> bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxo-3,5-di(t-butil)fenil)imino) zircônio dibenzila razão molar no reator

<sup>5</sup> taxa de produção de polímero

<sup>6</sup> porcentagem em peso de conversão de etileno no reator  
<sup>7</sup> eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr

Tabela 3  
Propriedades de Polímeros Representativos

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

\*Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

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

- A curva DSC para o polímero do Exemplo 5 mostra um pico 5 com um ponto de fusão de 119,6°C (T<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> e TCrystaf é de 72,0°C.
- A curva DSC para o polímero do Exemplo 6 mostra um pico 10 com um ponto de fusão de 115,2°C (T<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> e TCrystaf é de 71,0°C.
- A curva DSC para o polímero do Exemplo 7 mostra um pico 15 com um ponto de fusão de 121,3°C (T<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> e TCrystaf é de 72,1°C.
- A curva DSC para o polímero do Exemplo 8 mostra um pico 20 com um ponto de fusão de 123,5°C (T<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> e TCrystaf é de 43,4°C.
- A curva DSC para o polímero do Exemplo 9 mostra um pico 25 com um ponto de fusão de 124,6°C (T<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> e TCrystaf é de 43,8°C.
- A curva DSC para o polímero do Exemplo 10 mostra um pico 30 com um ponto de fusão de 115,6°C (T<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> e TCrystaf é de 74,7°C.
- A curva DSC para o polímero do Exemplo 11 mostra um pico 35 com um ponto de fusão de 113,6°C (T<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> e TCrystaf é de 74,1°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 12 mostra um pico com um ponto de fusão de 113,2°C (T<sub>m</sub>) 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 (Tcrysraf para fins de cálculo adicional é portanto ajustado em 30°C). O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 83,2°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 13 mostra um pico com um ponto de fusão de 114,4°C (T<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> e TCrystaf é de 84,4°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 14 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,8°C (T<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> e TCrystaf é de 47,9°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 15 mostra um pico com um ponto de fusão de 114,3°C (T<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> e TCrystaf é de 82,0°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 16 mostra um pico com um ponto de fusão de 116,6°C (T<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> e TCrystaf é de 68,6°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 17 mostra um pico com um ponto de fusão de 116,0°C (T<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> e TCrystaf é de 72,9°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 18 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,5°C (T<sub>m</sub>) 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<sub>m</sub> e TCrystaf é de 50,5°C.

A curva DSC para o polímero do Exemplo 19 mostra um pico com um ponto de fusão de 124,8°C (T<sub>m</sub>) com um calor de fusão de 174,8 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 79,9°C com uma área de pico de 87,9

5 por cento. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 45,0°C.

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

A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo E\* mostra um pico com um ponto de fusão de 124,0°C (T<sub>m</sub>) com  
15 um calor de fusão de 179,3 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 79,3°C com uma área de pico de 94,6 por cento. Esses dois valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é alta. O delta entre DSC T<sub>m</sub> e TCrystaf é de 44,6°C.

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

#### Teste de Propriedade Física

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

Comparativo G\* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY®, da The Dow Chemical Company), Comparativo H\* é um copolímero de etileno/1-octeno elastomérico, substancialmente linear (AFFINITY® 5 EG8100, da The Dow Chemical Company), Exemplo Comparativo I\* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY® PL1840, da The Dow Chemical Company), Exemplo Comparativo J\* é um copolímero em tribloco de estireno/butadieno/estireno (KRATON™ G1652, da KRATON 10 Polymers), Exemplo Comparativo K\* é um vulcanizado termoplástico (TPV, uma mistura de poliolefina contendo nela disperso um elastômero reticulado). Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4

15

## Propriedades Mecânicas a alta temperatura

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

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 5 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 10 que 100°C. Isso mostra que os polímeros novos posuem melhor estabilidade dimensional a temperaturas mais altas, se comparados com uma mistura física. O Exemplo Comparativo J\* (um SEBS comercial) possui uma boa temperatura 1mm de cerca de 107°C, mas uma deformação 15 permanente à compressão muito precária de cerca de 100%, tendo também apresentado falha na recuperação (quebra de amostra) durante uma recuperação de deformação de 300% a alta temperatura (80°C). Assim, os polímeros exemplificados possuem uma combinação inédita de 20 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 25 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 30 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 35 proveitosamente empregados numa ampla faixa de temperatura. Essa característica de baixa relação de módulo de armazenamento e independência de temperatura é

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

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

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

Tabela 5  
Propriedades Mecânicas a Temperatura Ambiente

| Ex | Módulo de fletxão (Mpa) | Resist. à tração (Mpa) <sup>1</sup> | Alongamento na ruptura <sup>1</sup> (%) | Resist. à tração (Mpa) | Abrasão: destruição na ruptura | Resist. à ruptura com entalhe por tração (mJ) | 100% Recuperação deformaçao 21°C (percentual) | 300% Recuperação deformaçao 21°C (percentual) | Tensão retrativa a 150% deforação (kPa) | Deformação permanente à compressão 21°C (Percentual) | Relaxamento <sup>2</sup> de tensão a 50% deformação |
|----|-------------------------|-------------------------------------|---|------------------------|--------------------------------|---|---|---|---|--|---|
| D* | 12                      | 5                                   | -                                       | 10                     | 1074                           | -   | -   | 91  | 83                                      | 760  | -   |
| E* | 895                     | 589                                 | -                                       | 31                     | 1029                           | -   | -   | -   | -                                       | -  | -   |
| F* | 57                      | 46                                  | -                                       | 12                     | 824                            | 93  | 339   | 78  | 65                                      | 400  | 42  |
| 5  | 30                      | 24                                  | 14                                      | 951                    | 16                             | 1116  | 48  | -   | 87                                      | 790  | 14  |
| 6  | 33                      | 29                                  | -                                       | 14                     | 938                            | -   | -   | -   | 75                                      | 861  | 13  |
| 7  | 44                      | 37                                  | 15                                      | 846                    | 14                             | 854   | 39  | -   | 82                                      | 73   | 810   |
| 8  | 41                      | 35                                  | 13                                      | 785                    | 14                             | 810   | 45  | 461   | 82                                      | 74   | 760   |
| 9  | 43                      | 38                                  | -                                       | -                      | 12                             | 823   | -   | -   | -                                       | -  | 25  |
| 10 | 23                      | 23                                  | -                                       | -                      | 14                             | 902   | -   | -   | 86                                      | 75   | 860   |
| 11 | 30                      | 26                                  | -                                       | -                      | 16                             | 1090  | -   | 976   | 89                                      | 66   | 510   |
| 12 | 20                      | 17                                  | 12                                      | 961                    | 13                             | 931   | -   | 1247  | 91                                      | 75   | 700   |
| 13 | 16                      | 14                                  | -                                       | -                      | 13                             | 814   | -   | 691   | 91                                      | -  | -   |
| 14 | 212                     | 160                                 | -                                       | -                      | 29                             | 857   | -   | -   | -                                       | -  | -   |
| 15 | 18                      | 14                                  | 12                                      | 1127                   | 10                             | 1573  | -   | 2074  | 89                                      | 83   | 770   |
| 16 | 23                      | 20                                  | -                                       | -                      | 12                             | 968   | -   | -   | 88                                      | 83   | 1040  |
| 17 | 20                      | 18                                  | -                                       | -                      | 13                             | 1252  | -   | 1274  | 13                                      | 83   | 920   |
| 18 | 323                     | 239                                 | -                                       | -                      | 30                             | 808   | -   | -   | -                                       | -  | -   |
| 19 | 706                     | 483                                 | -                                       | -                      | 36                             | 871   | -   | -   | -                                       | -  | -   |
| G* | 15                      | 15                                  | -                                       | -                      | 17                             | 1000  | -   | 746   | 86                                      | 53   | 110   |
| H* | 16                      | 15                                  | -                                       | -                      | 15                             | 829   | -   | 569   | 87                                      | 60   | 380   |
| I* | 210                     | 147                                 | -                                       | -                      | 29                             | 697   | -   | -   | -                                       | -  | -   |
| J* | -                       | -                                   | -                                       | -                      | 32                             | 609   | -   | -   | 93                                      | 96   | 1900  |
| K* | -                       | -                                   | -                                       | -                      | -                              | -   | -   | -   | -                                       | -  | 30  |

<sup>1</sup> Testado a 51 cm/minuto

<sup>2</sup> 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 um volume inferior a cerca de 90 mm<sup>3</sup>, preferivelmente inferior a cerca de 80 mm<sup>3</sup>, e especialmente inferior a cerca de 50 mm<sup>3</sup>. Nesse teste, números mais altos indicam perda de volume maior e consequentemente, menor resistência à abrasão.

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

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

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

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

## 5 Teste Óptico

Tabela 6

### Propriedades Ópticas de Polímero

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

- As propriedades ópticas reportadas na Tabela 6 baseiam-se em películas moldadas por compressão substancialmente sem orientação. As propriedades ópticas dos polímeros podem variar em faixas amplas, devido à variação no tamanho do cristalito, resultante da variação na quantidade de agente de translado de cadeia empregado na polymerização.
- 10 Extração de Copolímeros em Multibloco
- 15 Os estudos de extração dos polímeros dos Exemplos 5, 7 e Exemplo Comparativo E\* são conduzidos. Nos experimentos, a amostra de polímero é pesada dedal de extração de frita de vidro e adaptado a um extrator do tipo Kumagawa. O extrator com a amostra é purgado com nitrogênio, e um

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

Qualquer éter remanescente no extrator é purgado a seco com nitrogênio. Um segundo frasco limpo de fundo redondo carregado com 350 ml de hexano é então conectado ao extrator. O hexano é aquecido até refluxo com agitação e mantido sob refluxo durante 24 horas após se observar pela primeira vez condensação de hexano no dedal. O aquecimento é então interrompido e o frasco deixado esfriar. Qualquer hexano remanescente no extrator é transferido de volta ao frasco. O hexano é removido por evaporação sob vácuo à temperatura ambiente, e o qualquer resíduo restante no frasco é transferido para um frasco pesado em lavagens sucessivas com hexano. O hexano no frasco é evaporado através de purga com nitrogênio e o resíduo secado a vácuo da noite para o dia a 40°C.

A amostra de polímero restante no dedal após extração é transferida do dedal para um frasco pesado e secada a vácuo da noite para o dia a 40°C. Os resultados constam da Tabela 7.

Tabela 7

| Amostra  | peso<br>(g) | Solúvel<br>em éter<br>(g) | Solúvel em<br>éter<br>(percentual) | C <sub>8</sub><br>Mole<br>por<br>cento <sup>1</sup> | Solúvel em<br>hexano<br>(g) | Solúvel em<br>haxano<br>(percentual) | C <sub>8</sub><br>mole<br>por<br>cento | C <sub>8</sub><br>mole<br>por<br>cento <sup>1</sup> | Resíduo<br>C <sub>8</sub> mole<br>por<br>cento <sup>1</sup> |
|----------|-------------|---------------------------|------------------------------------|---|-----------------------------|--------------------------------------|--|---|---|
| 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   |   |

<sup>1</sup> Determinado por <sup>13</sup>C NMR

Polímero adicional de Exemplos 19 A-J, Polimerização contínua em solução, Catalisador A1/B2+DEZ

Para Exemplos 19 A-I

Executam-se polimerizações em soluções contínuas num reator bem misturado controlado por computador. Solvente de alcanos misturados purificados (ISOPAR™ E obtênelvel de ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (onde usado) são combinados e alimentados num reator de 27 galões. As alimentações para o reator são medidas por controladores de fluxo de massa. A temperatura da corrente alimentadora é controlada pelo uso de um trocador de calor resfriado por glicol antes de entrar no reator. As soluções de componente catalisador são dosadas usando bombas e medidores de fluxo de massa.

O reator é usado cheio de líquido em pressão de aproximadamente 3,795 MPa (550 psig). Após sair do reator, injeta-se água e aditivo na solução polimérica. A água hidrolisa os catalisadores e termina as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida em preparação para uma desvolatilização de dois estágios. O solvente e os monômeros que não reagiram são removidos durante o processo de desvolatilização. O polímero fundido é bombeado para uma matriz para corte em pelotas subaquática.

Para Exemplo 19J

São executadas polimerizações contínuas em solução num reator autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos misturados purificados (ISOPAR™ E obtênelvel de ExxonMobil Chemical Company), etileno a 1,22 kg/h (2,70 libras/h), 1-octeno, e hidrogênio (onde usado) são alimentados num reator de 3,8 L equipado com uma camisa para controle de temperatura e um par termoelétrico interno. O solvente alimentado no reator é medido por um controlador de fluxo de massa. Uma bomba de diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão do reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral se

encaminha para prover fluxos de descarga pra as linhas de injeção de catalisador e co-catalisador e para o agitador de reator. Estes fluxos são medidos por medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados por válvulas de controle ou pelo ajuste manual de válvulas de injeção. Combina-se o solvente restante com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (onde usado) e alimenta-seno reator. Usa-se o controlador de fluxo de massa para liberar o hidrogênio para o reator quando necessário. Controla-se a temperatura da solução de solvente/monômero pelo uso de um trocador de calor antes de entrar no reator. Esta corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componentes catalisadores são dosadas usando bombas e medidores de fluxo, combinadas com o solvente de descarga de catalisador e introduzidas no fundo do reator. O reator opera cheio de líquido a 3,45 MPa (500 psig) com agitação vigorosa. Remove-se o produto através de linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída são traçadas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida pela adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída junto com quaisquer estabilizadores ou outros aditivos e passando a mistura através de um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida passando a mistura através de um trocador de calor antes da desvolatilização. A corrente de produto é recuperada por extrusão usando uma extrusora desvolatilizadora e pelotizador resfriado com água. Os detalhes de processo e resultados estão contidos na Tabela 8. As propriedades de polímero selecionadas são providas nas Tabelas 9A-C.

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

Tabela 8. Condições de polimerização

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

<sup>1</sup> cm<sup>3</sup>/min padrão<sup>2</sup> Dimetil [N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido) (2-isopropil-fenil) (α-naftalen-2-diil) (piridin-2-diil)metano]háfnio<sup>3</sup> Dimetil bis-(1-(2-metil-ciclo-hexil)etil)2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil imino)zircônio<sup>4</sup> ppm no produto final calculado por balanço de massa; <sup>5</sup> taxa de produção de polímero;<sup>6</sup> porcentagem em peso de conversão de etileno no reator; <sup>7</sup> Eficiência, kg de polímero/g de M onde g de M = g de Hf + g de Zn.

