

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

(21) **PI0609841-0 A2**



(22) Data de Depósito: 15/03/2006
(43) Data da Publicação: 04/05/2010
(RPI 2052)

(51) *Int.Cl.:*
C08F 297/08 (2010.01)
C08F 4/646 (2010.01)
C08F 2/38 (2010.01)
C09J 123/08 (2010.01)
C08F 295/00 (2010.01)

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ α -OLEFINA E ARTIGO**

(30) Prioridade Unionista: 17/03/2005 US 60/718,000,
17/03/2005 US PCT/US2005/008917

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

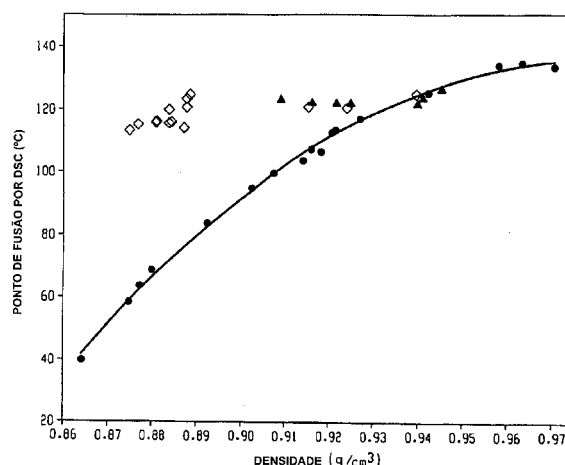
(72) Inventor(es): Charles F. Diehl, Cynthia L. Rickey, Selim Yalvac, Teresa P. Karjala, Yunwa Wilson Cheung

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006009852 de 15/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/102150 de 28/09/2006

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE INTERPOLÍMERO DE ETILENO/ α -OLEFINA E ARTIGO. Uma composição adesiva compreende: (i) pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, (ii) pelo menos um secativo; e (iii) opcionalmente pelo menos um aditivo, tal como um plastificante, uma cera e um antioxidante. Preferivelmente, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem um 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 gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação $T_m \geq 858,91 - 1825,3(d) + 1112,8(d)^2$. A composição tem uma SAFT relativamente mais alta e poderá ser usada em adesivos termofundíveis, adesivos sensíveis à pressão, e tintas de marcação termoplásticas.



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

Campo da invenção

Esta invenção refere-se a composições compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, métodos para fazer as composições, e métodos para usar as composições em aplicações, tais como adesivos termofundíveis, adesivos sensíveis à pressão, e composições de marcação termoplásticas.

10 Antecedentes da invenção

Um adesivo é uma substância capaz de segurar materiais sólidos (p. ex., aderentes ou substratos) entre si por ligamento superficial. Adesivos têm sido amplamente usados desde tempos remotos. Arqueólogos encontraram evidências de substâncias sendo usadas como adesivos na Babilônia tão remotamente quanto 4000 a.C e no Egito entre 1500-1000 a.C. A primeira patente de adesivo foi emitida então cerca de 1750 para uma cola feita de peixe. Mais tarde, patentes foram emitidas para adesivos usando borracha natural, ossos de animais, peixes, amido, proteína do leite ou caseína. O desenvolvimento de adesivos sintéticos desde os finais do século 19 conduziu a muitos adesivos sintéticos, tais como nitrocelulose, resinas de fenol-formaldeído, resinas de uréia-formaldeído, resinas epóxi, resinas de bismaleimida, polissiloxanos, policloropreno, poliacrilatos, polimetacrilatos, adesivos termofundíveis e adesivos sensíveis à pressão.

Adesivos sensíveis à pressão (PSAs) geralmente são materiais adesivos que se ligam a aderentes quando uma pressão requerida é aplicada para efetuar uma adesão aos aderentes. Os PSAs podem ser permanentes ou removíveis. PSAs removíveis foram amplamente usados em aplicações, tais como postites. Adesivos sensíveis à pressão são geralmente baseados em um polímero, um secativo ("tackifier") e um óleo. Alguns PSAs comuns são baseados em polímeros tais como borrachas naturais, borrachas

sintéticas, (p. ex., borracha de estireno-butadieno (SBR) e SIS), poliacrilatos, polimetacrilatos, e poli-alfa-olefinas. Os PSAs podem ser base solvente, base água, ou sistemas termofundíveis.

- 5 Adesivos termofundíveis à temperatura ambiente são geralmente materiais sólidos que podem ser aquecidos a um fundido para reter aderentes ou substratos entre si quando do resfriamento e solidificação. Em algumas aplicações, os substratos ligados poderão ser separados
- 10 por refusão do adesivo termofundível caso os substratos possam suportar o calor. Os adesivos termofundíveis poderão ser usados em produtos de papel, materiais para embalagens, painéis de madeira laminados, revestimentos de bancadas de cozinha, veículos, fitas, etiquetas, e uma
- 15 variedade de bens descartáveis tais como fraldas descartáveis, mantas hospitalares, absorventes femininos, e coberturas cirúrgicas. Esses adesivos termofundíveis são geralmente baseados em um polímero, secativo, e uma cera. Alguns adesivos termofundíveis comuns são baseados
- 20 em componentes poliméricos incluindo polímeros semicristalinos baseados em etileno, tais como copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), copolímeros em bloco de estireno (SBC) tais como copolímero de estireno-isopreno-
- 25 estireno (SIS) e copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímeros de etileno acrilato de etila (EEA), e adesivos reativos de poliuretano (PUR). Uma propriedade desejável de adesivos termofundíveis é a ausência de um portador líquido, eliminando assim o
- 30 processo caro associado com a remoção do solvente. Algumas composições que contêm um polímero, um secativo e opcionalmente pelo menos uma carga ou pigmento poderão ser usadas como composições de marcação termoplásticas. O polímero poderá ser uma resina de petróleo modificada com
- 35 silano, um polímero de etileno-acetato de vinila, um polipropileno atático; uma resina de hidrocarboneto modificada com carbóxi, uma resina de hidrocarboneto

modificada com éster, um copolímero de poliolefina, ou uma combinação destes.

A despeito da disponibilidade de uma variedade de adesivos termofundíveis, adesivos sensíveis à pressão e tintas para rodovias, ainda existem necessidades de novas composições adesivas com propriedades melhoradas.

Sumário da invenção

As necessidades mencionadas acima poderão ser atendidas por diversos aspectos da invenção. Em um aspecto, a composição se refere a composições adesivas compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina e um secativo. Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina possui um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e pelo menos um ponto de fusão, T_m em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas por centímetro cúbico, onde os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

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

Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina nas composições adesivas providas aqui tem um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e ser identificado por um calor de fusão, ΔH em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC mais alto e o pico de CRYSTAF mais alto, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

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

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

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

Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina provido aqui é identificado por uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300 por cento de tensão e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero, e tem uma densidade, d , em gramas por

centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem à seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina está substancialmente isento de uma fase reticulada:

- 5 $Re > 1481-1629(d)$, $Re > 1491-1629(d)$, $Re > 1501-1629(d)$,
 $Re > 1511-1629(d)$.

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

Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina provido aqui tem um módulo de armazenamento a
 20 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, onde a razão de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina provido aqui tem uma fração molecular que elui
 25 entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, identificada pela fração ter um índice de bloco de pelo menos 0,5 a acima até cerca de 1.

Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina provido aqui tem um índice de bloco médio maior
 30 que zero e acima até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1:3.

Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina provido aqui é um adesivo termofundível, um
 35 adesivo sensível à pressão ou uma composição de marcação termoplástica.

Em certas concretizações, a α -olefina no interpolímero de

etileno/ α -olefina é estireno, propileno, 1-butenos, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno: 1,5-hexadieno, ou uma combinação destes.

Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem um peso molecular médio numérico, M_n , de
5 cerca de 500 a cerca de 500.000.

Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem um índice de fusão na faixa de cerca de 1 a cerca de 5000 g/10 minutos, de cerca de 2 a cerca de 2000
10 g/10 min, de cerca de 5 a cerca de 1500 g/10 minutos, medido de acordo com ASTM D-1238, Condição 190°C/2,16 kg.

Em outras concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem um índice de fusão na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 2000 g/10 min, medido de acordo com ASTM D-1238,
15 Condição 190°C/2,16 kg. Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem um índice de fusão na faixa de cerca de 1 a cerca de 1500 g/10 minutos, de cerca de 2 a cerca de 1000 g/10 min, ou de cerca de 5 a cerca de 500 g/10 min, medido de acordo com ASTM D-1238;
20 Condição 190°C/2,16 kg. Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem um índice de fusão na faixa de cerca de 5 a cerca de 1500 g/10 minutos, de cerca de 2 a cerca de 50 g/10 min, ou de cerca de 10 a cerca de 30 g/10 min, medido de acordo com ASTM D-1238,
25 Condição 190°C/2,16 kg.

Em uma concretização, a densidade global do interpolímero de etileno/ α -olefina é de cerca de 0,85 a cerca de 0,88 g/cm³, ou de cerca de 0,86 a cerca de 0,875 g/cm³.

Em certas concretizações, a faixa do interpolímero de etileno/ α -olefina nas composições providas aqui é de
30 cerca de 10% a de cerca de 50% em peso da composição total. Em certas concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina fica na faixa de cerca de 15% a cerca de 30% em peso da composição total.

Em certas concretizações, a quantidade de secativo na
35 composição adesiva fica na faixa de cerca de 5% a cerca de 70% em peso da composição total. Em certas

concretizações, o secativo estará presente em uma faixa de cerca de 20% a cerca de 70% em peso da composição total.

Em certas concretizações, o secativo é pelo menos um de
5 uma resina natural e modificada, um glicerol ou pentaeritritol éster de colofônia natural ou modificado; um copolímero ou terpolímero de terpeno natural; uma resina de politerpeno ou uma resina de politerpeno hidrogenada; uma resina de terpeno modificada fenólica ou
10 um derivado hidrogenado desta; uma resina de hidrocarboneto alifático ou cicloalifático ou um derivado hidrogenado desta; uma resina de hidrocarboneto aromático ou um derivado hidrogenado desta; uma resina de hidrocarboneto alifático ou cicloalifático modificado
15 aromático, ou um derivado hidrogenado desta. Quando o secativo for uma resina de hidrocarboneto aromático, ele poderá ter pelo menos cinco átomos de carbono. Em certas concretizações, o secativo terá um ponto de amolecimento R&B igual a ou maior que 60°C.

20 Em certas concretizações, as composições adesivas providas aqui compreendem um aditivo selecionado do grupo consistindo de plastificantes, óleos, ceras, antioxidantes, estabilizantes, corantes ou pigmentos, cargas, adjuvantes de escoamento, agentes de acoplamento,
25 agentes reticulantes, tensoativos, e combinações destes. Em certas concretizações, o aditivo é um plastificante, tal como um óleo mineral, polibuteno líquido, ou uma combinação destes.

Em certas concretizações, a composição compreende ainda
30 uma cera, tal como uma cera de petróleo, um polietileno ou polipropileno de baixa densidade, uma cera sintética, uma cera de abelha, uma cera vegetal, uma cera de soja, uma cera de vela, ou um interpolímero de etileno/ α -olefina tendo um ponto de fusão de mais que 25°C. Em
35 certas concretizações, a cera; e um polietileno ou polipropileno de baixo peso molecular tendo um peso molecular médio numérico de cerca de 400 a cerca de 6.000

g/mol. A cera poderá estar presente na faixa de cerca de 10% a cerca de 50% ou cerca de 20% a cerca de 40% em peso da composição total.

Em certas concretizações, a composição compreende ainda
5 um antioxidante. O antioxidante poderá estar presente e uma faixa de mais que 0% a cerca de 1% ou de cerca de 0,05% a cerca de 0,75% em peso da composição real.

Em certas concretizações, a composição compreende ainda uma carga. A carga poderá estar na faixa de até 80% em
10 peso da composição total. A carga poderá ser selecionada dentre areia, talco, dolomita, carbonato de cálcio, argila, sílica e mica, wollastonita, feldspato, silicato de alumínio, alumina, alumina hidratada, contas de vidro, microesferas de vidro, microesferas termoplásticas,
15 barita, farinha de madeira, ou uma combinação destes.

Em certas concretizações, as composições providas aqui têm uma temperatura de falha de adesão por cisalhamento de pelo menos 32°C, 43°C, 54°C, ou 66°C.

Em certas concretizações, a composição tem uma adesão ao
20 descascamento a 180° a um substrato de poliestireno de pelo menos cerca de 100 N/dm. Em certas concretizações, a composição tem uma adesão ao descascamento a 180° a um substrato de aço inoxidável maior que 0,1 lb maior que 1,5 lb ou maior que 3 lb. Em certas concretizações, a
25 composição tem uma adesão ao descascamento a um substrato de polipropileno maior que cerca de 0,1 lb, maior que 1,5 lb ou maior que 3 lbs.

Em certas concretizações, a composição tem uma viscosidade Brookfield de cerca de 500 a 50.000 cp a
30 177°C. Em certas concretizações, a composição tem o G' (25°C) de cerca de 1×10^3 a cerca de 1×10^6 Pa, de cerca de 2×10^3 a cerca de 5×10^5 Pa, ou de cerca de 5×10^5 a cerca de 5×10^5 Pa.

Em certas concretizações, a razão de G' (25°C) para
35 G' (75°C) nas composições providas aqui é de cerca de 1:1 a cerca de 110:1, de cerca de 1:1 a cerca de 75:1, de cerca de 1:1 a cerca de 25:1, de 1:1 a cerca de 20:1, de

cerca de 1:1 a cerca de 15:1, de cerca de 1:1 a cerca de 10:1, de cerca de 1:1 a cerca de 9:1, de cerca de 1:1 a cerca de 8:1, de cerca de 1:1 a cerca de 7:1, de cerca de 1:1 a cerca de 6:1, de cerca de 1:1 a cerca de 5:1 ou de
5 cerca de 1:1 a cerca de 4:1.

Em certas concretizações, o loop tack das composições adesivas providas aqui é maior que cerca de 0,5 lb, maior que cerca de 1 lb, ou maior que cerca de 2 lb.

Em certas concretizações, as composições tem SAFT da
10 composição adesiva termofundível que é maior que cerca de 130°F, maior que cerca de 140°F, ou maior que cerca de 150°F. Algumas das composições aqui têm uma SAFT maior que cerca de 180°F, maior que cerca de 190°F, ou maior que cerca de 200°F. Em certas concretizações, a SAFT da
15 composição adesiva sensível à pressão é maior que 54°C.

Em certas concretizações, a SAFT das composições adesivas sensíveis à pressão providas aqui é maior que ou igual a 90°F, maior que 110°F, maior que ou igual a 130°F, ou maior que ou igual a 150°F. Em certas concretizações, o
20 rasgamento de fibras da composição adesiva é de 100% a uma temperatura de cerca de 25 a cerca de 60°C.