Tabela 9A. Propriedades físicas de polímero

| Ex. | Densidade<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | I <sub>2</sub> | I <sub>10</sub> | I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub> | M <sub>w</sub><br>(g/mol) | Mn<br>(g/mol) | Mw/Mn<br>Calor<br>de<br>fusão<br>(J/g) | T <sub>m</sub><br>(°C) | T <sub>c</sub><br>(°C) | TCRYSTAF<br>(°C) | Tm-<br>TCRYSTAF<br>(°C) | Área de<br>pico<br>CRYSTAF<br>(% em<br>peso) |
|-----|-----------------------------------|----------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------|---------------|--|------------------------|------------------------|------------------|-------------------------|--|
| 19A | 0,8781                            | 0,9            | 6,4             | 6,9                             | 123700                    | 61000         | 2,0                                    | 56                     | 119                    | 97               | 46                      | 73   |
| 19B | 0,8749                            | 0,9            | 7,3             | 7,8                             | 133000                    | 44300         | 3,0                                    | 52                     | 122                    | 100              | 30                      | 92   |
| 19C | 0,8753                            | 5,6            | 38,5            | 6,9                             | 81700                     | 37300         | 2,2                                    | 46                     | 122                    | 100              | 30                      | 92   |
| 19D | 0,8770                            | 4,7            | 31,5            | 6,7                             | 80700                     | 39700         | 2,0                                    | 52                     | 119                    | 97               | 48                      | 72   |
| 19E | 0,8750                            | 4,9            | 33,5            | 6,8                             | 81800                     | 41700         | 2,0                                    | 49                     | 121                    | 97               | 36                      | 84   |
| 19F | 0,8652                            | 1,1            | 7,5             | 6,8                             | 124900                    | 60700         | 2,1                                    | 27                     | 119                    | 88               | 30                      | 89   |
| 19G | 0,8649                            | 0,9            | 6,4             | 7,1                             | 135000                    | 64800         | 2,1                                    | 26                     | 120                    | 92               | 30                      | 90   |
| 19H | 0,8654                            | 1,0            | 7,0             | 7,1                             | 131600                    | 66900         | 2,0                                    | 26                     | 118                    | 88               | -                       | -  |
| 19I | 0,8774                            | 11,2           | 75,2            | 6,7                             | 66400                     | 33700         | 2,0                                    | 49                     | 119                    | 99               | 40                      | 79   |
| 19J | 0,8995                            | 5,6            | 39,4            | 7,0                             | 75500                     | 29900         | 2,5                                    | 101                    | 122                    | 106              | -                       | -  |

Tabela 9B. Propriedades físicas de polímero de película moldada por compressão

| Exemplo | Densidade<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Índice de deformação<br>imediatamente após 100% de deformação de deformação | Deformação imediata após 300% de deformação de deformação | Deformação imediata após 500% de deformação de deformação | Recuperação após 100% de deformação | Recuperação após 300% de deformação | Recuperação após 500% de deformação |
|---------|-----------------------------------|---|---|---|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 19A     | 0,878                             | 0,9   | 15  | 63  | 131                                 | 85                                  | 79                                  |
| 19B     | 0,877                             | 0,88  | 14  | 49  | 97                                  | 86                                  | 84                                  |
| 19F     | 0,865                             | 1   | -   | -   | 70                                  | -                                   | 87                                  |
| 19G     | 0,865                             | 0,9   | -   | -   | 66                                  | -                                   | -                                   |
| 19H     | 0,865                             | 0,92  | -   | 39  | -                                   | -                                   | 87                                  |

Tabela 9C. Índice de bloco (BI) médio para polímeros exemplares<sup>1</sup>

| Exemplo      | Zn/C <sub>2</sub> <sup>2</sup> | 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     |

<sup>1</sup> Informação adicional relativa ao cálculo dos índices de bloco para vários polímeros está divulgada no pedido de patente U.S. serial nº \_\_\_\_\_ (inserir quando conhecido) depositado simultaneamente, documento de procurador N° 385063-999558, intitulado "Ethylene/α-Olefin Block Interpolymers" ("Interpolímeros em bloco de etileno/α-olefina"), depositado em 15 de março de 2006, em nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et. al. e transferido para Dow Global Technologies Inc., a divulgação do qual aqui se incorpora, em sua totalidade, por referência.

<sup>15</sup> <sup>2</sup> Zn/C<sub>2</sub>\*1000=(fluxo de alimentação de Zn\*concentração de Zn/1000000/Mw de Zn)(fluxo de alimentação total de etileno\*(taxa de conversão de 1-fração de etileno)/Mw de etileno)\*1000. Por favor note que "Zn" em "Zn/C<sub>2</sub>\*1000" refere-se à quantidade de zinco em dietil zinco (DEZ) usada no processo de polimerização e, "C<sub>2</sub>" refere-se à quantidade usada de etileno no processo de polimerização. Componentes de interpolímero em multiblocos de etileno/α-olefina particularmente úteis para composições de película

<sup>25</sup> Descobriu-se que alguns interpolímeros em multiblocos de etileno/α-olefina são particularmente vantajosos em composições apropriadas para películas. Por exemplo, os interpolímeros em multiblocos de etileno/α-olefina especialmente úteis são aqueles com uma densidade (medida de acordo com ASTM D-792) geralmente maior que cerca de 0,89 g/cm<sup>3</sup>, especialmente de cerca de 0,89 g/cm<sup>3</sup> a cerca

de 0,94 g/cm<sup>3</sup>, e mais preferivelmente de cerca de 0,91 g/cm<sup>3</sup> a cerca de 0,93 g/cm<sup>3</sup>. Os interpolímeros com esta densidade podem ser usados sozinhos ou misturados com outros polímeros para preparar composições apropriadas para películas com propriedades vantajosas.

- 5 Semelhantemente, o peso molecular dos interpolímeros em multiblocos de etileno/α-olefina acima mencionados devem usualmente ser considerados quando se seleciona o dito interpolímero para uma dada aplicação de película.
- 10 Convenientemente, indica-se o peso molecular dos interpolímeros usando uma medida de índice de fusão de acordo com ASTM D-1238, Condição 190°C/2,16 kg (antigamente conhecida como "Condição E" e também conhecida como I<sub>2</sub>). O índice de fusão é inversamente proporcional ao peso molecular do polímero. Portanto, quanto maior for o peso molecular, menor será o índice de fusão, embora a relação não seja linear. O índice de fusão para os interpolímeros acima que podem ser especialmente úteis para composições peliculares,
- 15 geralmente, é de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 1,0 g/10 min, preferivelmente de cerca de 0,2 g/10 min a cerca de 0,8 g/10 min, e especialmente de cerca de 0,3 g/10 min a cerca de 0,6 g/10 min. Interpolímeros com este índice de fusão podem ser usados sozinhos ou misturados com outros polímeros para preparar composições apropriadas para películas com propriedades vantajosas.
- 20 Outras medidas úteis para caracterizar o peso molecular dos interpolímeros vantajosos envolvem determinações de índice de fusão com pesos maiores, tais como, por exemplo comum, ASTM D-1238, Condição 190°C/10 kg (antigamente conhecida como "Condição N" e também conhecida como I<sub>10</sub>). A razão de uma determinação de índice de fusão de peso maior para uma determinação de peso menor é conhecida como razão de fluxo de massa fundida, e para valores
- 25 medidos de índice de fusão I<sub>10</sub> e I<sub>2</sub>, a razão de fluxo de massa fundida é convenientemente designada com I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>. Para os interpolímeros especialmente úteis na presente

invenção, a razão de fluxo de massa fundida é, freqüentemente, de pelo menos cerca de 4, e preferivelmente de cerca de 4 a cerca de 10, e mais preferivelmente de cerca de 6 a cerca de 8. Os 5 interpolímeros com estas razões de fluxo de massa fundida podem ser usados sozinhos ou misturados com outros polímeros para preparar composições apropriadas para películas com propriedades vantajosas.

Composições compreendendo os componentes de interpolímero 10 em multiblocos de etileno/α-olefina

A composição específica escolhida para uma dada película dependerá do tipo de película, do número de camadas, sua aplicação desejada e propriedades desejadas. Tais propriedades incluem, por exemplo, características de 15 processamento, de resistência, de vedação térmica, ou de aderência. Usando misturas apropriadas é possível se obter desempenho melhorado ou combinações melhoradas de propriedades desejadas de uma película.

Numa incorporação pode ser usada uma composição 20 compreendendo um único interpolímero em multiblocos de etileno/α-olefina descrito acima. Alternativamente, pode ser usada uma composição compreendendo dois ou mais interpolímeros em multiblocos de etileno/α-olefina acima descritos (cada um deles tendo uma ou mais propriedades 25 diferentes). Já outra alternativa envolve usar uma composição compreendendo um ou mais dos interpolímeros em multiblocos de etileno/α-olefina acima descritos misturados com um ou mais outros polímeros tais como homopolímeros ou interpolímeros de etileno 30 substancialmente lineares (SLEP), polietileno de baixa densidade de alta pressão (LDPE), copolímero de etileno/acetato de vinila (EVA), copolímeros de etileno/ácido carboxílico e ionômeros dos mesmos, polibutileno (PB), e polímeros de α-olefinas tais como 35 polietileno de alta densidade, polietileno de média densidade, polipropileno, interpolímeros de etileno/propileno, polietileno linear de baixa densidade

(LLDPE) e polietileno de ultrabaixa densidade, bem como polímeros modificados por enxerto, e combinações dos mesmos incluindo densidade, MWD, e/ou combinações de comonômeros tais como aquelas divulgadas, por exemplo, 5 por Smith na patente U.S. nº 5.032.463 que aqui se incorpora por referência. Para películas de multicamadas pode ser preferível em algumas circunstâncias que as camadas peliculares externas (alternativamente referidas na técnica como "camadas peliculares" ou "camadas superficiais") e/ou as camadas seladoras compreendem interpolímero em multiblocos de etileno/α-olefina, 10 interpolímero e/ou homopolímero de etileno substancialmente linear, ou uma mistura dos mesmos. Embora elas dependam freqüentemente das propriedades 15 desejadas, as composições preferíveis para películas compreendem, freqüentemente, pelo menos cerca de 20, mais preferivelmente pelo menos cerca de 30, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 50 por cento em peso de interpolímero em multiblocos de etileno/α-olefina 20 baseado no peso total da composição. Freqüentemente é desejável incluir um segundo polímero ou mistura polimérica preparada com um catalisador de Ziegler, um catalisador de geometria constrita, ou uma combinação dos mesmos. Os segundos polímeros particularmente úteis 25 incluem por exemplo, SLEP, LLDPE, LDPE e misturas dos mesmos tal como descrito, por exemplo, nas patentes U.S. nºs 5.844.045, 5.847.053 e 6.111.023. Tais polímeros são vendidos comercialmente por, por exemplo, The Dow Chemical Company e Exxon, sob as denominações comerciais 30 AFFINITY®, ELITE™, DOWLEX™, e EXACT™.

As composições acima podem ser formadas por qualquer método conveniente. Por exemplo, as misturas acima podem ser preparadas misturando ou amassando os respectivos componentes numa temperatura em torno ou acima da 35 temperatura de ponto de fusão de um ou mais dos componentes. Para a maioria das composições de interpolímero em multiblocos de etileno/α-olefina, esta

temperatura pode estar acima de 130°C, muitíssimo geralmente acima de 145°C, e muitíssimo preferivelmente acima de 150°C. Podem ser empregados os equipamentos típicos para misturar ou amassar polímero que sejam capazes de atingir as temperaturas desejadas e plastificar sob fusão a mistura. Estes incluem, moinhos, amassadores, extrusoras (tanto de um só parafuso como de parafuso duplo), misturadores Banbury, calandra, e similares. A seqüência de misturação e o método podem depender da composição final. Pode-se também employar uma combinação de misturadores de batelada Banbury e misturadores contínuos, tal como um misturador Banbury seguido por um misturador de moinho seguido por uma extrusora.

Outro método para formar as composições acima compreende polimerização no sítio divulgada na patente U.S. nº 5.844.045 nos nomes de Brian W.S. Kolthammer e Robert S. Cardell, a divulgação da qual aqui se incorpora em sua totalidade por referência. A patente U.S. nº 5.844.045 descreve inter alia, interpolimerizações de etileno e alfa-olefinas de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> usando pelo menos um catalisador homogêneo em pelo menos um reator e pelo menos um catalisador heterogêneo em pelo menos um outro reator. Os reatores múltiplos podem ser operados em série ou em paralelo ou qualquer combinação dos mesmos, com pelo menos um reator empregado para preparar um interpolímero em multiblocos de etileno/α-olefina acima descrito. Desta maneira, podem ser preparadas misturas em processos em solução que compreendem catalisadores de geometria constricta, catalisadores de Ziegler, e combinações dos mesmos. Tais misturas compreendem, por exemplo, um ou mais interpolímeros em multiblocos de etileno/α-olefina (descritos acima e em PCT/US2005/008917 depositado em 17 de março de 2004), um ou mais polímeros de distribuição de peso molecular ampla (por exemplo, polímeros de etileno heterogeneamente ramificados descritos, por exemplo, na patente U.S. nº 5.847.053), e/ou um ou mais

polímeros de distribuição de peso molecular estreita (por exemplo, polímeros descritos na patente U.S. nº 3.645.992 (Elston) ou na patente U.S. nº 5.272.236).

A polimerização no sítio usando, em série, reatores de polimerização em solução pode ser particularmente preferível quando se preparam misturas compreendendo pelo menos um polímero de alto peso molecular de distribuição de peso molecular estreita e pelo menos um polímero de distribuição de peso molecular ampla produzido com um catalisador de Ziegler. Isto porque, freqüentemente, ela requer solvente substancial para preparar polímero de alto peso molecular enquanto que o uso de catalisadores de Ziegler requer, freqüentemente, temperaturas mais elevadas que os catalisadores homogêneos. Assim, o uso de temperaturas mais elevadas com o catalisador de Ziegler num reator subsequente facilitará a evaporação do solvente em excesso. Além disso, outra vantagem de usar em série reatores em solução para preparar os produtos da invenção é que pode ser preparado um produto de peso molecular extremamente alto (por exemplo,  $I_2$  de 0,05 g/10 min ou menor) e incorporado no produto acabado, embora, freqüentemente, produto de peso molecular extremamente alto não possa se fisicamente isolado sem incrustações catastróficas de reator. Dessa forma, para aquelas "misturas" que incorporam um componente de peso molecular muito elevado, freqüentemente, ainda não será possível uma mistura física ou discreta, uma vez que o primeiro componente não pode ser isolado.

Descobriu-se que algumas composições compreendendo os interpolímeros em multiblocos de etileno/α-olefina acima mencionados, opcionalmente misturados com outros polímeros são particularmente apropriados para películas. Portanto, embora o interpolímero em multiblocos de etileno/α-olefina possa ser usado sozinho, misturado com outro interpolímero em multiblocos de etileno/α-olefina, ou misturado com algum outro polímero, freqüentemente, é preferível que a composição total tenha determinadas

propriedades. Por exemplo, são composições especialmente úteis aquelas com uma densidade total (medida de acordo com ASTM D-792) geralmente maior que cerca de 0,89 g/cm<sup>3</sup>, especialmente de cerca de 0,89 a cerca de 0,95 g/cm<sup>3</sup>, e 5 mais preferivelmente de cerca de 0,91 g/cm<sup>3</sup> a cerca de 0,93 g/cm<sup>3</sup>, e ainda mais preferivelmente de cerca de 0,915 g/cm<sup>3</sup> a cerca de 0,927 g/cm<sup>3</sup>.

Semelhantemente, o peso molecular da composição total deve ser usualmente considerado. Convenientemente, 10 indica-se o peso molecular da composição total usando uma medida de índice de fusão de acordo com ASTM D-1238, Condição 190°C/2,16 kg (antigamente conhecida como "Condição E" e também conhecida como I<sub>2</sub>). O índice de fusão é inversamente proporcional ao peso molecular do 15 polímero. Portanto, quanto maior for o peso molecular, menor será o índice de fusão, embora a relação não seja linear. O índice de fusão para as composições que podem ser especialmente úteis para composições peliculares, geralmente, é de cerca de 0,1 g/10 min a cerca de 1,5 20 g/10 min, preferivelmente de cerca de 0,2 g/10 min a cerca de 1,2 g/10 min, e especialmente de cerca de 0,4 g/10 min a cerca de 1,1 g/10 min.

Outras medidas úteis para caracterizar o peso molecular das composições vantajosas envolvem determinações de 25 índice de fusão com pesos maiores, tais como, por exemplo comum, ASTM D-1238, Condição 190°C/10 kg (antigamente conhecida como "Condição N" e também conhecida como I<sub>10</sub>). A razão de uma determinação de índice de fusão de peso maior para uma determinação de peso menor é conhecida 30 como razão de fluxo de massa fundida, e para valores medidos de índice de fusão I<sub>10</sub> e I<sub>2</sub>, a razão de fluxo de massa fundida é convenientemente designada com I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>. Para as composições especialmente úteis na presente invenção, a razão de fluxo de massa fundida é, 35 freqüentemente, de pelo menos cerca de 4, e preferivelmente de cerca de 5 a cerca de 11, e mais preferivelmente de cerca de 6 a cerca de 10.

As composições particularmente preferíveis para películas exibem, freqüentemente, um pico de DSC mais alto entre cerca de 110 e cerca de 140°C, mais preferivelmente entre cerca de 115 e cerca de 130°C, e muitíssimo preferivelmente entre cerca de 119 e cerca de 126°C.