Em certas concretizações, as composições de marcação termoplásticas providas aqui compreendem ainda uma carga e um pigmento. A carga poderá compreender microesferas de
25 vidro ou contas de vidro. Em certas concretizações, a composição de marcação estará na forma de uma marcação de rodovia extrudada termofundível, uma marcação de rodovia aspergível termofundível, uma marcação de rodovia manualmente aplicável termofundível, uma marcação de
30 ciclovias termofundível colorida, uma marcação de rodovia para simulação ou treinamento, fitas ou símbolos de sinais de trânsito extrudados pré-formados, marcações superficiais para quadras esportivas/play-grounds, ou um revestimento de segurança de trânsito refletivo.

35 Em certas concretizações, é provido um artigo compreendendo um substrato revestido com a composição descrita aqui. O artigo é selecionado dentre uma fita,

uma etiqueta, uma decalcomania, um estojo, um cartucho, uma bandeja, um dispositivo médico, uma bandagem e um artigo de higiene.

Em um outro aspecto, a invenção refere-se a métodos para
5 fazer uma composição, compreendendo: misturar o interpolímero de etileno/ α -olefina com um secativo. O interpolímero de etileno/ α -olefina é descrito acima e em outros trechos deste. Em certas concretizações, o método compreende ainda misturar um aditivo selecionado do grupo
10 consistindo de plastificantes, óleos, ceras, antioxidantes, estabilizantes de UV, corantes ou pigmentos, cargas, adjuvantes de escoamento, agentes de acoplamento, agentes reticulantes, tensoativos, solventes, e combinações destes. Em certas
15 concretizações, o aditivo é um plastificante ou um óleo. Em certas concretizações, o aditivo é uma cera. Em certas concretizações, o aditivo é um antioxidante. Em certas concretizações, o aditivo é um pigmento. Em certas concretizações, o aditivo é uma carga. Em certas
20 concretizações, o aditivo compreende contas de vidro ou microesferas de vidro.

Aspectos adicionais da invenção e características e propriedades de diversas concretizações da invenção tornar-se-ão aparentes a partir da descrição a seguir.

25 Breve descrição dos desenhos

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

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

exemplos de polímeros A*-F*.

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

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

A figura 5 é uma plotagem de teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionados por TREF contra a temperatura de eluição por TREF da fração para o
20 polímero do exemplo 5 (curva 1) e para o exemplo comparativo F* (curva 2). Os quadrados representam o exemplo F* e os triângulos representam o exemplo 5.

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

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

A figura 8 mostra plotagens de Módulo de Armazenamento (G') versus temperatura para os exemplos 32 (representado pelos círculos) e 33 (representado pelos losangos cheios) conforme comparados com os exemplos L (representado pelos losangos cheios) e M (representado pelos símbolos "X").

A figura 9 mostra plotagens de Módulo de Armazenamento (G') versus temperatura para os exemplos 34 (representado pelos círculos vazados) e 35 (representado pelos quadrados vazados) conforme comparados com os exemplos N (representado pelos círculos cheios) e Q (representado pelos losangos cheios).

A figura 10 mostra uma segunda curva de aquecimento por DSC para o exemplo de polímero 30.

A figura 11 mostra uma segunda curva de aquecimento por DSC para o exemplo de polímero 31c.

A figura 12 mostra uma segunda curva de aquecimento por DSC para o exemplo de polímero 31d.

Descrição detalhada da invenção

Definições Gerais

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

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

O termo "interpolímero de etileno/ α -olefina" geralmente se refere a polímeros compreendendo etileno e uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono.

Preferivelmente, o etileno compreende a fração molar preponderante de todo o polímero, i. é, o etileno compreende pelo menos cerca de 50 moles por cento de todo o polímero. Mais preferivelmente, o etileno compreende
5 pelo menos cerca de 60 moles por cento, pelo menos cerca de 70 moles por cento, ou pelo menos cerca de 80 moles por cento, com o substancial remanescente de todo o polímero compreendendo pelo menos um outro comonômero que seja preferivelmente uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos
10 de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a composição preferida compreende um teor de etileno maior que cerca de 80 moles por cento de todo o polímero e um teor de octeno de cerca de 10 a cerca de 15, preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 20 moles por
15 cento de todo o polímero. Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina não incluem aqueles produzidos segundo baixos rendimentos ou em uma quantidade minoritária ou como um sub-produto de um processo químico. Enquanto os interpolímeros de
20 etileno/ α -olefina podem ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de etileno/ α -olefina conforme produzidos são substancialmente puros e freqüentemente compreendem um componente predominante do produto de reação de um processo de polimerização.

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



onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ou superior, "A" representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento macio. Preferivelmente, As e Bs são ligados de uma maneira substancialmente linear, em oposição a uma maneira substancialmente ramificada ou substancialmente em formato de estrela. Em outras concretizações, blocos A e blocos B são aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em bloco geralmente não têm uma estrutura conforme segue.

AAA-AA-BBB-BB

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

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

que não o etileno) é maior que cerca de 5 por cento em peso, preferivelmente maior que cerca de 8 por cento em peso, maior que cerca de 10 por cento em peso, ou maior que cerca de 15 por cento em peso com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, o teor de comonômero nos segmentos macios poderá ser maior que cerca de 20 por cento em peso maior que cerca de 25 por cento em peso, maior que cerca de 30 por cento em peso, maior que cerca de 35 por cento em peso, maior que cerca de 40 por cento em peso, maior que cerca de 45 por cento em peso, maior que cerca de 50 por cento em peso, ou maior que cerca de 60 por cento em peso.

Os segmentos macios poderão freqüentemente estar presentes em um interpolímero em bloco de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco, preferivelmente de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 15 por cento em peso a cerca de 85 por cento em peso, de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 25 por cento em peso a cerca de 75 por cento em peso, de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 35 por cento em peso a cerca de 65 por cento em peso, de cerca de 40 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso, de cerca de 45 por cento em peso a cerca de 55 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco. Inversamente, os segmentos duros poderão estar presentes segundo faixas semelhantes. O percentual de segmentos macios e o percentual de segmentos duros poderão ser calculados com dados obtidos de DSC ou NMR. Tais métodos e cálculos são divulgados no pedido de patente concorrentemente depositado nº (a ser inserido quando conhecido), Documento de Procurador nº 385063-999558, intitulado "Interpolímeros em Bloco de Etileno/ α -Olefina", depositado em 15 de março de 2006, no nome de Colin L.P.

Shan, Lonnie Hazlitt, et al., e cedido à Dow Global Technologies Inc., a divulgação do qual sendo aqui incorporado por referência na sua íntegra.

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

O termo "copolímero de multi-bloco" ou "polímero segmentado" refere-se a um polímero compreendendo dois ou
15 mais segmentos ou regiões (referidos como "blocos") preferivelmente unidos de uma maneira linear, isto é, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas ponta-a-ponta com relação à funcionalidade etilênica, ao invés de uma maneira
20 pendente ou enxertada. Em uma concretização preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporado aqui, a densidade, a quantidade de cristalinidade, o tamanho de cristalito atribuível ao polímero de tal composição, o tipo ou grau de taticidade
25 (isotático ou sindiotático), régio regularidade ou régio irregularidade, a quantidade de ramificação, incluindo de ramificação ou hiper-ramificação de cadeia longa, a homogeneidade, ou qualquer outra propriedade química ou física. Os copolímeros em multi-bloco são caracterizados
30 por distribuições únicas de ambos o índice de polidispersidade (PDI ou M_w/M_n), distribuição de comprimento de bloco, e/ou número de distribuição de bloco devido a um único processo fazendo os copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos em um processo
35 contínuo, os polímeros desejavelmente possuem um PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente de 1,8 a 2,5, mais preferivelmente de 1,8 a 2,2, e o mais preferivelmente de

1,8 a 2,1. Quando produzido em um processo em batelada ou semi-batelada, o polímero possui um PDI de 1,0 a 2,9, preferivelmente de 1,3 a 2,5, mais preferivelmente de 1,4 a 2,0, e o mais preferivelmente de 1,4 a 1,8.

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

Concretizações da invenção provêm composições que compreendem um interpolímero de etileno/ α -olefina e uma
25 resina secativa. As composições possuem propriedades únicas que são adequadas para uma variedade de aplicações, particularmente onde um certo nível de adesão for requerido. Alguns exemplos não limitativos de aplicações adequadas incluem adesivos termofundíveis,
30 adesivos sensíveis à pressão, composições de marcação termoplásticas, e similares. Preferivelmente, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são copolímeros em multi-bloco compreendendo pelo menos um bloco macio e pelo menos um bloco duro.

- 35 Em algumas concretizações, a composição apresenta uma temperatura de falha de adesão por cisalhamento (SAFT) de pelo menos 32°C (90°F), pelo menos 43°C (110°F), pelo

menos 54°C (130°F), ou pelo menos 66°C (150°F). A SAFT é uma medida da temperatura de serviço superior da composição e poderá ser determinada pelo método conforme descrito em ASTM D4498, que é aqui incorporado por
5 referência. Em concretizações adicionais, a composição tem uma adesão ao descascamento a 180° de pelo menos 100 N/dm. A adesão ao descascamento a 180° da composição pode ser medida ligando aço inoxidável a Mylar usando o método descrito no Pressure Sensitive Tape Council (PSTC)-1, que
10 é aqui incorporado por referência.

Em outras concretizações, as composições adesivas tem uma baixa viscosidade de fundido de maneira tal que seja fácil processar a composição sem apelar para uma inclusão de solventes ou excessos de plastificantes nas
15 composições. As viscosidades de fundido das composições podem ser medidas por um viscosímetro Brookfield usando fusos apropriados conforme ASTM D3236 a cerca de 177°C (350°F), que é aqui incorporado por referência. Em algumas concretizações, a composição tem uma viscosidade
20 de fundido de menos que cerca de 20.000 cps a cerca de 177°C, ou menos que cerca de 10.000 cps a 177°C, medida de acordo com ASTM D3236.

Interpolímeros de Etileno/ α -Olefina

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

35 Num aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina utilizados nas concretizações da invenção possuem um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e pelo menos um

ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à seguinte relação:

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

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

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

Tal relação ponto de fusão/densidade é ilustrada na Figura 1. Ao contrário dos copolímeros aleatórios tradicionais de etileno/ α -olefina cujos pontos de fusão diminuem com densidades decrescentes, os interpolímeros da invenção (representados por losangos) exibem pontos de fusão substancialmente independentes da densidade, especialmente quando a densidade está entre cerca de 0,87 g/cc a cerca de 0,95 g/cc. Por exemplo, o ponto de fusão de tais polímeros estão na faixa de cerca de 110°C a cerca de 130°C, quando a densidade varia de 0,875g/cc a cerca de 0,945 g/cc. Em algumas concretizações, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 115°C a cerca de 125°C, quando a densidade varia de 0,875 g/cc a cerca de 0,945 g/cc.

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

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

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

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

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

pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo) e se menos de 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C, e ΔH é o valor numérico do calor de fusão em J/g. Mais preferivelmente, o pico CRYSTAF mais alto contém pelo menos 10 por cento do polímero cumulativo. A Figura 2 mostra os dados plotados para os polímeros da invenção bem como os exemplos comparativos. As áreas de pico integrado e as temperaturas de pico são calculadas através do programa de desenho computadorizado fornecido pelo fabricante do instrumento. A linha diagonal mostrada para os polímeros comparativos de etileno octeno aleatórios corresponde à equação $\Delta T = -0,1299 (\Delta H) + 62,81$.

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

Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são caracterizados por uma recuperação elástica, R_e , em percentual a 300 por cento de deformação, e 1 ciclo medido numa película moldada a compressão de um interpolímero de etileno/ α -olefina, e possui uma

densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de Re e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente isento de uma fase reticulada:

- 5 $Re > 1481-1629(d)$; 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
 10 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.

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

Em outras concretizações ainda, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem uma deformação permanente à
 35 compressão a 70°C inferior a 80 por cento, inferior a 70 por cento, inferior a 60 por cento, ou inferior a 50 por cento. Preferivelmente, a deformação permanente à

compressão a 70°C dos interpolímeros é inferior a 40 por cento, inferior a 30 por cento, inferior a 20 por cento, e pode chegar até cerca de 0 por cento.

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

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

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

O teor de comonômero pode ser medido utilizando-se qualquer técnica apropriada, com técnicas baseadas em espectroscopia por ressonância magnética nuclear ("NMR") sendo preferidas. Além disso, para polímeros ou misturas de polímeros que possuem curvas TREF relativamente amplas, o polímero desejavelmente é primeiramente fracionado utilizando-se TREF em frações, cada qual tendo uma faixa de temperatura eluída de 10°C ou menos. Ou

seja, cada fração eluída possui uma janela de temperatura de coleta de 10°C ou menos. Ao utilizar essa técnica, ditos interpolímeros em bloco possuem pelo menos uma tal fração tendo um teor de comonômero molar mais alto do que a fração correspondente do interpolímero comparável.

Em outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos múltiplos (ou seja, pelo menos dois blocos), ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizado que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo um pico (porém não apenas uma fração molecular) que elui entre 40°C e 130°C (porém sem coleta e/ou isolamento de frações individuais), caracterizado pelo fato de dito pico possuir um teor de comonômero avaliado por espectroscopia infravermelha quando expandido utilizando-se um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), possuir um teor de comonômero molar médio maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o do pico de interpolímero de etileno aleatório comparável à mesma temperatura de eluição e expandido utilizando um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), onde dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui o mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso do interpolímero em bloco. O cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) é baseado na relação de área de resposta de metila para metileno [CH_3/CH_2] do

detector infravermelho ATREF, sendo que o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, sendo então determinada a área FWHM. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a

5 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

10 curva de calibração para o teor de comonômero é feita utilizando-se copolímeros de etileno/ α -olefina aleatórios, plotando-se o teor de comonômero de NMR versus relação de área FWHM do pico TREF. Para esse método infravermelho, a curva de calibração é gerada para

15 o mesmo tipo de comonômero de interesse. O teor de comonômero de pico TREF do polímero inventivo pode ser determinado fazendo-se referência a essa curva de calibração utilizando sua relação de área FWHM de metila:metileno [CH_3/CH_2] do pico TREF.

20 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

25 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

30 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.

35 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 metaloceno ou outra composição catalisadora homogênea. Os interpolímeros da invenção são caracterizados por um teor de comonômero molar maior que o valor determinado a partir da curva de calibração à mesma temperatura de eluição TREF, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior.

Além dos aspectos e propriedades acima citados, os polímeros da invenção podem ser caracterizados por uma ou

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

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

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

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

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
 5 segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmnte um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que
 10 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
 15 equação:

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

Os interpolímeros em bloco da invenção possuem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionados
 20 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:

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

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

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

O "modo de composição" do detector é equipado com um sensor de medição (CH₂) e sensor de composição (CH₃) que são filtros de infravermelho de banda estreita fixa na
 35 região de 2800-3000 cm⁻¹. O sensor de medição detecta os carbonos de metileno (CH₂) no polímero (que diretamente refere-se à concentração de polímero em solução) enquanto

o sensor de composição detecta os grupos metila (CH_3) do polímero. A relação matemática do sinal de composição (CH_3) dividido pelo sinal de medição (CH_2) é sensível ao teor de comonômero do polímero medido em solução e sua
5 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 (CH_2) como de composição (CH_3) do polímero eluído durante o processo
10 ATREF. Uma calibração específica de polímero pode ser criada medindo-se a relação de área do CH_3 para CH_2 para os polímeros com teor de comonômero conhecido (preferivelmente medido através de NMR). O teor de comonômero de um pico ATREF de um polímero pode ser
15 avaliado aplicando-se a calibração de referência da relação das áreas para a resposta individual de CH_3 e CH_2 (ou seja, a relação de área CH_3/CH_2 versus o teor de comonômero).