5 Estas composições preferíveis também exibem freqüentemente um pico de CRYSTAF mais alto entre cerca de 55 e cerca de 95°C, mais preferivelmente entre cerca de 60 e cerca de 90°C, e muitíssimo preferivelmente entre cerca de 65 e cerca de 85°C. Descobriu-se ser vantajosa a polidispersividade de cerca de 1 a cerca de 4,5, mais preferivelmente entre cerca de 1,25 e cerca de 4,25, e muitíssimo preferivelmente entre cerca de 1,5 e cerca de 3,75.

10 15 As películas confeccionadas com as composições da presente invenção exibem freqüentemente dilaceramento de Elmendorf médio (ASTM 1922) de pelo menos cerca de 185, preferivelmente de pelo menos 250, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 400, ainda mais preferivelmente de pelo menos cerca de 450 g/milipolegada, na MD (direção de máquina). As películas confeccionadas com as composições da presente invenção também exibem freqüentemente um impacto de dardo normalizado (ASTM D1709) de pelo menos cerca de 40, preferivelmente de pelo menos cerca de 150,

20 25 mais preferivelmente de pelo menos cerca de 200, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 250, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 300, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 400 g/milipolegada. A claridade (ASTM D1746) de películas

30 35 confeccionadas com as composições da presente invenção pode variar de cerca de 5 a cerca de 40, mais preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 30 enquanto que a névoa (ASTM D1003) pode variar de cerca de 5 a cerca de 40, mais preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 35.

As composições da presente invenção podem ser otimizadas a fim de que as películas resultantes tenham uma ou mais propriedades desejadas. Se for desejado que uma película

tenha uma boa tenacidade, por exemplo, dilaceramento, descobriu-se que composições particularmente desejáveis compreenderão uma fração polimérica que elui acima de cerca de 60°C quando fracionada usando TREF e/ou nenhuma fração polimérica substancial que elui de cerca de 30°C a cerca de 55°C, preferivelmente nenhuma fração polimérica substancial que elui de cerca de 40°C a cerca de 50°C quando fracionada usando TREF. Embora não desejando estar ligado a qualquer teoria particular, acredita-se que frações poliméricas que eluem de cerca de 30°C a cerca de 55°C não contribuem para e podem, de fato, enfraquecer a matriz da película. Composições tendo as características de TREF acima mencionadas podem ser confeccionadas e selecionadas por qualquer pessoa de treino habitual na técnica tendo a vantagem da especificação instantânea e usando experimentação rotineira.

Dependendo da quantidade e do tipo do agente de transferência de cadeia empregado para preparar o interpolímero em multiblocos de etileno/α-olefina, as composições da presente invenção podem ainda compreender o resíduo do agente, ou agentes, de transferência de cadeia que empregado. Resíduo significa uma quantidade analiticamente detectável ou do agente de transferência de cadeia original ou de um derivado do mesmo, por exemplo compostos de zinco ou de alumínio.

As composições em multiblocos da presente invenção (tanto misturas de polímeros como polímeros puros) incluem aquelas composições de densidade variando de cerca de 0,915 a cerca de 0,922 g/cm<sup>3</sup> com um CDBI (como se usa aquele termo na patente U.S. nº 5.844.045 e em WO 93/04486 publicado em 4 de março de 1993, ambas as quais aqui se incorporam por referência) de menos que cerca de 95%, freqüentemente têm menos que cerca de 48%, preferivelmente menos que cerca de 46%, mais preferivelmente menos que cerca de 45%, mais preferivelmente menos que cerca de 38%, mais preferivelmente menos que cerca de 30%, mais

preferivelmente menos que cerca de 25%, mais preferivelmente menos que cerca de 18%, mais preferivelmente menos que cerca de 13%, mais preferivelmente menos que cerca de 8% mas pelo menos 5 cerca de 7% (da composição total que elui acima de 30°C) eluindo entre 30°C a 85°C usando a técnica ATREF anteriormente estabelecida.

Descobriu-se também que as composições da presente invenção (tanto misturas de polímeros como polímeros 10 puros) de densidade variando de cerca de 0,922 a cerca de 0,927 g/cm<sup>3</sup> com um CDBI (como se usa aquele termo na patente U.S. nº 5.844.045 e em WO 93/04486 publicado em 4 de março de 1993, ambas as quais aqui se incorporam por referência) de menos que cerca de 95%, freqüentemente têm 15 menos que cerca de 48%, preferivelmente menos que cerca de 46%, mais preferivelmente menos que cerca de 33%, mais preferivelmente menos que cerca de 28%, mais preferivelmente menos que cerca de 24%, mais preferivelmente menos que cerca de 20%, mais 20 preferivelmente menos que cerca de 14%, mais preferivelmente menos que cerca de 11%, mais preferivelmente menos que cerca de 10% mas pelo menos cerca de 9% (da composição total que elui acima de 30°C) eluindo entre 30°C a 85°C usando a técnica ATREF 25 anteriormente estabelecida.

#### Aditivos úteis

Aditivos tais como: antioxidantes (por exemplo, fenólicos impedidos (tais como IRGANOX RTM 1010 ou IRGANOX RTM 1076); fosfitos (por exemplo, IRGAFOS RTM 168) todas 30 denominações comerciais de Ciba Geigy); aditivos de aderência (por exemplo, PIB), PEPQ™ (uma denominação comercial de Sandoz Chemical, cujo ingrediente principal acredita-se ser fosfonito de bifenila); pigmentos; corantes; cargas, e similares, também podem ser usados 35 nos interpolímeros e copolímeros, na medida em que lês não interfiram com as propriedades desejadas. A película fabricada também pode conter aditivos para melhorar suas

características antiaderentes e de coeficiente de atrito incluindo, mas não se limitando a, dióxido de silício tratado e não tratado, talco, carbonato de cálcio, e argila, assim como amidas primárias e secundárias de ácidos graxos, revestimentos de silicone, etc. Outros aditivos para melhorar as características antinévoa de película também podem ser adicionados, tal como descrito, por exemplo, na patente U.S. nº 4.486.552 (Niemann), a divulgação da qual aqui se incorpora por referência.

Outros aditivos ainda, tais como compostos de amônio quaternário, sozinhos ou combinados com EAA ou com outros polímeros funcionais, também podem ser adicionados para melhorar as características antiestáticas de película e permitir embalar mercadoria eletronicamente sensíveis.

Estruturas peliculares apropriadas

Estruturas peliculares confeccionadas com as composições da presente invenção podem ser produzidas usando técnicas convencionais de extrusão por vazamento ou por bolha simples assim como técnicas elaboradas tais como "estrutura de estiramento" ou o processo de "bolha dupla" ou de "bolha aprisionada".

O termo "estirado" e o termo "orientado", são usados aqui e na técnica de modo permutável, embora a orientação seja realmente a consequência do estiramento de uma película.

por exemplo, por impulso de pressão de ar interno no tubo ou por arrasto da estrutura de estiramento nas bordas da película.

Descrevem-se os processos de película de bolha expandida, por exemplo em The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Terceira Edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1981. Volume 16, páginas 416-417 e Volume 18, páginas 191-192, cujas divulgações aqui se incorporam por referência. Os processos para manufaturar película orientada biaxialmente tal como o processo de "bolha dupla" descrito na patente U.S. nº 3.456.044 (Pahlke), e outros processos apropriados para preparar película orientada ou estirada biaxialmente estão descritos nas

patentes U.S. nºs 4.865.902 (Golike et al.), 4.352.849 (Mueller), 4.820.557 (Warren), 4.927.708 (Herran et al.), 4.963.419 (Lustig et al.), e 4.952.451 (Mueller), as divulgações das quais aqui se incorporam por referência.

5 As estruturas peliculares também podem ser confeccionadas tal como descritas na técnica de estrutura de estiramento, tal como aquela usada para polipropileno orientado.

Outras técnicas de fabricação de película de multicamadas 10 para aplicações em embalagens para alimentos estão descritas em Packaging Foods With Plastics, por Wilmer A. Jenkins e James P. Harrington (1991), páginas 19-27, e em "Coextrusion Basics" por Thomas I. Butler, Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties, páginas 31-80 15 (publicado por TAPPI Press (1992)), as divulgações dos quais aqui se incorporam por referência.

Tal como divulgado por Pahlke na patente U.S. nº 3.456.044 e comparando com o método de bolha simples, o processo de "bolha dupla" ou "bolha aprisionada" pode 20 aumentar significativamente uma orientação de película tanto na direção de máquina como na direção transversal. A orientação aumentada produz valores maiores de contração livre quando se aquece subseqüentemente a película. Também, Pahlke na patente U.S. nº 3.456.044 e 25 Lustig et al. na patente U.S. nº 5.059.481 (aqui incorporada por referência) divulgam que materiais de polietileno de baixa densidade e de polietileno de ultrabaixa densidade exibem, respectivamente, baixas propriedades de máquina e de contração transversal quando 30 produzidos pelo método de bolha simples, por exemplo, cerca de 3% de contração livre em ambas as direções. Entretanto, em contraste com materiais peliculares conhecidos, e particularmente em contraste com aqueles divulgados por Lustig et al. nas patentes U.S. nºs 35 5.059.481, 4.976.898 e 4.863.769, bem como em contraste com aqueles divulgados por Smith na patente U.S. nº 5.032.463 (as divulgações das quais aqui se incorporam

por referência), as composições de interpolímeros únicas da presente invenção podem mostrar características de contração de bolha simples significativamente melhoradas tanto na direção de máquina como na direção transversal.

5 Adicionalmente, quando os interpolímeros únicos podem se fabricados pelo método de bolha simples em elevadas razões de explosão, por exemplo, maiores ou iguais a 2,5:1, ou, mais preferivelmente, pelo método de "bolha dupla" divulgado por Pahlke na patente U.S. nº 3.456.044

10 e por Lustig et al. na patente U.S. nº 4.976.898, é possível atingir boas características de contração tanto na direção de máquina como na direção transversal tornando as películas resultantes apropriadas para os propósitos de embalagem por encapamento contraído.

15 Calcula-se a razão de explosão, aqui abreviada por "BUR", pela equação:  $BUR = \text{diâmetro de bolha}/\text{diâmetro de matriz}$ . As películas olefínicas para envoltório e embalagem produzidas com as composições da presente invenção podem ser de uma só camada ou de multicamadas. A película

20 fabricada com as novas composições também pode ser co-extrudada com as outras camadas ou a película pode ser laminada sobre outras camadas numa operação secundária, tal como aquela descrita em *Packaging Foods With Plastics*, por Wilmer A. Jenkins e James P. Harrington

25 (1991) ou aquela descrita em "Coextrusion For Barrier Packaging" por W. J. Schrenk e C. R. Finch, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, 15-17 de junho (1981), páginas 211-229, as divulgações das quais aqui se incorporam por referência. Se uma película de uma só

30 camada for produzida via película tubular (isto é, técnicas de película expandida) ou matriz plana (isto é, película vazada) tal como descrito por K. R. Osborn e W. A. Jenkins em "Plastics Films, Technology and Packaging Applications" (Technomic Publishing Co., Inc. (1992)), a

35 divulgação da qual aqui se incorpora por referência, então a película deverá passar por uma etapa adicional de pós-extrusão de laminação por extrusão ou adesiva sobre

outras camadas de material de embalagem para formar uma estrutura de multicamadas. Se a película for uma co-extrusão de duas ou mais camadas (também descrito por Osborn e Jenkins), a película poderá ser ainda laminada sobre camadas adicionais de materiais de embalagem, dependendo dos outros requisitos físicos da película final. "Laminations Vs. Coextrusion" por D. Dumbleton (Converting Magazine, setembro de 1992), a divulgação da qual aqui se incorpora por referência, também discute laminação contra co-extrusão. Películas de uma só camada e co-extrudadas também podem passar por outras técnicas de pós-extrusão, tal como um processo de orientação biaxial.

O revestimento por extrusão é ainda outra técnica para produzir estruturas peliculares de multicamadas usando as novas composições aqui descritas. As novas composições compreendem pelo menos uma camada da estrutura pelicular. Semelhante à estrutura vazada, o revestimento por extrusão é uma técnica de matriz plana. Pode-se revestir um vedante sobre um substrato ou na forma de uma só camada ou de um extrudado co-extrudado.

Geralmente para uma estrutura pelicular de multicamadas, as novas composições aqui descritas compreendem pelo menos uma camada da estrutura pelicular de multicamadas total. Outras camadas da estrutura de multicamadas incluem, mas não se limitam a camadas de barreira, e/ou camadas de amarração, e/ou camadas estruturais. Pode-se usar vários materiais para estas camadas, com alguns deles sendo usado como mais de uma camada na mesma estrutura pelicular. Alguns destes materiais incluem: folha metálica fina, náilon, copolímeros de etileno/álcool vinílico (EVOH), poli(cloreto de vinilideno) (PVDC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno orientado (OPP), copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA), copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), LLDPE, HDPE, LDPE,

polímeros adesivos enxertados (por exemplo, polietileno enxertado com anidrido maleico), e papel. Geralmente, as estruturas peliculares de multicamadas compreendem de 2 a cerca de 7 camadas.

- 5 A composição específica usada para construir uma dada camada de película dependerá das propriedades desejadas na película assim como de considerações de processamento. Dependendo de suas várias propriedades, podem ser usadas monocamadas em qualquer um dos vários métodos de embalagem, mas como um problema prático, películas de uma só camada se adaptam melhor para uso no método de embalagem pelicular e no método de sobre-empacotamento por estiramento onde a transmissão de oxigênio pode ser importante. A transmissão de oxigênio é particularmente vantajosa em embalagem por encapamento estirado de cortes individuais de carne vermelha (isto é, carne embrulhada "de reserva" onde o dono de mercearia/açougueiro de fato corta a carne principal em cortes menores para venda individual), onde a permeabilidade ao oxigênio permite que a carne vermelha fresca "viceje" para a cor vermelha brilhante desejada. A película útil para embalar os cortes individuais de carne vermelha terá contração mínima e boa capacidade de estiramento. Preferivelmente, a película é permeável ao oxigênio e possui boa recuperação elástica permitindo que o consumidor examine a carne sem deformar permanentemente a película tornando-as não atraente. A película usada para embalar porções individuais de carne vermelha também pode ser preparada como película contraível termicamente, mas a tecnologia atual não utiliza características de contração. Outras aplicações de película incluem, por exemplo, aplicações de cobertura estirada tais como mercadoria envolvida ou encapada estirada com uma película e depois permitir que a película contraia novamente. Estas películas podem também ser úteis para aplicações de sacas de embarque reforçadas, revestimentos de produtos industriais e ao consumidor, folhas e tubulações, forro de geomembrana,

películas agrícolas, películas de construção.

Uma monocamada para uso no método de encapar por estiramento que pode ser particularmente desejável é uma mistura de interpolímero de etileno/α-olefina em multiblocos e um copolímero de etileno/carbonila α,β-insaturada tal como EVA, EAA, EMAA, e seus sais de metais alcalinos (ionômeros), ésteres e outros derivados.

Para estruturas peliculares de multicamadas laminadas ou co-extrudadas (por exemplo, estruturas peliculares de 3 e 5 camadas), as composições de interpolímero de etileno/α-olefina em multiblocos aqui descritas podem ser usadas como uma camada-núcleo, como uma camada superficial externa, como uma camada intermediária e/ou como uma camada vedante interna da estrutura. Geralmente, para uma estrutura pelicular de multicamadas, o interpolímero de etileno/α-olefina em multiblocos compreende pelo menos 10 por cento da estrutura pelicular de multicamadas total. Outras camadas da estrutura de multicamadas incluem, mas não se limitam a camadas de barreira, e/ou camadas de amarração, e/ou camadas estruturais. Vários materiais podem ser usados para estas camadas, com algumas delas sendo usadas como mais de uma camada na estrutura pelicular. Alguns destes materiais incluem: folha metálica fina, náilon, copolímeros de etileno/álcool vinílico (EVOH), poli(cloreto de vinilideno) (PVDC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno orientado (OPP), copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA), copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), ULDPE, LLDPE, HDPE, MDPE, LMDPE, LDPE, ionômeros, polímeros modificados por enxerto (por exemplo, polietileno enxertado com anidrido maleico), e papel. Geralmente, as estruturas peliculares de multicamadas compreendem de 2 a cerca de 7 camadas.