A área dos picos pode ser calculada utilizando-se um
20 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
25 [CH_3/CH_2] do detector infravermelho ATREF, onde o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, e então a área FWHM é determinada. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a área sob a curva entre T1 e T2, onde T1 e T2 são pontos
30 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
35 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/ α -olefina inventivo é caracterizado por um índice médio de bloco, ABI, maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. O índice médio de bloco, ABI, é a média em peso do índice de bloco ("BI") para cada uma das frações obtidas em TREF preparatório de 20°C a 110°C, com um incremento de 5°C:

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

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

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

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

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

interpolímero). Como uma aproximação de primeira ordem, os valores de T_A e P_A são ajustados àqueles para homopolímero de polietileno de alta densidade, se os valores reais para os "segmentos duros" não estiverem disponíveis. Para os cálculos aqui efetuados, T_A é de 372°K, P_A é 1.

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

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

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

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

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

Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração TREF preparatória, o índice médio de bloco em peso, ABI, para o polímero total pode ser calculado. Em algumas concretizações, o ABI é maior que zero, porém menos que cerca de 0,3 ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em outras concretizações, o ABI é maior que cerca de 0,3 e até

cerca de 1,0. Preferivelmente, o ABI deve estar na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,7, de cerca de 0,5 a cerca de 0,7, ou de cerca de 0,6 a cerca de 0,9. Em algumas concretizações, o ABI está na faixa de cerca de 0,3 a
5 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
10 1,0 ou de cerca de 0,6 a cerca de 1,0, de cerca de 0,7 a cerca de 1,0, de cerca de 0,8 a cerca de 1,0, ou de cerca de 0,9 a cerca de 1,0.

Outra característica do interpolímero de etileno/ α -olefina da invenção é que o interpolímero de etileno/ α -olefina da invenção compreende pelo menos uma fração de
15 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
20 1,3. Em algumas concretizações, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,6 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,7 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,8 e de até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,9 e de até cerca de 1,0. Em outras
25 concretizações, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,4 e de até
30 cerca de 1,0. Em outras concretizações ainda, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 0,5, ou maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,5. Em
35 outras concretizações ainda, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 0,9, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 0,8,

maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,7, ou maior que cerca de 0,5 e de até cerca de 0,6.

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

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

Os interpolímeros da invenção podem ser ainda caracterizados por uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 90°C , bem como um módulo de flexão de 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa). Alternativamente, os interpolímeros da invenção podem ter uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 104°C , bem como um módulo de

flexão de pelo menos 3 kpsi (20 MPa). Podem ser caracterizados como tendo uma resistência à abrasão (ou perda de volume) inferior a 90 mm^3 . A Figura 7 mostra o TMA (1mm) versus módulo de flexão para os polímeros da invenção, em comparação com outros polímeros conhecidos. Os polímeros da invenção possuem balanço de flexibilidade-resistência térmica significativamente melhor do que os outros polímeros.

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

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

O processo para fabricar os polímeros foi descrito nos pedidos de patente: Pedido provisório americano No. 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; Pedido provisório americano No. 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/662.939, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/5662938, depositado em 17 de

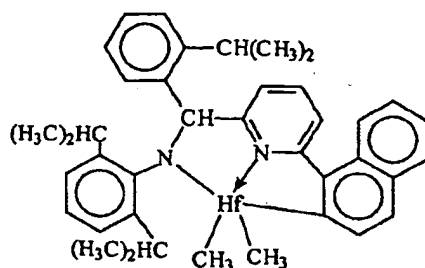
março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008916, depositado em 17 de março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008915, depositado em 17 de março de 2005; e Pedido PCT No. PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005, todas aqui incorporados por referência em sua totalidade. Por exemplo, um tal método compreende contatar etileno e opcionalmente um ou mais monômeros polimerizáveis por adição que não etileno sob condições de polimerização por adição com uma composição catalisador compreendendo:

a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

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

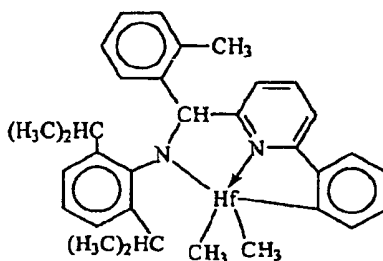
Catalisadores representativos e agente de translado de cadeia são os seguintes:

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

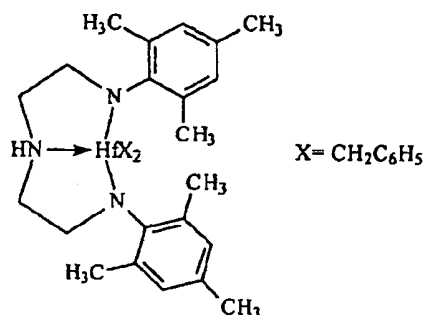


Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-metilfenil) (1,2-fenileno(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio, preparado de acordo com os

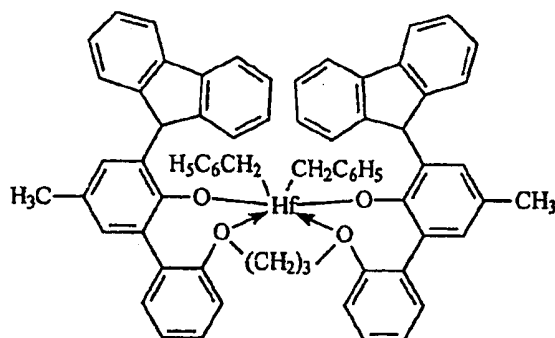
ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



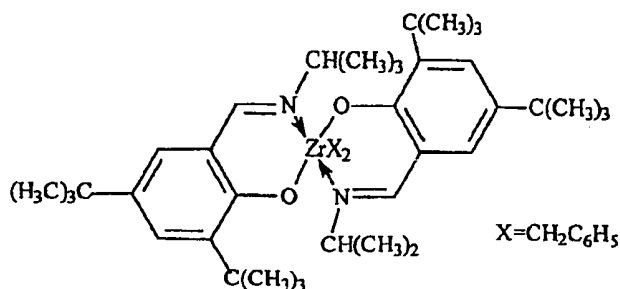
Catalisador (A3) é dibenzil bis[N,N'-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilenodiamino]háfnio.



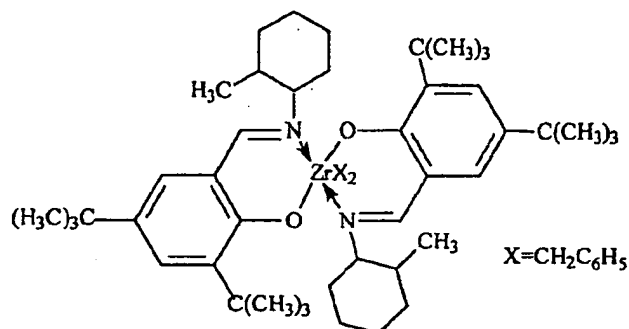
Catalisador (A4) é dibenzil bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zircônio (IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.