Numa incorporação aqui divulgada, uma estrutura pelicular de multicamadas compreende pelo menos três camadas (por exemplo, uma estrutura "A/B/A"), sendo que cada camada

externa compreende pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina em multiblocos, e pelo menos uma camada de núcleo ou oculta é um polietileno de baixa densidade ramificado de alta pressão (LDPE). Esta estrutura pelicular de multicamadas pode, freqüentemente, ter propriedades ópticas surpreendentemente boas, mantendo simultaneamente boas propriedades de resistência pelicular total. Geralmente, a razão das camadas da estrutura pelicular é tal que a camada-núcleo domina a estrutura pelicular em termo de sua porcentagem na estrutura inteira. A camada-núcleo deve ser pelo menos 33% da estrutura pelicular total (por exemplo, numa estrutura pelicular de três camadas, cada camada externa "A" compreende 33% em peso da estrutura pelicular total, enquanto que a camada-núcleo de LDPE (a camada "B") compreende 33% em peso da estrutura pelicular total). Numa estrutura pelicular de três camadas, preferivelmente, a camada-núcleo de LDPE compreende pelo menos cerca de 70% da estrutura pelicular total. Camadas ocultas adicionais também podem ser incorporadas nas estruturas pélículares sem prejuízo substancial das propriedades ópticas. Por exemplo, podem ser usadas camadas intermediárias ou de amarração compreendendo, por exemplo, copolímeros de etileno/acetato de vinila, copolímeros de etileno/ácido acrílico ou polietilenos modificados por enxerto de anidrido, ou podem ser usadas camadas de barreira compreendendo, por exemplo, copolímeros de cloreto de vinilideno/cloreto de vinila ou copolímeros de etileno/álcool vinílico. Numa estrutura pelicular de três camadas mais preferida, cada camada externa "A" compreende 15% em peso da estrutura pelicular total de pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina em multiblocos, e a camada-núcleo "B" compreende 70% em peso da estrutura pelicular total de LDPE. estrutura pelicular de multicamadas pode ser orientada e/ou irradiada (em qualquer ordem) para prover uma estrutura pelicular de contração de multicamadas ou um pacote

pelicular com capacidade de dilaceramento controlada. Para as estruturas peliculares de multicamadas aqui divulgadas tendo claridade óptica melhorada, o LDPE tem, geralmente uma densidade de cerca de 0,915 g/cm<sup>3</sup> a cerca de 0,935 g/cm<sup>3</sup>; um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 g/10 minutos a cerca de 10 g/10 minutos; e uma tensão de fusão de pelo menos cerca de 1 grama. Para claridade óptica melhorada, o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina em multiblocos tem, geralmente, uma densidade de cerca de 0,85 g/cm<sup>3</sup> a cerca de 0,96 g/cm<sup>3</sup>, preferivelmente de cerca de 0,9 g/cm<sup>3</sup> a cerca de 0,92 g/cm<sup>3</sup>; um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,2 g/10 minutos a cerca de 10 g/10 minutos, preferivelmente de cerca de 0,5 g/10 minutos a cerca de 2 g/10 minutos; uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) não maior que cerca de 3; e substancialmente um único pico de fusão determinado usando DSC.

As estruturas peliculares de multicamadas também podem ser permeáveis ao oxigênio ou usando interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina em multiblocos sozinhos, ou em combinação com outras camadas peliculares permeáveis ao oxigênio tais como, por exemplo, etileno/acetato de vinila (EVA) e/ou etileno/ácido acrílico (EAA). São de interesse particular as estruturas peliculares de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina em multiblocos/EAA/interpómero de etileno/ $\alpha$ -olefina em multiblocos e de LLDPE/interpómero de etileno/ $\alpha$ -olefina em multiblocos/LLDPE que podem ser substituídas por PVC e bem apropriadas para encapar por estiramento vários alimentos frescos, carnes vermelhas de corte para varejo, peixes, aves, vegetais, frutas, queijos, e outros produtos alimentícios destinados para exposição no varejo e que se beneficiam do acesso do oxigênio do ambiente ou devem respirar apropriadamente. Estas películas são preferivelmente preparadas como películas não contraíveis (por exemplo, sem orientação biaxial induzida por processamento de bolha dupla) com boas características

permeabilidade ao oxigênio, capacidade de estiramento, recuperação elástica e vedação térmica, e que podem ser obteníveis pelos atacadistas e varejistas em qualquer forma convencional, por exemplo, cilindros de abastecimento, bem como ser usados em equipamento convencional de embalagem.

Noutro aspecto, as estruturas peliculares de multicamadas podem compreender uma película de barreira ao oxigênio (por exemplo, SARAN<sup>TM</sup> uma película confeccionada de polímero de poli(cloreto de vinilideno) produzida por The Dow Chemical Company, ou resinas EVAL<sup>TM</sup> que são copolímeros de etileno/álcool vinílico produzidas por Eval Company of America, uma divisão de Kuraray of America, Inc., uma subsidiária possuída totalmente de Kuraray Ltd.). As propriedades de barreira ao oxigênio são importantes em aplicações peliculares tais como embalagens de cortes principais de carne (isto é, grandes corte de carne que são despachados para loja específica para corte adicional para consumo de consumidor específico). Tal como descrito por Davis et al. na patente U.S. nº 4.886.690, a camada de barreira ao oxigênio também pode ser designada como "descascável" para permitir remoção quando o corte principal embalado chega para o açougueiro/dono de mercearia; um design ou construção descascável é particularmente útil para embalagens peliculares a vácuo "case-ready" de porções individuais e elimina a necessidade de re-embalar para uma embalagem permeável ao oxigênio para vicejar o brilho vermelho brilhante.

As estruturas peliculares confeccionadas com ambos os interpolímeros aqui descritos também podem ser pré-formadas por qualquer método conhecido, tal como, por exemplo, por termoformação por extrusão, com respeito à forma e contornos do produto a ser embalado. A vantagem de se empregar estruturas peliculares pré-formadas será para complementar ou evitar uma dada operação particular de embalagem tal como aumento de capacidade de

estiramento, espessura reduzida de película para um dado requisito de estiramento, tempo de ciclo e reaquecimento reduzido, etc.

A espessura das estruturas peliculares de uma ou de multicamadas pode variar. Entretanto para ambas as estruturas aqui descritas, a espessura é, tipicamente, de cerca de 2,5 micrometros (0,1 milipolegada) a cerca de 1270 micrometros (50 milipolegadas), preferivelmente de cerca de 10 micrometros (0,4 milipolegada) a cerca de 381 micrometros (15 milipolegadas), e especialmente de cerca de 15 micrometros (0,6 milipolegada) a cerca de 102 micrometros (4 milipolegadas).

Estruturas peliculares confeccionadas com ambos os interpolímero de etileno/α-olefina em multiblocos aqui descritos podem mostrar reticulação por irradiação surpreendentemente mais eficiente quando comparada com a de um polímero de etileno/α-olefina polimerizado por Ziegler convencional comparativo. Como um aspecto desta invenção, aproveitando a irradiação eficiente destes polímeros únicos, é possível preparar estruturas peliculares com camadas peliculares reticuladas diferencial ou seletivamente. Para ainda aproveitar esta descoberta, podem ser formulados materiais específicos de camada pelicular, incluindo os interpolímeros de etileno/α-olefina em multiblocos presentes, com agentes pró-rad, tal como cianurato de trialila descrito por Warren na patente U.S. nº 4.957.790, e/ou inibidores de reticulação antioxidante, tal como hidroxitolueno butilado descrito por Evert et al. na patente U.S. nº 5.055.328.

A reticulação por irradiação também é útil para aumentar a faixa de temperatura de contração e a faixa de vedação térmica para as estruturas peliculares. Por exemplo, a patente U.S. nº 5.089.321, que aqui se incorpora por referência, divulga estruturas peliculares de multicamadas compreendendo pelo menos uma camada externa vedável termicamente e pelo menos uma camada-núcleo que

tem bom desempenho de reticulação por irradiação. Dentre as tecnologias de reticulação por irradiação, irradiação beta por fontes de feixe eletrônico e irradiação gama por um elemento radioativo tal como cobalto-60 são os métodos 5 muitíssimo comuns de reticular materiais peliculares.

Num processo de reticulação por irradiação, fabrica-se uma película termoplástica por um processo de película expandida e depois se expõe a dita película a uma fonte de irradiação (beta ou gama) numa dose de irradiação de 10 até 20 Mrad para reticular a película polimérica. A reticulação por irradiação pode ser induzida antes ou após a orientação pelicular final quando se desejam películas orientadas tais como para embalagens peliculares e de contração., entretanto, preferivelmente 15 a reticulação por irradiação é induzida antes da orientação final. Quando se preparam películas de embalagem pelicular e contraíveis termicamente por um processo onde irradiação de película ou pelota precede a orientação pelicular final, as películas mostram 20 invariavelmente tensão de contração mais elevada e tenderão produzir maior deformação de embalagem e enrolamento de papelão. Por outro lado, quando a orientação precede a irradiação, as películas resultantes mostram tensão de contração menor. Ao contrário da 25 tensão de contração, acredita-se que as propriedades de contração livre dos interpolímeros de etileno/α-olefina em multiblocos da presente invenção não são essencialmente afetadas pelo fato de se a irradiação precede ou segue a orientação pelicular final.

30 As técnicas de irradiação úteis para tratar as estruturas peliculares aqui descritas incluem técnicas conhecidas daqueles treinados na técnica. Preferivelmente, executa-se a irradiação usando um dispositivo de irradiação de feixe eletrônico (beta) num nível de dosagem de cerca de 35 0,5 mega-rad (Mrad) a cerca de 20 Mrad. Estruturas peliculares de contração fabricadas com os interpolímeros de etileno/α-olefina em multiblocos aqui descritos também

esperam exibir propriedades físicas melhoradas devido ao menor grau de ocorrência de cisão de cadeia como uma conseqüência do tratamento por irradiação.

Os interpolímeros, misturas, e películas desta invenção, 5 e os métodos para prepara-los, estão mais completamente descritos nos exemplos seguintes. Em geral, películas confeccionadas com as novas composições formuladas com interpolímero de etileno/α-olefina em multiblocos exibem, freqüentemente, boas propriedades de tração e impacto, 10 uma especialmente boa combinação de tração, escoamento e tenacidade (por exemplo, tenacidade e impacto de dardo). Adicionalmente, as películas freqüentemente exibiram propriedades semelhantes ou melhoradas sobre as películas confeccionadas com outras resinas em várias propriedades- 15 chave tais como impacto de dardo, tração na MD, tração na CD, tenacidade na MD, tenacidade na CD, dilaceramento ppt MD, dilaceramento ppt CD, dilaceramento Elmendorf B na CD, punção e bloco significativamente menor.

Exemplos da presente invenção

20 Os exemplos seguintes demonstram a faixa de propriedades obtêíveis por parâmetros variáveis da composição usados para confeccionar as películas. Os métodos de teste empregados nos exemplos abaixo descritos foram os seguintes:

25 Densidade- ASTM D-792.

Peso molecular- ASTM D-1238, Condição 190°C/2,16 kg (antigamente conhecida como "Condição E" e também conhecida como I<sub>2</sub>) e ASTM D-1238, Condição 190°C/10 kg (antigamente conhecida como "Condição N" e também 30 conhecida como I<sub>10</sub>).

A Tabela A contém os dados de caracterização das composições de vários exemplos e exemplos comparativos da presente invenção. Em geral, as composições contêm até 100% de um primeiro interpolímero mostrado como "% de primário" e até 63% de um segundo polímero mostrado como "% de secundário". O I<sub>2</sub> (g/10 min), I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>, e densidade (g/cm<sup>3</sup>) foram obtidos e são dados para a composição

total, o interpolímero primário, e o polímero secundário, se aplicável. As composições foram preparadas usando polimerização em solução. Os catalisadores empregados em cada reator estão declarados.

Tabela A- Dados de caracterização de composições exemplos

| Ex. | $I_2$<br>total | $I_2/I_{1,0}$<br>total | Densidade<br>Catalisador<br>de 1° | $I_2$<br>de 1°<br>Total de<br>1° | $I_2/I_{1,0}$<br>Densidade<br>de 1°<br>Total de<br>1° | Catalisador<br>de 2° | $I_2$<br>de 2°<br>Total de<br>2° | $I_2/I_{1,0}$<br>Densidade<br>de 2°<br>Total de<br>2° | $T_m$<br>(°C) | $T_c$<br>(°C) | $M_w/M_n$ |
|-----|----------------|------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---|----------------------|----------------------------------|---|---------------|---------------|-----------|
| 1   | 1,03           | 7,50                   | 0,915                             | OBC*                             | 0,3   | 39,0                 | ZN                               | 2,29  |               | 61,0          | 122,4     |
| 2   | 0,92           | 7,90                   | 0,915                             | OBC*                             | 0,3   | 0,894                | 39,0                             | 2,29  | 0,927         | 61,0          | 122,3     |
| 3   | 0,90           | 8,04                   | 0,916                             | OBC*                             | 0,3   | 0,894                | 39,0                             | 2,29  | 0,927         | 61,0          | 122,3     |
| 4   | 0,79           | 7,48                   | 0,919                             | OBC*                             | 0,43  | 6,67                 | 0,894                            | 37,0  | 1,28          | 7,87          | 0,927     |
| 5   | 0,84           | 7,42                   | 0,919                             | OBC*                             | 0,48  | 6,69                 | 0,902                            | 37,0  | 1,28          | 7,87          | 0,929     |
| 6   | 0,76           | 7,30                   | 0,927                             | OBC*                             | 0,50  | 6,72                 | 0,902                            | 47,0  | 1,24          | 7,93          | 0,929     |
| 7   | 0,78           | 7,34                   | 0,926                             | OBC*                             | 0,48  | 7,13                 | 0,912                            | 47,0  | 1,24          | 7,93          | 0,940     |
| 8   | 0,50           | 6,83                   | 0,920                             | OBC*                             | 0,43  | 6,67                 | 0,910                            | 39,1  | OBC*          | 0,54          | 6,81      |
| 9   | 0,54           | 6,78                   | 0,929                             | OBC*                             | 0,54  | 6,78                 | 0,902                            | 100   | Nenhum        | 0,929         | 124,6     |
| 10  | 0,43           | 6,67                   | 0,902                             | OBC*                             | 0,43  | 6,67                 | 0,929                            | 100   | Nenhum        |               | 119,9     |
| 11  | 0,50           | 6,74                   | 0,912                             | OBC*                             | 0,50  | 6,74                 | 0,912                            | 100   | OBC*          |               | 120,6     |
| 12  | 0,70           | 6,84                   | 0,920                             | OBC*                             | 0,48  | 6,69                 | 0,902                            | 60,0  | ZN            | 1,35          | 7,12      |
| 13  | 0,75           | 7,00                   | 0,926                             | OBC*                             | 0,48  | 7,13                 | 0,910                            | 57,0  | ZN            | 1,35          | 7,12      |
| 14  | 0,76           | 7,30                   | 0,918                             | OBC*                             | 0,43  | 6,67                 | 0,902                            | 44,7  | ZN            | 1,28          | 7,87      |
| 15  | 0,59           | 6,88                   | 0,918                             | OBC*                             | 0,59  | 6,88                 | 0,918                            | 100   | Nenhum        |               | 120,3     |
| 16  | 0,48           | 6,97                   | 0,921                             | OBC*                             | 0,48  | 6,97                 | 0,921                            | 100   | Nenhum        |               | 122,1     |
| 17  | 0,60           | 6,94                   | 0,919                             | OBC*                             | 0,60  | 6,94                 | 0,919                            | 100   | Nenhum        |               | 120,3     |
| 18  | 0,58           | 6,77                   | 0,921                             | OBC*                             | 0,58  | 6,77                 | 0,921                            | 100   | Nenhum        |               | 121,9     |
| 19  | 0,53           | 6,95                   | 0,921                             | OBC*                             | 0,53  | 6,95                 | 0,921                            | 100   | Nenhum        |               | 122,9     |
| 20  | 0,58           | 7,21                   | 0,930                             | OBC*                             | 0,58  | 7,21                 | 0,930                            | 100   | Nenhum        |               | 123,7     |
| 21  | 0,53           | 6,37                   | 0,931                             | OBC*                             | 0,53  | 6,37                 | 0,931                            | 100   | Nenhum        |               | 125,7     |
| 22  | 0,68           | 6,94                   | 0,921                             | OBC*                             | 0,43  | 6,67                 | 0,902                            | 60,0  | ZN            | 1,35          | 7,12      |
| 23  | 0,76           | 6,93                   | 0,927                             | OBC*                             | 0,43  | 6,67                 | 0,902                            | 48,0  | ZN            | 1,35          | 7,12      |

OBC\* = Mistura de dimetil [N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil) amido) (2-isopropil-fenil) ( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)] háfnio e dimetil bis-(1-(2-metil-ciclo-hexil)etil) (2-oxo1-3,5-di(terciobutil)fenil)imino)zircônio.

ZN= Ziegler-Natta

Os Exemplos 4-23 são misturas físicas preparadas usando técnicas convencionais de misturação fundida enquanto que os Exemplos 1-3 são preparados no sítio de acordo com uma técnica que é semelhante àquela descrita na patente U.S. n° 5.844.045.

Tabelas para desempenho de película

| Ex. | Espes-<br>sura,<br>Mils,<br>ASTM<br>D374 | Dardo<br>norma-<br>lizado,<br>(g/mil)<br>ASTM<br>D1709 | Dilace-<br>ramento<br>de<br>Elmendorf<br>médio,<br>g/mil,<br>MD, ASTM<br>1922 | Dilace-<br>ramento<br>de<br>Elmendorf<br>médio,<br>g/mil,<br>MD, ASTM<br>1922 | Clari-<br>dade,<br>%,<br>ASTM<br>D1746 | Névoa,<br>%,<br>ASTM<br>D1003 | Brilho<br>médio<br>de 45°<br>ASTM<br>D2457 |
|-----|--|--|---|---|--|-------------------------------|--|
| 1   | 1,15                                     | 353  | 413   | 763   |  | 5,7                           | 76,6                                       |
| 2   | 1,16                                     | 417  | 335   | 775   |  | 5,5                           | 77,1                                       |
| 3   | 1,17                                     | 358  | 271   | 724   |  | 5,3                           | 77,1                                       |
| 4   | 1,57                                     | 209  | 417   | 606   | 15,4                                   | 30,5                          | 33,9                                       |
| 5   | 1,63                                     | 182  | 260   | 540   | 9,6                                    | 28,8                          | 26,4                                       |
| 6   | 1,66                                     | 42   | 321   | 616   | 13,7                                   | 35,2                          | 26,8                                       |
| 7   | 1,63                                     | 123  | 334   | 569   | 9,1                                    | 34,3                          | 24,5                                       |
| 8   | 1,44                                     | 176  | 376   | 645   | 10,3                                   | 12,0                          | 65,5                                       |
| 9   | 1,69                                     | 93   | 290   | 633   | 25,6                                   | 13,3                          | 59,7                                       |
| 10  | 2,21                                     | 482  | 341   | 492   | 6,9                                    | 8,9                           | 51,2                                       |
| 11  | 1,77                                     | 372  | 358   | 566   | 3,6                                    | 11,0                          | 65,6                                       |
| 12  | 1,75                                     | 193  | 469   | 775   | 18,8                                   | 17,6                          | 43,0                                       |
| 13  | 2,09                                     | 95   | 421   | 838   | 29,0                                   | 17,1                          | 26,6                                       |
| 14  | 1,86                                     | 207  | 355   | 559   | 19,4                                   | 11,9                          | 54,7                                       |
| 15  | 1,9                                      | 235  | 305   | 599   | 15,0                                   | 12,4                          | 57,4                                       |
| 16  | 1,63                                     | 255  | 311   | 712   | 14,2                                   | 18,9                          | 49,5                                       |
| 17  | 1,73                                     | 182  | 350   | 459   | 15,5                                   | 20,1                          | 41,9                                       |
| 18  | 1,79                                     | 221  | 448   | 682   | 9,1                                    | 15,4                          | 55,4                                       |
| 19  | 1,94                                     | 189  | 467   | 774   | 12,6                                   | 16,4                          | 59,8                                       |
| 20  | 2,02                                     | 88   | 282   | 626   | 36,7                                   | 8,5                           | 52,2                                       |
| 21  | 1,96                                     | 47   | 187   | 494   | 23,7                                   | 8,4                           | 68,2                                       |
| 22  | 1,95                                     | 181  | 527   | 910   | 10,7                                   | 46,5                          | 23,9                                       |
| 23  | 1,87                                     | 103  | 418   | 879   | 14,5                                   | 49,7                          | 20,0                                       |

Condições de processo para o componente OBC usado nos exemplos listados acima:

| Ex.                 | $C_2H_4$<br>kg/h | $C_8H_{16}$<br>kg/h | Solv.<br>kg/h | $H_2$<br>$cm^3/min$<br><sub>1</sub> | T<br>(°C) | Cat<br>$A1^2$<br>Ppm | Fluxo<br>de cat<br>$A1$<br>kg/h | Cat<br>$B1^3$<br>ppm | Fluxo<br>de cat<br>$B2$<br>kg/h | Conc.<br>de DEZ<br>kg/h | Fluxo<br>de cocat.<br>kg/h | Conc.<br>de cocat.<br>kg/h | Fluxo<br>[ $C_2H_4$ ]<br>[DEZ] | Taxe<br>de polis.<br>kg/h | Conv.<br>$C_2H_4$<br>% em peso <sup>6</sup> | Sóli-<br>dos<br>% | Eff. <sup>7</sup> |       |
|---------------------|------------------|---------------------|---------------|-------------------------------------|-----------|----------------------|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------|---|-------------------|-------------------|-------|
| 4,8,10,<br>14,22,23 | 2,58             | 2,30                | 21            | 2                                   | 125       | 115,9                | 0,24                            | 59,2                 | 0,13                            | 0,5                     | 0,22                       | 1665,2                     | 0,14                           | 855                       | 3   | 90                | 12,5              | 84,5  |
| 5,12                | 2,62             | 1,52                | 22            | 8                                   | 125       | 115,9                | 0,27                            | 59,2                 | 0,09                            | 0,5                     | 0,21                       | 1665,2                     | 0,14                           | 847                       | 3   | 90                | 12,0              | 83,5  |
| 6,11                | 2,75             | 1,65                | 23            | 2                                   | 125       | 115,9                | 0,25                            | 59,2                 | 0,21                            | 0,5                     | 0,27                       | 1665,2                     | 0,16                           | 803                       | 3   | 90                | 11,5              | 73,5  |
| 7,13                | 2,75             | 1,26                | 23            | 3,5                                 | 125       | 115,9                | 0,20                            | 59,2                 | 0,12                            | 0,5                     | 0,16                       | 1665,2                     | 0,16                           | 803                       | 3   | 90                | 11,5              | 98,7  |
| 8,9                 | 1,85             | 0,43                | 16            | 11                                  | 125       | 95,2                 | 0,07                            | 41,8                 | 0,14                            | 0,4                     | 0,15                       | 1215,5                     | 0,11                           | 347                       | 1,7   | 91                | 9,6               | 131,6 |
| 18                  | 2,91             | 1,16                | 25            | 2                                   | 135       | 115,9                | 0,17                            | 59,2                 | 0,22                            | 0,5                     | 0,24                       | 1665,2                     | 0,19                           | 734                       | 3   | 90                | 10,7              | 93,7  |
| 19                  | 2,91             | 1,16                | 25            | 15                                  | 130       | 115,9                | 0,13                            | 59,2                 | 0,17                            | 0,5                     | 0,19                       | 1665,2                     | 0,09                           | 1469                      | 3   | 90                | 10,7              | 118,8 |
| 15                  | 2,91             | 0,87                | 25            | 4,5                                 | 130       | 115,9                | 0,17                            | 59,2                 | 0,14                            | 0,5                     | 0,19                       | 1665,2                     | 0,19                           | 734                       | 3   | 90                | 10,7              | 106,1 |
| 16                  | 3,92             | 1,40                | 32            | 2                                   | 130       | 115,9                | 0,22                            | 59,2                 | 0,33                            | 0,5                     | 0,33                       | 1665,2                     | 0,23                           | 779                       | 4   | 90                | 11,3              | 90,1  |
| 17                  | 3,92             | 1,11                | 32            | 10                                  | 130       | 115,9                | 0,26                            | 59,2                 | 0,15                            | 0,5                     | 0,24                       | 1665,2                     | 0,24                           | 779                       | 4   | 90                | 11,1              | 104,1 |
| 20                  | 3,09             | 0,49                | 23            | 2                                   | 135       | 115,9                | 0,21                            | 59,2                 | 0,21                            | 0,5                     | 0,25                       | 1665,2                     | 0,17                           | 833                       | 3   | 90                | 11,8              | 81,6  |
| 21                  | 3,09             | 1,18                | 25            | 2                                   | 135       | 115,9                | 0,10                            | 59,2                 | 0,37                            | 0,5                     | 0,28                       | 1665,2                     | 0,15                           | 962                       | 3   | 90                | 10,7              | 89,4  |

| Reator 1 (Componente OBC) |                                    |   |  |        |                          |                      |                          |                       |             |                               |
|---------------------------|------------------------------------|---|--|--------|--------------------------|----------------------|--------------------------|-----------------------|-------------|-------------------------------|
| Ex.                       | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> kg/h | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> Solv. kg/h | H <sub>2</sub> cm <sup>3</sup> /min <sup>1</sup> | T (°C) | Cat. A1 <sup>2</sup> ppm | Fluxo de cat. A1 ppm | Cat. B2 <sup>3</sup> ppm | Fluxo de cat. B2 kg/h | Conc. DEZ % | Fluxo de cocat. cocat. 1 kg/h |
| 1                         | 12,7                               | 4,8                                       | 90,7   | 151,4  | 129,4                    | 384                  | 0,23                     | 99,98                 | 0,13        | 1,50                          |
| 2                         | 12,7                               | 4,8                                       | 90,7   | 317,7  | 129,4                    | 384                  | 0,22                     | 99,98                 | 0,12        | 1,50                          |
| 3                         | 12,7                               | 4,8                                       | 90,7   | 417,7  | 129,4                    | 384                  | 0,22                     | 99,98                 | 0,11        | 1,50                          |

<sup>1</sup> cm<sup>3</sup>/min padrão

<sup>2</sup>Dimetil [N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil) amido) (2-isopropil-fenil) (α-naftalen-2-diil (6-piridin-2-diil) metano)] hafnio.

<sup>3</sup>Dimetil bis-(1-(2-metil-ciclo-hexil)etil) (2-oxo-3,5-di(terciobutil)fenil) imino) zircônio.

<sup>4</sup>Ppm em produto final calculado por balanço de massa.  
<sup>5</sup>Taxa de produção de polímero

<sup>6</sup>Porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

<sup>7</sup>Eficiência, kg de polímero/g M onde g M= g HF + g Z

#### Reator 2 (Componente ZN)

| Reator 2 (Componente ZN) |                                    |                                     |            |  |       |                |                 |                    |                     |                 |
|--------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------|--|-------|----------------|-----------------|--------------------|---------------------|-----------------|
| Ex.                      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> kg/h | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> kg/h | Solv. kg/h | H <sub>2</sub> cm <sup>3</sup> /min <sup>1</sup> | T °C  | Conc. Cat. ppm | Fluxo Cat. kg/h | Conc. cocat. 1 ppm | Fluxo cocat. 1 kg/h | Taxa Poli. kg/h |
| 1                        | 23,6                               | 0,02                                | 33,1       | 294,3  | 187,4 | 273,8          | 0,23            | 5093,6             | 0,22                | 24,73           |
| 2                        | 23,6                               | 0,03                                | 33,1       | 328,8  | 187,4 | 273,8          | 0,12            | 5093,6             | 0,21                | 24,39           |
| 3                        | 23,6                               | 0,02                                | 33,1       | 347,2  | 187,4 | 273,8          | 0,09            | 5093,6             | 0,20                | 24,15           |

<sup>1</sup> cm<sup>3</sup>/min padrão

| Reator 2 (Componente ZN) |                                    |                                     |            |  |       |                |                 |                    |                     |                 |
|--------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------|--|-------|----------------|-----------------|--------------------|---------------------|-----------------|
| Ex.                      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> kg/h | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> kg/h | Solv. kg/h | H <sub>2</sub> cm <sup>3</sup> /min <sup>1</sup> | T °C  | Conc. Cat. ppm | Fluxo Cat. kg/h | Conc. cocat. 1 ppm | Fluxo cocat. 1 kg/h | Taxa Poli. kg/h |
| 1                        | 23,6                               | 0,02                                | 33,1       | 294,3  | 187,4 | 273,8          | 0,23            | 5093,6             | 0,22                | 24,73           |
| 2                        | 23,6                               | 0,03                                | 33,1       | 328,8  | 187,4 | 273,8          | 0,12            | 5093,6             | 0,21                | 24,39           |
| 3                        | 23,6                               | 0,02                                | 33,1       | 347,2  | 187,4 | 273,8          | 0,09            | 5093,6             | 0,20                | 24,15           |

<sup>1</sup> cm<sup>3</sup>/min padrão

Usou-se uma linha de extrusão de mini-expansão equipada com três extrusoras Davis-Standard Modelo DS075HM de 0,75 polegada de diâmetro com razões L/D de 24:1 e alimentadas por uma matriz de película expandida de 2 polegadas de diâmetro com fenda de matriz de 0,033 polegada, para confeccionar películas para os Exemplos 4-23. A linha tem capacidade para produzir 7 libras/h a 350°F. A extrusora "A" alimenta a camada de bolha interna e tem uma eficiência de 0,0224 libra/h/rpm, a extrusora "B" alimenta a camada-núcleo e tem eficiência de 0,0272 libra/h/rpm, e a extrusora "C" alimenta a camada externa de bolha e tem eficiência de 0,020 libra/h/rpm.

**Perfil de extrusora para os Exemplos 4-23**

|  |         |
|--|---------|
| Taxa de produção (libra/h)                 | 2,8-3,3 |
| Temperatura de fusão (°F)                  | 390-413 |
| Fenda de matriz (milipolegada)             | 33      |
| Razão de insuflação, BUR                   | 1,6     |
| Altura de linha de congelamento (polegada) | 3       |
| Colocação em posição horizontal (polegada) | 5       |

Usou-se linha de película mais larga para produzir películas para os Exemplos 1-3. O perfil de extrusora está anexado abaixo:

|  |       |
|--|-------|
| Taxa de produção (libra/h)                 | 188,4 |
| Temperatura de fusão (°F)                  | 457   |
| Fenda de matriz (milipolegada)             | 110   |
| Razão de insuflação, BUR                   | 2,2   |
| Altura de linha de congelamento (polegada) | 28    |
| Colocação em posição horizontal (polegada) | 20,8  |

Embora a invenção tenha sido descrita com respeito a um número limitado de incorporações, as características específicas de uma incorporação não devem ser atribuídas às outras incorporações da invenção. Nenhuma incorporação sozinha representa todos os aspectos da invenção. Em algumas incorporações, as incorporações ou métodos podem incluir numerosos compostos ou etapas não mencionados aqui. Em outras incorporações, as incorporações ou métodos não incluem, ou estão substancialmente livres de, quaisquer compostos ou etapas não enumeradas aqui.

Existem variações e modificações das incorporações descritas. Finalmente, qualquer número aqui divulgado deve ser construído para significar aproximado, independentemente de se a expressão "cerca de" ou a 5 palavra "aproximadamente" foi usada na descrição do número. As reivindicações anexas tencionam abranger todas as modificações e variação como estando dentro da abrangência da invenção.