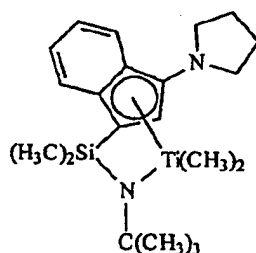
Catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno) (1-(N-(1-metiletil)imino)metil) (2-oxoil)zircônio



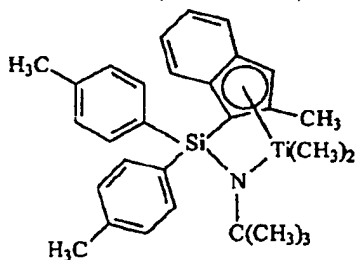
Catalisador (B2) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-t-butilfenileno) (1-(N-(2-metilciclohexil)-imino)metil) (2-oxoil) zircônio



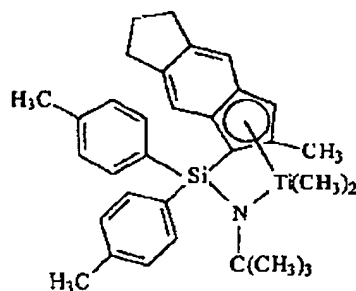
Catalisador (C1) é dimetil (t-butilamido)dimetil (3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a, η -inden-1-il)silanotitânio
5 preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de USP 6.268.444;



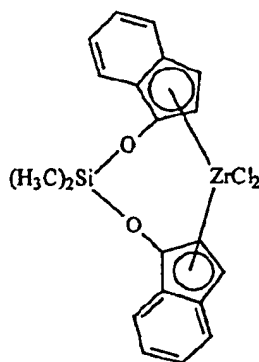
Catalisador (C2) é dimetil (t-butilamido)di(4-metilfenil) (2-metil-1,2,3,3a,7a, η -inden-1-il)silanotitânio
10 preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286;



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



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



Agentes de Translado

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

20 Preferivelmente, o processo anteriormente citado assume a forma de um processo em solução contínua para formar copolímeros em bloco, especialmente copolímeros em multibloco, preferivelmente copolímeros em multibloco

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

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

elevadas), melhor resistência à abrasão, maior força de retração, e melhor aceitação de óleo e carga.

Os interpolímeros da invenção também exibem uma relação inédita de cristalização e distribuição de ramificação.

5 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
10 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
15 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
20 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
25 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
30 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
35 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
5 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
10 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
15 eficientemente suprimidas. Conseqüentemente, observa-se pouca ou nenhuma eliminação de β -hidreto na polimerização de misturas de comonômero de etileno/ α -olefina de acordo com concretizações da invenção e os blocos cristalinos resultantes são altamente ou substancialmente
20 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
25 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
30 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
35 o segmento polimérico menos cristalino (tal como através de maior incorporação de comonômero, regio-erro, ou formação de polímero atático), então os segmentos

polimérico altamente cristalino preferivelmente povoará as porções terminais do polímero. Não apenas os grupos com terminação resultantes são cristalinos, mas quando da terminação, o polímero altamente cristalino que forma o local do catalisador fica novamente disponível para reiniciar a formação de polímero. O polímero inicialmente formado é, portanto, outro segmento polimérico altamente cristalino. Conseqüentemente, ambas as extremidades do copolímero em multibloco resultante são preferivelmente altamente cristalinas.

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

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

apropriadas são os compostos alifáticos e aromáticos C_3 - C_{20} contendo insaturação vinílica, bem como os compostos cíclicos, tal como o ciclobuteno, ciclopenteno, diciclopentadieno e norborneno, inclusive, porém não
 5 limitado a, norborneno substituído na posição 5 e 6 com grupos hidrocarbila ou ciclohidrocarbila C_1 - C_{20} . São também incluídas as misturas de tais olefinas, bem como as misturas de tais olefinas com compostos de diolefina C_4 - C_{40} .

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

Os processos de polimerização aqui descritos são bastante adequados para a produção de polímeros olefínicos compreendendo monômeros de monovinilideno aromáticos incluindo estireno, o-metil estireno, p-metil estireno,
 35 t-butilestireno, e similares. Em especial, os interpolímeros compreendendo etileno e estireno podem ser preparados seguindo-se os ensinamentos da presente

invenção. Opcionalmente, os copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma alfa-olefina C_3-C_{20} , opcionalmente compreendendo um dieno C_4-C_{20} , com propriedades melhoradas podem ser preparados.

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

Uma classe de polímeros desejáveis que pode ser preparada de acordo com as concretizações da invenção são os interpolímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina

35 C_3-C_{20} , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno. α -olefinas preferidas para uso nesta concretização da presente invenção são designadas

pela fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}^*$, onde R^* é um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de α -olefinas apropriadas incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente preferida é o propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente designados no estado da técnica como polímeros EP ou EPDM. Dienos adequados para uso na preparação de tais polímeros, especialmente dos polímeros do tipo EPDM em multibloco, incluem dienos conjugados ou não-conjugados, de cadeia linear ou ramificada, cíclicos ou policíclicos compreendendo de 4 a 20 carbonos. Dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, diciticlopentadieno, ciclohexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno especialmente preferido é o 5-etilideno-2-norborneno.

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

Em algumas concretizações, os interpolímeros da invenção feitos com dois catalisadores que incorporam quantidades de comonômero diferentes possuem uma relação de peso de blocos formados de 95:5 a 5:95. Os polímeros elastoméricos possuem desejavelmente um teor de etileno

de 20 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de α -olefina de 10 a 80 por cento, com base no peso total do polímero. Ainda preferivelmente, os polímeros elastoméricos em multibloco possuem um teor de etileno de 60 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de α -olefina de 10 a 40 por cento, com base no peso total do polímero. Polímeros preferidos são polímeros de alto peso molecular, com um peso molecular médio ponderal (Mw) de 10.000 a cerca de 2.500.000, preferivelmente de 20.000 a 500.000, mais preferivelmente de 20.000 a 350.000 e uma polidispersidade inferior a 3,5, mais preferivelmente inferior a 3,0, e uma viscosidade Mooney (ML (1+4)125°C) de 1 a 250. Mais preferivelmente, tais polímeros possuem um teor de etileno de 65 a 75 por cento, um teor de dieno de 0 a 6 por cento, e um teor de α -olefina de 20 a 35 por cento.

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

A quantidade do grupo funcional presente no interpolímero funcional pode variar. O grupo funcional pode estar

tipicamente presente num interpolímero funcionalizado do tipo copolímero numa quantidade de cerca de pelo menos cerca de 1,0, preferivelmente de cerca de pelo menos 5 por cento em peso, e mais preferivelmente de cerca de 5 pelo menos 7 por cento em peso. O grupo funcional estará tipicamente presente num interpolímro funcionalizado do tipo copolímero numa quantidade inferior a cerca de 40 por cento em peso, preferivelmente inferior a cerca de 30 por cento em peso, e mais preferivelmente inferior a 10 cerca de 25 por cento em peso.

Outros componentes

A composição poderá compreender pelo menos um outro componente, adicionalmente ao interpolímero, para os propósitos de melhorar e/ou controlar a viscosidade, 15 propriedades adesivas, vida em armazenamento, estabilidade e custo. Exemplos não limitativos de componentes adicionais incluem secativos, plastificantes (óleos plastificantes ou óleos extensores), ceras, antioxidantes, estabilizantes de UV, corantes ou 20 pigmentos, adjuvantes de escoamento, agentes de acoplamento, agentes reticulantes, tensoativos, solventes, e combinações destes. Alguns componentes para composições adesivas foram descritos nas patentes U.S. n^{os} 5.750.623 e 5.143.968, ambas as quais são aqui 25 incorporadas por referência, todas as quais podendo ser usadas em concretizações da invenção com ou sem modificações.