## REIVINDICAÇÕES

1. Película, caracterizada pelo fato de compreender pelo  
menos um interpolímero de etileno/α-olefina, sendo que o  
interpolímero de etileno/α-olefina tem um teor de etileno  
de pelo menos 50 por cento em peso com base no peso total  
do interpolímero e:

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

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

(b) tem  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se caracterizar por um calor de fusão,  $\Delta H$  em J/g, e uma quantidade delta,  $\Delta T$ , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o mais alto pico de DSC e o mais alto pico de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de  $\Delta T$  e  $\Delta H$  têm as seguintes relações:

$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$  para  $\Delta H$  maior que zero e até 130 J/g,  $\Delta T \geq 48^{\circ}\text{C}$  para  $\Delta H$  maior que 130 J/g, sendo que se determina o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de  $30^{\circ}\text{C}$ ; ou

(c) se caracteriza por uma recuperação elástica porcentual,  $R_e$ , em 300 por cento de deformação, e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, e tem uma densidade, d, em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de  $R_e$  e d satisfazem a relação seguinte quando o interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina está substancialmente livre de uma fase reticulada:  $R_e > 1481 - 1629(d)$ ; ou

(d) tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, a fração se caracterizando por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que o daquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito

interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e um conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero etileno/ $\alpha$ -olefina.

2. Película, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender ainda um segundo polímero.

3. Película, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de o segundo polímero compreender polietileno ramificado heterogeneamente.

4. Composição apropriada para películas, compreendendo pelo menos 20 por cento em peso de pelo menos um copolímero em multiblocos de etileno/ $\alpha$ -olefina, caracterizada pelo fato de ter: (a) uma densidade de pelo menos cerca de 0,89 g/cm<sup>3</sup>; (b) um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 a cerca de 1,5 g/10 min; (c) uma razão de fluxo de massa fundida  $I_{10}/I_2$  de pelo menos cerca de 7; (d) um mais alto pico de DSC de cerca de 110 a 140°C; (e) um mais alto pico de CRYSTAF de cerca de 55 a 95°C; e (f) uma polidispersividade,  $M_w/M_n$ , de cerca de 1 a cerca de 4,5.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de compreender uma fração polimérica que elui acima de cerca de 60°C quando fracionada usando TREF e sendo que nenhuma fração polimérica substancial elui entre 40 e cerca de 50°C.

6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 ou 5, caracterizada pelo fato de uma película feita da composição exibir um dilaceramento de Elmendorf médio de pelo menos cerca de 250 g/milipolegada na MD (direção de máquina).

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 ou 5, caracterizada pelo fato de uma película feita da composição exibir um DART normalizado de pelo menos cerca de 150 g/milipolegada.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 4,

caracterizada pelo fato de o copolímero em multiblocos de etileno/α-olefina ter as seguintes características: (a) uma densidade de pelo menos cerca de 0,89 g/cm<sup>3</sup>; (b) um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 a cerca de 1,0 g/10 min; (c) uma razão de fluxo de massa fundida  $I_{10}/I_2$  de pelo menos cerca de 7; (d) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, que se caracteriza por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que o daquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e um conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero etileno/α-olefina.

9. Composição apropriada para películas, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos 20 por cento em peso de pelo menos um copolímero em multiblocos de etileno/α-olefina, sendo que o copolímero em multiblocos de etileno/α-olefina é definido por ter: (a) uma densidade de pelo menos cerca de 0,89 g/cm<sup>3</sup>; (b) um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 a cerca de 1,0 g/10 min; (c) uma razão de fluxo de massa fundida  $I_{10}/I_2$  de pelo menos cerca de 7; e (d) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, a fração se caracterizando por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que o daquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e um conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero etileno/α-olefina.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de compreender uma fração

polimérica que elui acima de cerca de 60°C quando fracionada usando TREF e sendo que nenhuma fração polimérica substancial elui entre cerca de 40 e cerca de 50°C.

- 5 11. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 ou 10, caracterizada pelo fato de uma película feita da composição exibir um dilaceramento de Elmendorf médio de pelo menos cerca de 250 g/milipolegada na MD (direção de máquina).
- 10 12. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 ou 10, caracterizada pelo fato de uma película feita da composição exibir um DART normalizado de pelo menos cerca de 150 gramas/milipolegada.
- 15 13. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de compreender ainda o resíduo de um agente de transferência de cadeia.
14. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de compreender ainda o resíduo de dietil zinco.
- 20 15. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de ter pelo menos dois picos distintos de eluição quando fracionada usando TREF sendo que o mais largo pico elui acima de cerca de 95°C.
- 25 16. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos de cerca de 20 por cento (em peso da composição total) a cerca de 90 por cento (em peso da composição total) de pelo menos um polímero de etileno heterogêneo tendo uma densidade de cerca de 0,93 g/cm<sup>3</sup> a cerca de 0,965 g/cm<sup>3</sup>.
- 30 17. Composição apropriada para películas, caracterizada pelo fato de compreender: (1) de cerca de 30 a cerca de 60 por cento em peso de pelo menos um copolímero em multiblocos de etileno/α-olefina, sendo que o copolímero em multiblocos de etileno/α-olefina tem as seguintes
- 35 características: (a) uma densidade de cerca de 0,89 a cerca de 0,91 g/cm<sup>3</sup>; (b) um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 a cerca de 0,3 g/10 min; (c) uma fração molecular

que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizada por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que o daquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório 5 comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e um conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento 10 daquele do interpolímero etileno/α-olefina; e (2) de cerca de 40 a cerca de 70 por cento em peso de um polímero de etileno heterogêneo; sendo que a composição compreende uma fração polimérica que elui acima de cerca de 60°C quando fracionada usando TREF e sendo que nenhuma 15 fração polimérica substancial elui entre cerca de 40 e cerca de 50°C.

18. Composição, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de o polímero de etileno heterogêneo ter um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 1,2 a 20 cerca de 2 g/10 min.

19. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 ou 18, caracterizada pelo fato de o polímero de etileno heterogêneo ter uma densidade de cerca de 0,92 a cerca de 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

25 20. Composição, de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizada pelo fato de ter um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,7 a cerca de 0,9 g/10 min e uma densidade de cerca de 0,91 a cerca de 0,93 g/cm<sup>3</sup>.

21. Composição apropriada para películas, caracterizada 30 pelo fato de compreender pelo menos 20 por cento em peso de pelo menos um copolímero em multiblocos de etileno/α-olefina, sendo que o copolímero em multiblocos de etileno/α-olefina tem as seguintes características: (a) uma densidade de pelo menos cerca de 0,89 g/cm<sup>3</sup>; (b) um 35 índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 a cerca de 1,0 g/10 min; (c) uma razão de fluxo de massa fundida  $I_{10}/I_2$  de pelo menos cerca de 7; (d) uma distribuição de peso

molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3; e sendo que o copolímero se caracteriza ainda por: (1) ter uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizada por ter um índice de bloco de pelo menos 0,5 até cerca de 1; ou (2) ter um índice de bloco médio maior que zero e até cerca de 1,0; ou (3) tanto (1) como (2).

22. Composição, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de compreender uma fração polimérica que elui acima de cerca de 60°C quando fracionada usando TREF e sendo que nenhuma fração polimérica substancial elui entre cerca de 40 e cerca de 50°C.

23. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 21 ou 22, caracterizada pelo fato de uma película feita da composição exibir um dilaceramento de Elmendorf médio de pelo menos cerca de 250 g/milipolegada na MD (direção de máquina).

24. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 21 ou 22, caracterizada pelo fato de uma película feita da composição exibir um DART normalizado de pelo menos cerca de 150 gramas/milipolegada.

25. Composição, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de compreender ainda o resíduo de um agente de transferência de cadeia.

26. Composição, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de compreender ainda o resíduo de dietil zinco.

27. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 21 ou 22, caracterizada pelo fato de ter pelo menos dois picos de eluição distintos quando fracionada usando TREF sendo que o mais largo pico elui acima de cerca de 95°C.

28. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 21 ou 22, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos de cerca de 20 por cento (em peso da composição total) a cerca de 90 por cento (em

peso da composição total) de pelo menos um polímero de etileno heterogêneo tendo uma densidade de cerca de 0,93 g/cm<sup>3</sup> a cerca de 0,965 g/cm<sup>3</sup>.

29. Composição apropriada para películas, caracterizada pelo fato de compreender: (1) de cerca de 30 a cerca de 60 por cento em peso de pelo menos um copolímero de etileno/α-olefina em multiblocos, sendo que o copolímero em multiblocos de etileno/α-olefina tem as seguintes características: (a) uma densidade de cerca de 0,89 a cerca de 0,91 g/cm<sup>3</sup>; (b) um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 a cerca de 0,3 g/10 min; e (c) uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3; e sendo que o copolímero ainda se caracteriza por: (I) ter uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizada por ter um índice de bloco de pelo menos 0,5 até cerca de 1; ou (II) ter um índice de bloco médio maior que zero e até cerca de 1,0; ou (III) tanto (I) como (II); e (2) de cerca de 40 a cerca de 70 por cento em peso de um polímero de etileno heterogêneo; sendo que a composição compreende uma fração polimérica que elui acima de cerca de 60°C quando fracionada usando TREF e sendo que nenhuma fração polimérica substancial elui entre cerca de 40 e cerca de 50°C.

25 30. Composição, de acordo com a reivindicação 29, caracterizada pelo fato de o polímero de etileno heterogêneo ter um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 1,2 a cerca de 2 g/10 min.

30 31. Composição, de acordo com a reivindicação 29 ou 30, caracterizada pelo fato de o polímero de etileno heterogêneo ter uma densidade de cerca de 0,92 a cerca de 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

35 32. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 29 ou 30, caracterizada pelo fato de ter um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,7 a cerca de 0,9 g/10 min e uma densidade de cerca de 0,91 a cerca de 0,93 g/cm<sup>3</sup>.