Em algumas concretizações, as composições divulgadas aqui poderão compreender um secativo ou uma resina secativa. O 30 secativo poderá modificar as propriedades da composição, tais como as propriedades viscoelásticas (p. ex., delta tan), propriedades reológicas (p. ex., a viscosidade), pegajosidade (i. é, a capacidade de grudar), sensibilidade à pressão, e propriedade de molhabilidade. 35 Em algumas concretizações, o secativo é usado para melhorar a pegajosidade da composição. Em outras concretizações, o secativo é usado para reduzir a

viscosidade da composição. Em concretizações adicionais, o secativo é usado para tornar a composição um adesivo sensível à pressão. Em concretizações particulares, o secativo é usado para sacar umidade de superfícies aderentes.

Qualquer secativo conhecido daqueles medianamente entendidos no assunto poderá ser usado na composição de adesão divulgada aqui. Secativos adequados divulgados aqui poderão ser sólidos, semi-sólidos, ou líquidos à temperatura ambiente. Exemplos não limitativos de secativos incluem (1) colofônias naturais e modificadas (p. ex., colofônia de goma, colofônia de madeira, colofônia de óleo de sebo, colofônia destilada, colofônia hidrogenada, colofônia dimerizada, e colofônia polimerizada); (2) glicerol e pentaeritritol ésteres de colofônias naturais e modificadas (p. ex., o glicerol éster de colofônia de madeira clara, o glicerol éster de colofônia polimerizada, o pentaeritritol éster de colofônia hidrogenada, e o pentaeritritol éster de colofônia modificada com fenólico; (3) copolímeros e terpolímeros de terpenos naturados (p. ex., estireno/terpeno e α -metilestireno/terpeno); (4) resinas de politerpenos e resinas de politerpenos e hidrogenados; (5) resinas de terpeno fenólicas e derivados hidrogenados destas (p. ex., o produto de resina resultante da condensação, em um meio ácido, de um terpeno bicíclico e um fenol); (6) resinas de hidrocarbonetos alifáticos ou cicloalifáticos e os derivados hidrogenados destas (p. ex., resinas resultantes da polimerização de monômeros consistindo primariamente de olefinas e diolefinas); (7) resinas de hidrocarbonetos aromáticos e os derivados hidrogenados destas; (8) resinas de hidrocarbonetos alifáticos ou cicloalifáticos modificados com aromáticos e os derivados hidrogenados destas e combinações destas.

A quantidade do secativo na composição poderá ser de cerca de 15 a cerca de 60% p/p do peso total da composição.

Em outras concretizações, os secativos incluem secativos baseados em colofônia (ésteres de colofônia p. ex., AQUATAC[®] 9027, AQUATAC[®] 4188, SYLVALITE[®], SYLVATAC[®] e SYLVAGUM[®] da Arizona Chemical, Jacksonville, FL). Em

5 outras concretizações, os secativos incluem politerpenos ou resinas de terpenos (p. ex., resinas de terpenos SYLVARES[®] da Arizona Chemical, Jacksonville FL). Em outras concretizações, os secativos incluem resinas de hidrocarbonetos alifáticos tais como resinas resultantes

10 da polimerização de monômeros consistindo de olefinas e diolefinas (p. ex., ESCOREZ[®] 1310 LC, ESCOREZ[®] 2596 da ExxonMobil Chemical Company, Houston, Tex) e os derivados hidrogenados destes, resinas de hidrocarbonetos de petróleo alicíclicos e os derivados hidrogenados destes

15 (p. x., as séries ESCOREZ[®] 5300 e 5400 da ExxonMobil Chemical Company; resinas EASTOTAC[®] da Eastman Chemical, Kingsport, Tenn.). Em concretizações adicionais, os secativos são modificados com modificadores de secativos incluindo compostos aromáticos (p. ex., ESCOREZ[®] 2596 da

20 ExxonMobil Chemical Company) e resinas de baixo ponto de amolecimento (p. ex., AQUATAC[®] 5527 da Arizona Chemical, Jacksonville, FL). Em algumas concretizações, o secativo é uma resina de hidrocarboneto alifático tendo pelo menos cinco átomos de carbono. Em outras concretizações, o

25 secativo tem um ponto de amolecimento Anel e Bola (R&B) igual a ou maior que 80°C. O ponto de amolecimento Anel e Bola (R&B) poderá ser medido pelo método descrito em ASTM E28, que é aqui incorporado por referência.

Nas mesmas concretizações, as características de

30 desempenho do secativo na composição divulgada aqui poderá estar diretamente relacionada com a sua compatibilidade com o interpolímero de etileno/ α -olefina. Preferivelmente, as composições com propriedades adesivas desejáveis poderão ser obtidas com secativos que sejam

35 compatíveis com o interpolímero. Por exemplo, quando um secativo compatível for adicionado na concentração correta ao interpolímero, propriedades desejáveis de pega

poderão ser produzidas. Apesar de secativos incompatíveis não poderem produzir propriedades de pega desejáveis, eles poderão ser usados para impactar outras propriedades desejáveis. Por exemplo, as propriedades da composição
5 poderão ser afinados de maneira fina pela adição de um secativo tendo compatibilidade limitada para reduzir o nível de pega e/ou aumentar as características de resistência coesiva.

Em concretizações adicionais, as composições divulgadas
10 aqui poderão opcionalmente compreender um plastificante ou óleo plastificante ou um óleo extensor que possa reduzir a viscosidade e/ou melhorar as propriedades de pega. Qualquer plastificante conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser usado na
15 composição de adesão divulgada aqui. Exemplos não limitativos de plastificantes incluem oligômeros de olefinas, poliolefinas de baixo peso molecular, tais como polibuteno líquido, ftalatos, óleos minerais, tais como óleos naftênicos, parafínicos ou hidrogenados (brancos)
20 (p. ex., óleo Kaydol), óleo vegetal e animal e seus derivados, óleos derivados de petróleo, e combinações destes. Em algumas concretizações, os plastificantes incluem polipropileno, polibuteno, poliisopreno hidrogenado, polibutadieno hidrogenado, polipiperileno e
25 copolímeros de piperileno e isopreno, e similares tendo pesos moleculares médios entre cerca de 350 e cerca de 10.000. Em outras concretizações, os plastificantes incluem gliceril ésteres dos ácidos graxos usuais e produtos de polimerização dos mesmos.

30 Em algumas concretizações, um plastificante insolúvel adequado poderá ser selecionado do grupo consistindo de dibenzoato de dipropileno glicol, tetrabenzoato de pentaeritritol; di-2-etilhexoato de polietileno glicol 400; fosfato de 2-etilhexil difenila; ftalato de butil
35 benzila, ftalato de dibutila, ftalato de dioctila, diversos citratos substituídos, e gliceratos. Dibenzoato de dipropileno glicol e tetrabenzoato de pentaeritritol

adequados poderão ser adquiridos da Velsicol Chemical Company, Chicago, Ill sob as designações "Benzoflex 9-88 e S-552", respectivamente. Ademais, um di-2-etilhexoato de polietileno glicol adequado poderá ser adquirido da C. P. Hall Company de Chicago, Ill. sob a designação comercial "Tegmer 809". Um fosfato de 2-etilhexil difenila, e um ftalato de butil benzila adequados poderão ser adquiridos da Monsanto Industrial Chemical Company de St. Louis, Mo. sob a designação comercial "Santicizer 141 e 160", respectivamente. Quando o Benzoflex for usado como um plastificante em uma composição adesiva, ele poderá adiar a cristalização em adesivos estabilizantes de núcleos de fraldas, que são usados para estabilizar os núcleos mais finos de fraldas e produtos para incontinência de adultos.