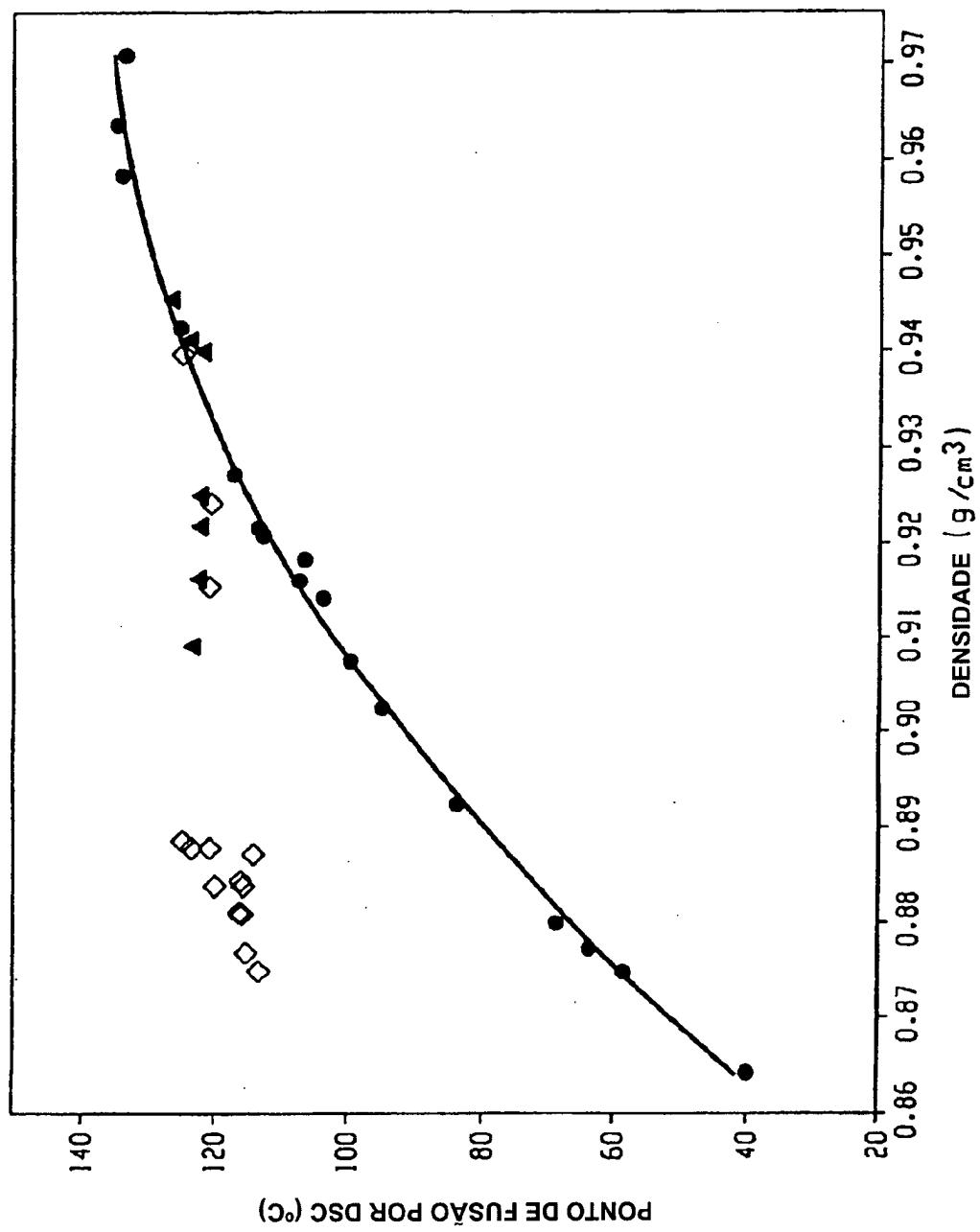


FIG.1

2/7

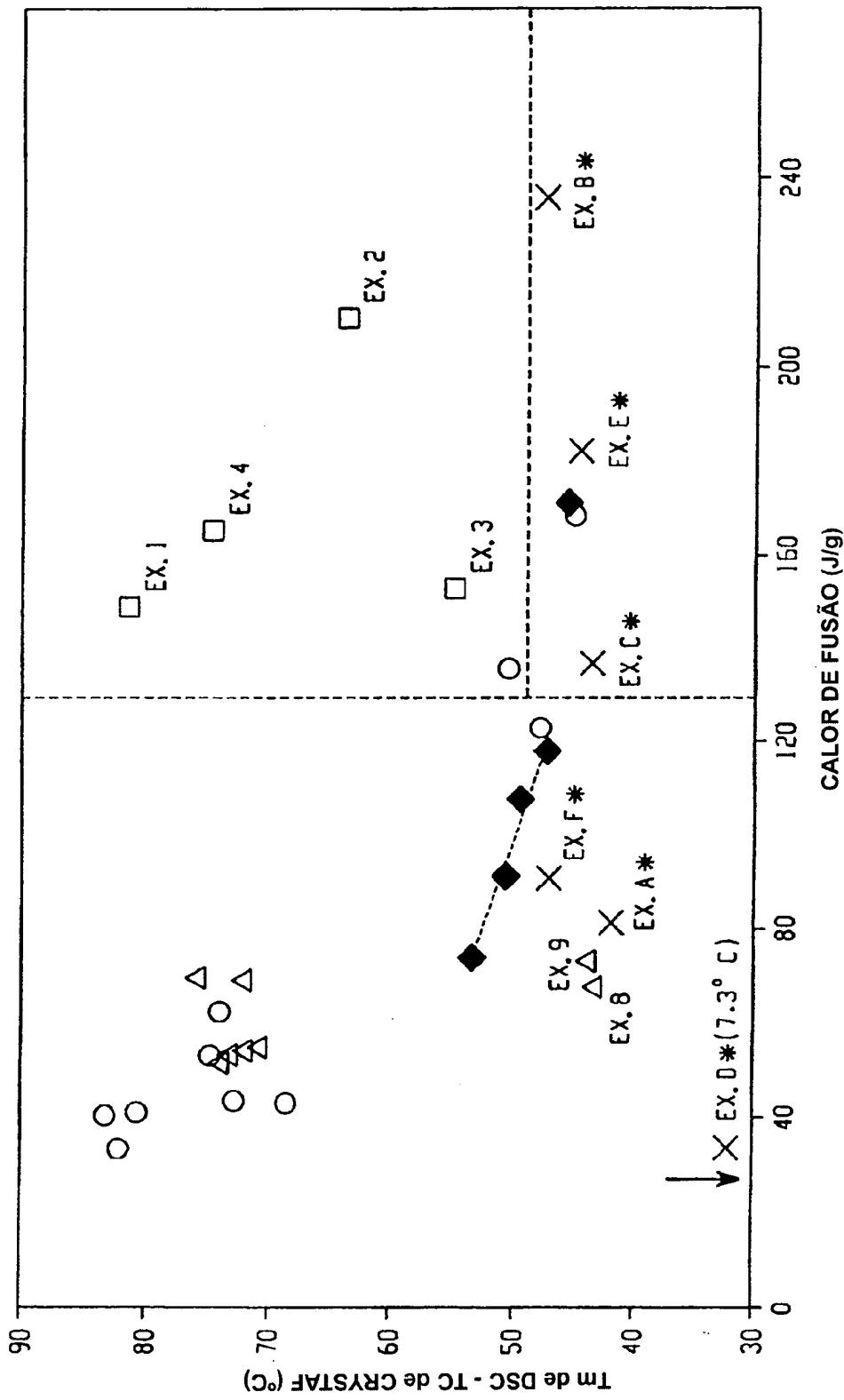
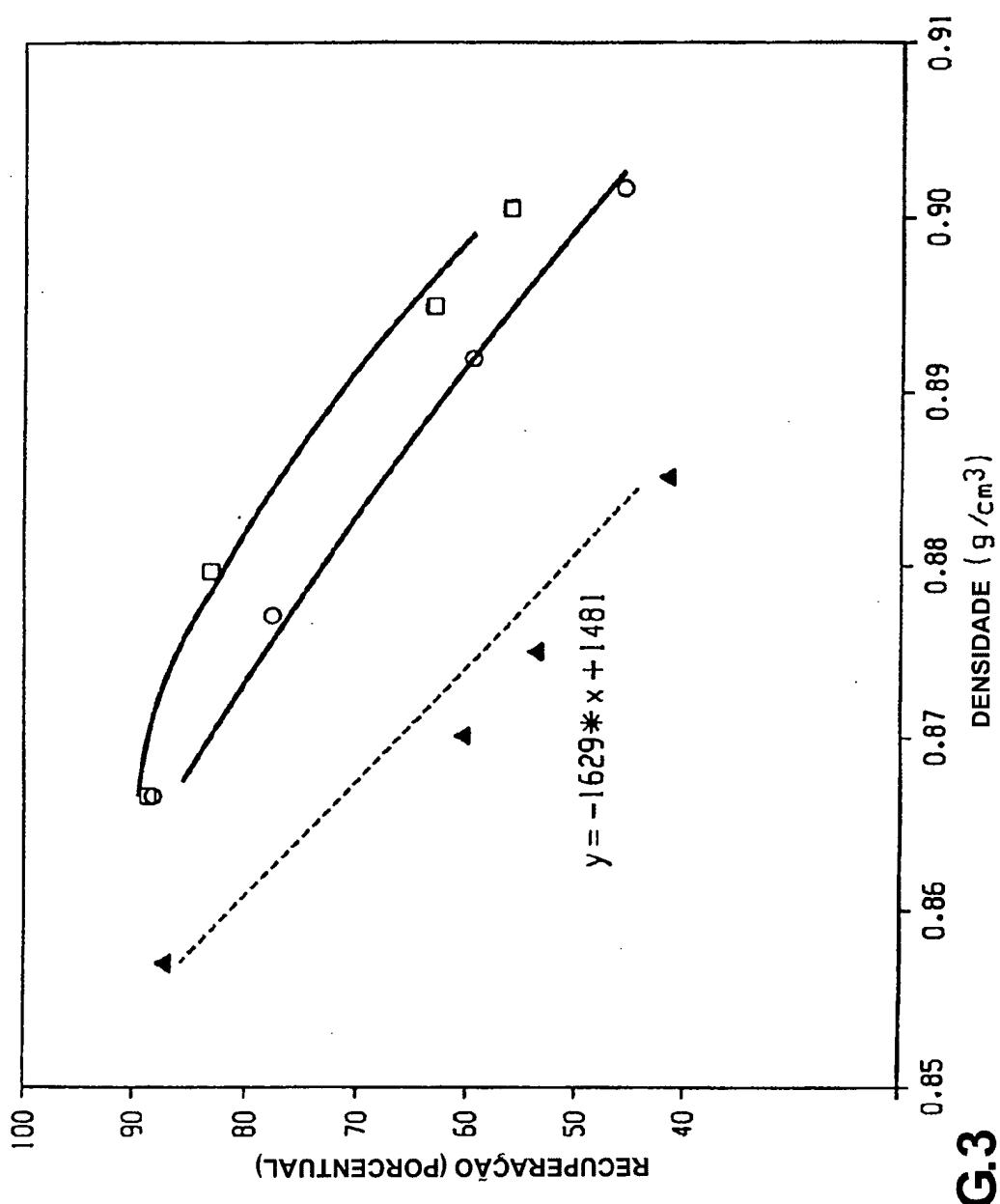
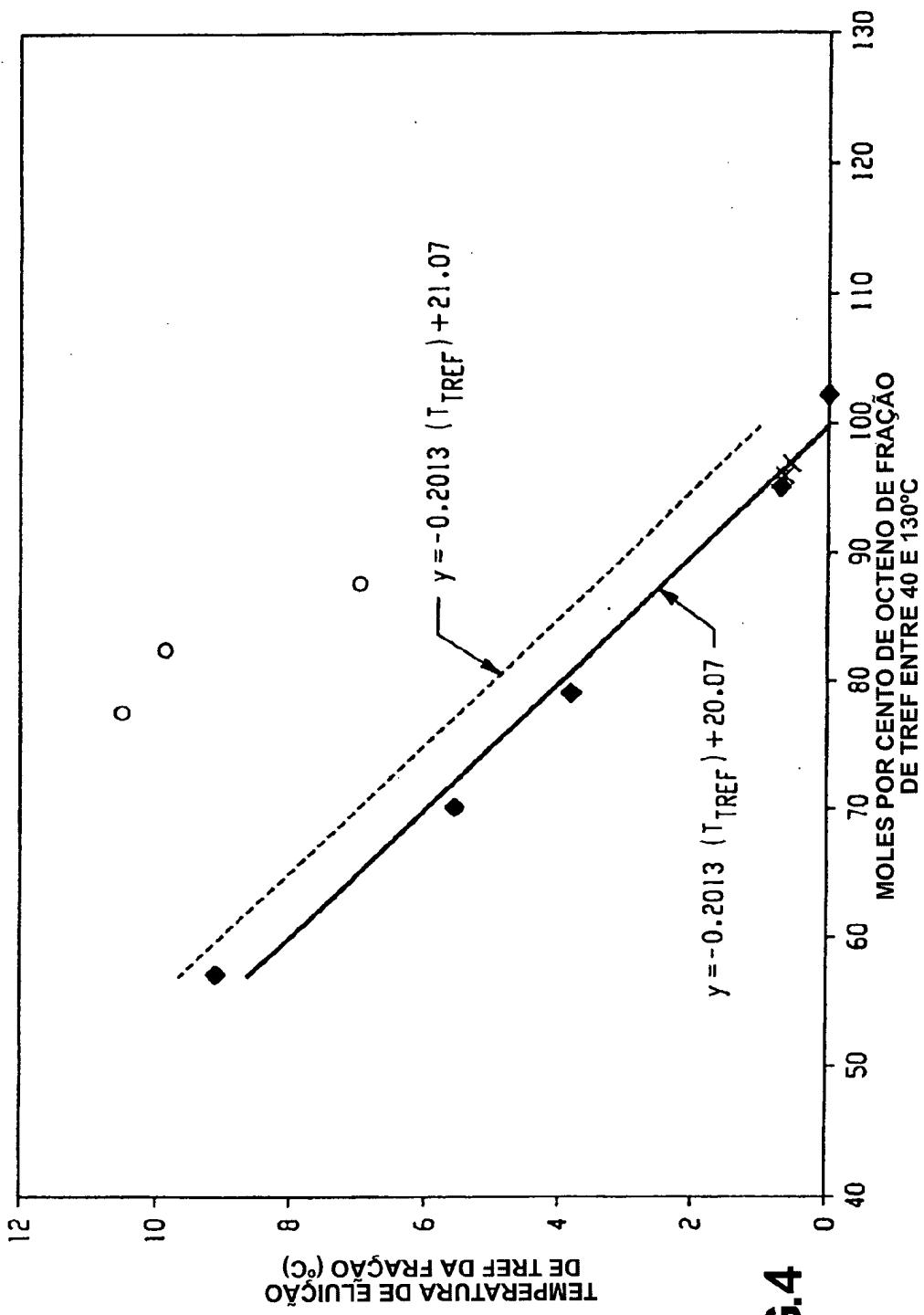


FIG.2

3/7



**4/7**



5/7

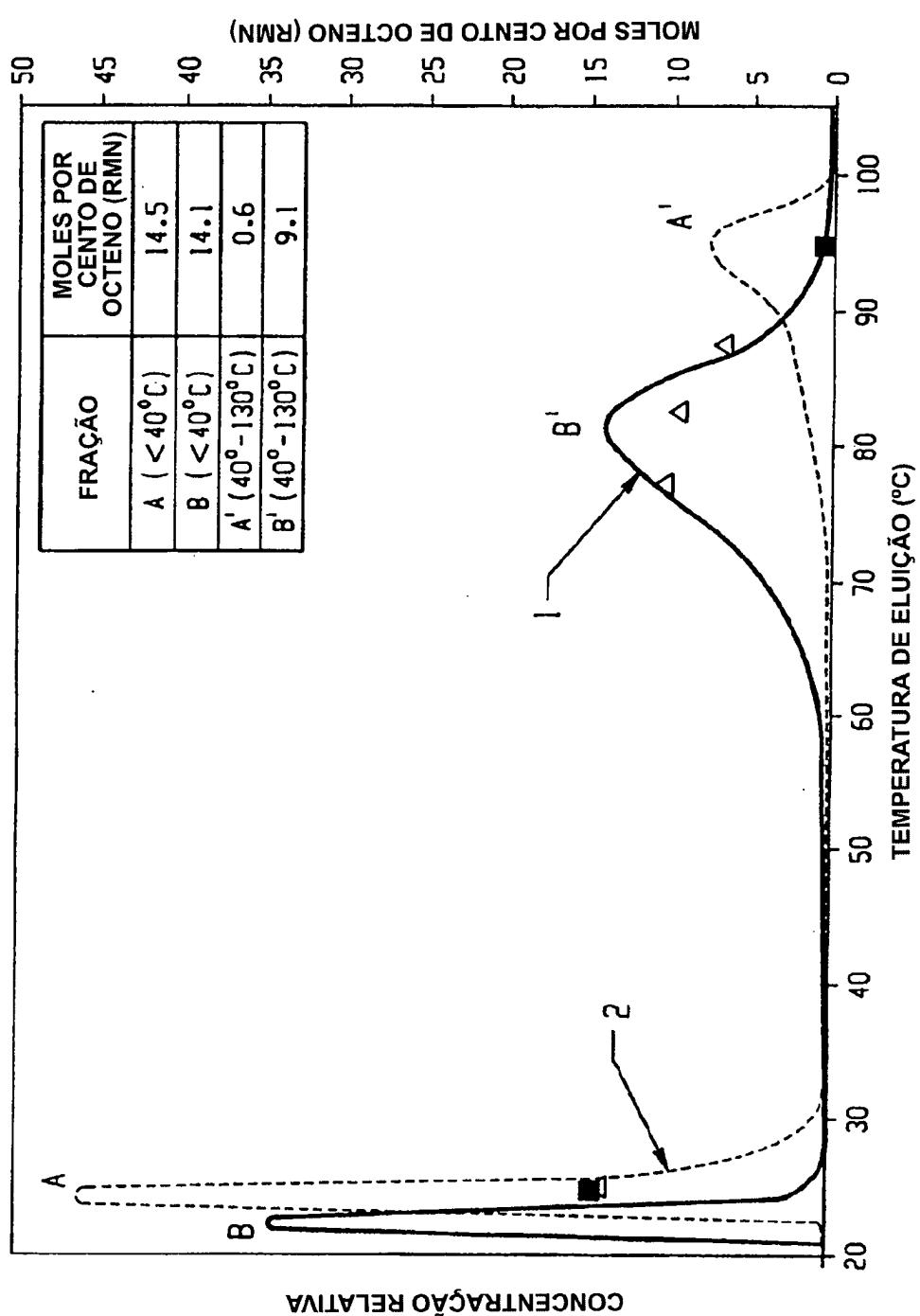
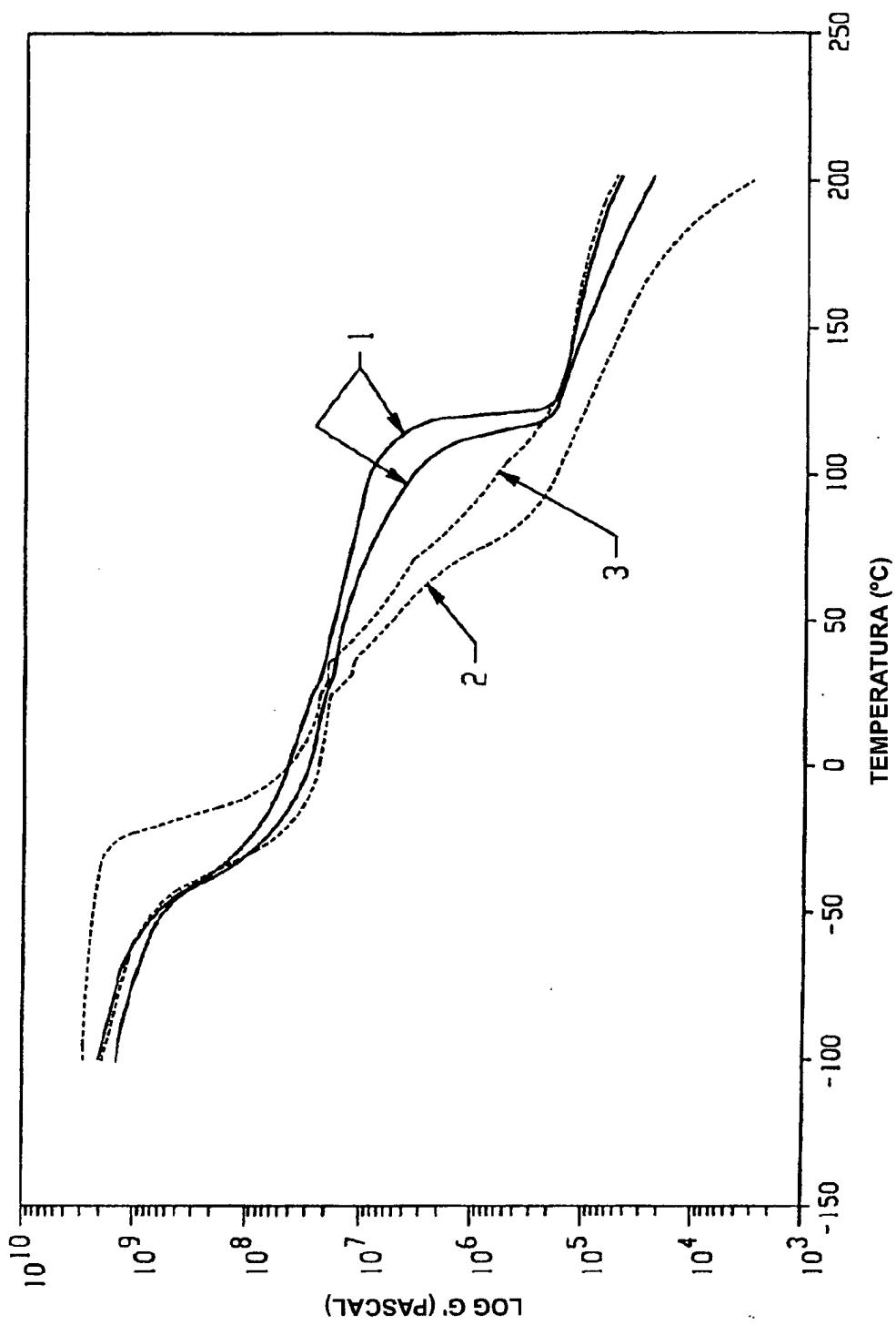


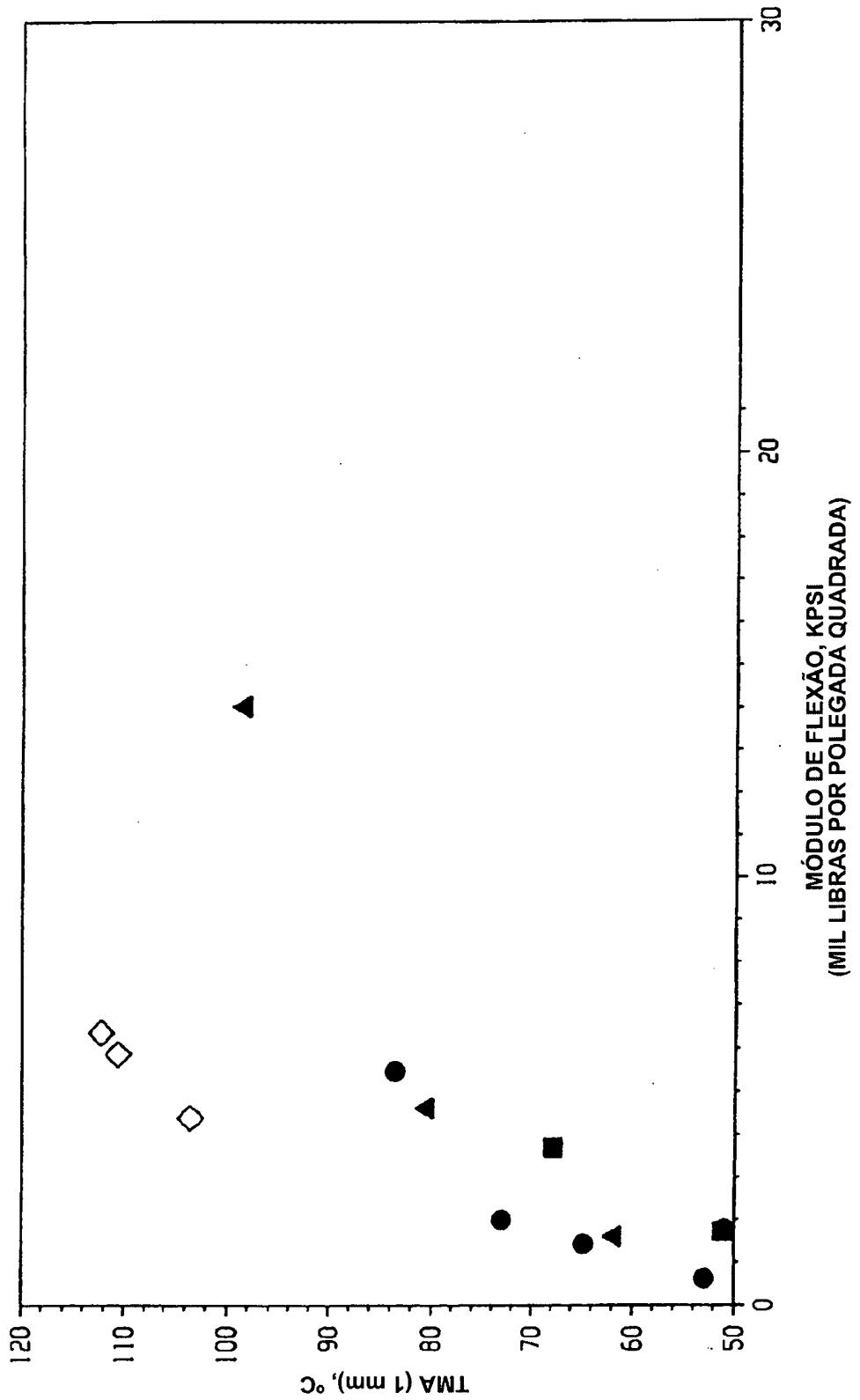
FIG.5

6/7



**FIG.6**

7/7



**FIG.7**

MÓDULO DE FLEXÃO, KPSI  
(MIL LIBRAS POR POLEGADA QUADRADA)

P-0609828-2

### RESUMO

#### "PELÍCULA E COMPOSIÇÃO APROPRIADA PARA PELÍCULAS"

Composições apropriadas para películas compreendem pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina podem ter,  
5 por exemplo,  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e uma densidade,  $d$ , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de  $T_m$  e  $d$  correspondem à relação:

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

REIVINDICAÇÕES (originais)

1. Película, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina, sendo que o interpolímero de etileno/α-olefina (a) tem  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão,  $T_m$ , em graus Celsius, e uma densidade, d, em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de  $T_m$  e de d correspondem à relação:

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

10 (b) tem  $M_w/M_n$  de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se caracterizar por um calor de fusão,  $\Delta H$  em J/g, e uma quantidade delta,  $\Delta T$ , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o mais alto pico de DSC e o mais alto pico de CRYSTAF, sendo que os valores 15 numéricos de  $\Delta T$  e  $\Delta H$  têm as seguintes relações:

$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$  para  $\Delta H$  maior que zero e até 130 J/g,  $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$  para  $\Delta H$  maior que 130 J/g, sendo que se determina o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do 20 polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de  $30^\circ\text{C}$ ; ou

(c) se caracteriza por uma recuperação elástica porcentual,  $R_e$ , em 300 por cento de deformação, e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do 25 interpolímero de etileno/α-olefina, e tem uma densidade, d, em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de  $R_e$  e d satisfazem a relação seguinte quando o interpolímero de etileno/α-olefina está substancialmente livre de uma fase reticulada:  $R_e > 1481 - 1629(d)$ ; ou

30 (d) tem uma fração molecular que elui entre  $40^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$  quando fracionada usando TREF, a fração se caracterizando por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que o daquele de uma fração de 35 interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e

um conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero etileno/ $\alpha$ -olefina.

2. Película, de acordo com a reivindicação 1,  
5 caracterizada pelo fato de compreender ainda um segundo polímero.

3. Película, de acordo com a reivindicação 2,  
caracterizada pelo fato de o segundo polímero compreender polietileno ramificado heterogeneamente.

10 4. Composição apropriada para películas compreendendo pelo menos 20 por cento em peso de pelo menos um copolímero em multiblocos de etileno/ $\alpha$ -olefina,  
caracterizada pelo fato de ter: (a) uma densidade de pelo menos cerca de 0,89 g/cm<sup>3</sup>; (b) um índice de fusão ( $I_2$ ) de  
15 cerca de 0,1 a cerca de 1,5 g/10 min; (c) uma razão de fluxo de massa fundida  $I_{10}/I_2$  de pelo menos cerca de 7;  
(d) um mais alto pico de DSC de cerca de 110 a 140°C; (e) um mais alto pico de CRYSTAF de cerca de 55 a 95°C; e (f)  
20 uma polidispersividade, Mw/Mn, de cerca de 1 a cerca de 4,5.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 4,  
caracterizada pelo fato de compreender uma fração polimérica que elui acima de cerca de 60°C quando fracionada usando TREF e sendo que nenhuma fração 25 polimérica substancial elui entre 40 e cerca de 50°C.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 4 ou 5,  
caracterizada pelo fato de uma película feita da composição exibir um dilaceramento de Elmendorf médio de pelo menos cerca de 250 g/milipolegada na MD (direção de  
30 máquina).

7. Composição, de acordo com a reivindicação 4 ou 5,  
caracterizada pelo fato de uma película feita da composição exibir um DART normalizado de pelo menos cerca de 150 g/milipolegada.

35 8. Composição, de acordo com a reivindicação 4,  
caracterizada pelo fato de o copolímero em multiblocos de etileno/ $\alpha$ -olefina ter as seguintes características: (a)

- uma densidade de pelo menos cerca de 0,89 g/cm<sup>3</sup>; (b) um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 a cerca de 1,0 g/10 min; (c) uma razão de fluxo de massa fundida  $I_{10}/I_2$  de pelo menos cerca de 7; (d) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, que se caracteriza por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que o daquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito 5 interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e um conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero etileno/ $\alpha$ -olefina.
10. Composição apropriada para películas, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos 20 por cento em peso de pelo menos um copolímero em multiblocos de etileno/ $\alpha$ -olefina, sendo que o copolímero em multiblocos de etileno/ $\alpha$ -olefina se caracteriza por ter: (a) uma 15 densidade de pelo menos cerca de 0,89 g/cm<sup>3</sup>; (b) um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 a cerca de 1,0 g/10 min; (c) uma razão de fluxo de massa fundida  $I_{10}/I_2$  de pelo menos cerca de 7; e (d) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, a 20 fração se caracterizando por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que o daquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável 25 tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e um conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquela do interpolímero etileno/ $\alpha$ -olefina.
30. Composição, de acordo com a reivindicação 9, 35 caracterizada pelo fato de compreender uma fração polimérica que elui acima de cerca de 60°C quando fracionada usando TREF e sendo que nenhuma fração

polimérica substancial elui entre cerca de 40 e cerca de 50°C.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizada pelo fato de uma película feita da composição exibir um dilaceramento de Elmendorf médio de pelo menos cerca de 250 g/milipolegada na MD (direção de máquina).

12. Composição, de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizada pelo fato de uma película feita da composição exibir um DART normalizado de pelo menos cerca de 150 gramas/milipolegada.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de compreender ainda o resíduo de um agente de transferência de cadeia.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de compreender ainda o resíduo de dietil zinco.

15. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de ter pelo menos dois picos distintos de eluição quando fracionada usando TREF sendo que o mais largo pico elui acima de cerca de 95°C.

16. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos de cerca de 20 por cento (em peso da composição total) a cerca de 90 por cento (em peso da composição total) de pelo menos um polímero de etileno heterogêneo tendo uma densidade de cerca de 0,93 g/cm<sup>3</sup> a cerca de 0,965 g/cm<sup>3</sup>.

17. Composição apropriada para películas, caracterizada pelo fato de compreender: (1) de cerca de 30 a cerca de 60 por cento em peso de pelo menos um copolímero em multiblocos de etileno/α-olefina, sendo que o copolímero em multiblocos de etileno/α-olefina tem as seguintes características: (a) uma densidade de cerca de 0,89 a cerca de 0,91 g/cm<sup>3</sup>; (b) um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 a cerca de 0,3 g/10 min; (c) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizada por ter um conteúdo molar de

comonômero de pelo menos 5 por cento maior que o daquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável 5 tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e um conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero etileno/ $\alpha$ -olefina; e (2) de cerca de 40 a cerca de 70 por cento em peso de um 10 polímero de etileno heterogêneo; sendo que a composição compreende uma fração polimérica que elui acima de cerca de 60°C quando fracionada usando TREF e sendo que nenhuma fração polimérica substancial elui entre cerca de 40 e cerca de 50°C.

15 18. Composição, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de o polímero de etileno heterogêneo ter um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 1,2 a cerca de 2 g/10 min.

19. Composição, de acordo com a reivindicação 17 ou 18, 20 caracterizada pelo fato de o polímero de etileno heterogêneo ter uma densidade de cerca de 0,92 a cerca de 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

20. Composição, de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizada pelo fato de ter um índice de fusão ( $I_2$ ) de 25 cerca de 0,7 a cerca de 0,9 g/10 min e uma densidade de cerca de 0,91 a cerca de 0,93 g/cm<sup>3</sup>.

21. Composição apropriada para películas, caracterizada pelo fato de compreender pelo menos 20 por cento em peso de pelo menos um copolímero em multiblocos de etileno/ $\alpha$ -olefina, sendo que o copolímero em multiblocos de etileno/ $\alpha$ -olefina tem as seguintes características: (a) 30 uma densidade de pelo menos cerca de 0,89 g/cm<sup>3</sup>; (b) um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 a cerca de 1,0 g/10 min; (c) uma razão de fluxo de massa fundida  $I_{10}/I_2$  de 35 pelo menos cerca de 7; (d) uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3; e sendo que o copolímero se caracteriza ainda por: (1) ter uma fração

molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizada por ter um índice de bloco de pelo menos 0,5 até cerca de 1; ou (2) ter um índice de bloco médio maior que zero e até cerca de 1,0; ou (3)

5 tanto (1) como (2).

22. Composição, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de compreender uma fração polimérica que elui acima de cerca de 60°C quando fracionada usando TREF e sendo que nenhuma fração 10 polimérica substancial elui entre cerca de 40 e cerca de 50°C.

23. Composição, de acordo com a reivindicação 21 ou 22, caracterizada pelo fato de uma película feita da composição exibir um dilaceramento de Elmendorf médio de 15 pelo menos cerca de 250 g/milipolegada na MD (direção de máquina).

24. Composição, de acordo com a reivindicação 21 ou 22, caracterizada pelo fato de uma película feita da composição exibir um DART normalizado de pelo menos cerca 20 de 150 gramas/milipolegada.

25. Composição, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de compreender ainda o resíduo de um agente de transferência de cadeia.

26. Composição, de acordo com a reivindicação 21, 25 caracterizada pelo fato de compreender ainda o resíduo de dietil zinco.

27. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 21 ou 22, caracterizada pelo fato de ter pelo menos dois picos de eluição distintos quando 30 fracionada usando TREF sendo que o mais largo pico elui acima de cerca de 95°C.

28. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 21 ou 22, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos de cerca de 20 por cento (em 35 peso da composição total) a cerca de 90 por cento (em peso da composição total) de pelo menos um polímero de etileno heterogêneo tendo uma densidade de cerca de 0,93

g/cm<sup>3</sup> a cerca de 0,965 g/cm<sup>3</sup>.

29. Composição apropriada para películas, caracterizada pelo fato de compreender: (1) de cerca de 30 a cerca de 60 por cento em peso de pelo menos um copolímero de etileno/α-olefina em multiblocos, sendo que o copolímero em multiblocos de etileno/α-olefina, sendo que o copolímero em multiblocos de etileno/α-olefina tem as seguintes características: (a) uma densidade de cerca de 0,89 a cerca de 0,91 g/cm<sup>3</sup>; (b) um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,1 a cerca de 0,3 g/10 min; e (c) uma distribuição de peso molecular,  $M_w/M_n$ , maior que cerca de 1,3; e sendo que o copolímero ainda se caracteriza por: (I) ter uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizada por ter um índice de bloco de pelo menos 0,5 até cerca de 1; ou (II) ter um índice de bloco médio maior que zero e até cerca de 1,0; ou (III) tanto (I) como (II); e (2) de cerca de 40 a cerca de 70 por cento em peso de um polímero de etileno heterogêneo; sendo que a composição compreende uma fração polimérica que elui acima de cerca de 60°C quando fracionada usando TREF e sendo que nenhuma fração polimérica substancial elui entre cerca de 40 e cerca de 50°C.

30. Composição, de acordo com a reivindicação 29, caracterizada pelo fato de o polímero de etileno heterogêneo ter um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 1,2 a cerca de 2 g/10 min.

31. Composição, de acordo com a reivindicação 29 ou 30, caracterizada pelo fato de o polímero de etileno heterogêneo ter uma densidade de cerca de 0,92 a cerca de 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

32. Composição, de acordo com a reivindicação 29 ou 30, caracterizada pelo fato de ter um índice de fusão ( $I_2$ ) de cerca de 0,7 a cerca de 0,9 g/10 min e uma densidade de cerca de 0,91 a cerca de 0,93 g/cm<sup>3</sup>.+