Em concretizações adicionais, as composições divulgadas aqui opcionalmente poderão compreender uma cera que poderá reduzir a viscosidade de fundido adicionalmente a custos reduzidos. Qualquer cera conhecida da pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser usada na composição de adesão divulgada aqui. Exemplos não limitativos de ceras adequadas incluem ceras de petróleo, ceras de poliolefinas tais como polietileno ou polipropileno de baixo peso molecular, ceras sintéticas, ceras de parafina e microcristalinas tendo pontos de fusão de cerca de 55 a cerca de 110°C, ceras de Fischer-Tropsch e combinações destas. Em algumas concretizações, a cera é um homopolímero ou interpolímero de polietileno de baixo peso molecular tendo um peso molecular médio numérico de cerca de 400 a cerca de 6.000 g/mol. Em particular, o interpolímero inventivo tendo um tal peso molecular médio poderá ser usado como uma cera, adicionalmente ao polímero inventivo de peso molecular mais alto sendo usado como um componente polimérico. Quando usada, a quantidade de cera na composição poderá ser maior que 0 até cerca de 50% p/p, de cerca de 10 até cerca de 45% p/p ou de cerca de 25 até cerca de 40% p/p

do peso total da composição. Em concretizações adicionais, a composição divulgada aqui opcionalmente poderá compreender um antioxidante ou um estabilizante. Qualquer antioxidante conhecido da pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser usado na composição de adesão divulgada aqui. Exemplos não limitativos de antioxidantes adequados incluem antioxidantes baseados em amina, tais como alquil difenilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- α -naftilamina substituída com alquila ou aralquila, p-fenileno diaminas alquiladas, tetrametildiaminodifenilamina e similares; e compostos de fenol impedido, tais como 2,6-di-t-butil-metilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3'-5'-di-t-butil-4'-hidroxibenzil)benzeno; tetraquis[(metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinamato)]metano (p. ex., IRGANOX^{MR} 1010, da Ciba Geigy, Nova York); octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxicinamato (p. ex., IRGANOX^{MR} 1076, comercialmente disponível da Ciba Geigy) e combinações destes. Quando usado, a quantidade do antioxidante na composição poderá ser de maior que 0 a cerca de 1% p/p, de cerca de 0,05 a cerca de 0,75% p/p, ou de 0,1 a 0,5% p/p do peso total da composição.

Em concretizações adicionais, as composições divulgadas aqui opcionalmente poderão compreender um estabilizante de UV que possa evitar ou reduzir a degradação das composições por radiação UV. Qualquer estabilizante de UV conhecido de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser usado na composição de adesão divulgada aqui. Exemplos não limitativos de estabilizantes de UV adequados incluem benzofenonas, benzotriazóis, aril ésteres, oxanilidas, ésteres acrílicos, negro-de-fumo de formamidina, aminas impedidas, extintores de níquel, antioxidantes fenólicos, sais metálicos, compostos de zinco, e combinações destes. Quando usado, a quantidade do estabilizante de UV na composição poderá ser de cerca de maior que 0 até cerca de 1% p/p, de cerca de 0,05 até cerca de 0,75% p/p, ou de cerca de 0,1 até cerca de 0,5%

p/p do peso total da composição.

Em concretizações adicionais, as composições divulgadas aqui opcionalmente poderão compreender um corante ou pigmento. Qualquer corante ou pigmento conhecido de uma
5 pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser usado na composição de adesão divulgada aqui. Exemplos não limitativos de corantes ou pigmentos adequados incluem pigmentos inorgânicos, tais como dióxido de titânio e negro-de-fumo, pigmentos de ftalocianina, e outros
10 pigmentos inorgânicos, tais como IRGAZIN®, CROMOPHTAL®, MONASTRAL®, CINQUASIA®, IRGALITE®, ORASOL®, todos os quais estão comercialmente disponíveis da Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY. Quando usado, a quantidade do corante ou pigmento na composição poderá ser de cerca de
15 maior que 0 até cerca de 10% p/p, de cerca de 0,1 até cerca de 5% p/p ou de cerca de 0,5 até cerca de 2% p/p do peso total da composição.

Em concretizações adicionais, as composições divulgadas aqui opcionalmente poderão compreender uma carga.
20 Qualquer carga conhecida de uma pessoa medianamente entendida no assunto poderá ser usada na composição de adesão divulgada aqui. Exemplos não limitativos de cargas adequadas incluem areia, talco, dolomita, carbonato de cálcio, argila, sílica, mica, wollastonita, feldspato,
25 silicato de alumínio, alumina, alumina hidratada, contas de vidro, microesferas de vidro, microesferas cerâmicas, microesferas termoplásticas, barita, farinha de madeira, e combinações destes. Quando usada, a quantidade de carga na composição poderá ser de cerca de maior que 0 até
30 cerca de 60% p/p, de cerca de 1 até cerca de 50% p/p ou de cerca de 5 até cerca de 40% p/p do peso total da composição.

Ao formular a composição, é preferível que cada um dos aditivos seja compatível com o interpolímero de
35 etileno/ α -olefina divulgado aqui de maneira tal que os aditivos não separem em fases do interpolímero de etileno/ α -olefina, particularmente no estado fundido. Em

geral, a compatibilidade de um aditivo com o interpolímero de etileno/ α -olefina aumenta com a redução na diferença entre seus parâmetros de solubilidade, tais como os parâmetros de solubilidade de Hildebrand. Alguns valores de solubilidade de Hildebrand são tabulados para solventes em: Barton, A. F., *Handbook of Solubility and Other Cohesion Parameters*, 2ª Edição, CRC Press, Boca Raton, FL (1991); para monômeros e polímeros representativos em *Polymer Handbook*, 3ª Edição, J. Brandrup & E. H. Immergut, Editores John Wiley, NY, páginas 519-557 (1989), e para polímeros comercialmente disponíveis em Barton, A. F. M., *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*, CRC Press, Boca Raton, FL (1990), todos os quais sendo aqui incorporados por referência. O parâmetro de solubilidade de Hildebrand para um copolímero poderá ser calculado usando uma ponderação de fração de volumétrica dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand individuais para cada monômero compreendendo o copolímero, conforme descrito para copolímeros binários em Barton A. F. M., *Handbook of Solubility and Other Cohesion Parameters*, 2ª Edição, CRC Press, Boca Raton, FL, página 12 (1990). A grandeza da solubilidade de Hildebrand para materiais poliméricos também é conhecida como sendo fracamente dependente do peso molecular do polímero, conforme notado em Barton, páginas 446-448. Daí, haverá uma faixa de peso molecular para um dado interpolímero de etileno/ α -olefina, e uma força adesiva poderá ser adicionalmente controlada manipulando o peso molecular do interpolímero de etileno/ α -olefina ou os aditivos, tais como o secativo. Em algumas concretizações, a diferença absoluta do parâmetro de solubilidade entre o interpolímero de etileno/ α -olefina e um aditivo, tal que o secativo, plastificante ou óleo, e a cera caiam dentro da faixa de maior que 0 até cerca de 10 MPa^{1/2}, cerca de 0,1 até cerca de 5 MPa^{1/2}, cerca de 0,5 até cerca de 4,0 MPa^{1/2}, ou cerca de 1 a cerca de 3,0

MPa^{1/2}.

A compatibilidade dos aditivos com o interpolímero de etileno/ α -olefina também poderá ser determinada por medição de ponto de névoa e análise mecânica dinâmica. A
5 temperatura de ponto de névoa é uma temperatura na qual um componente começa a solidificar ou "enevoar" na medida em que resfria de uma fase líquida límpida para a fase sólida. Por exemplo, para ceras, o ponto de névoa é geralmente próximo do ponto de fusão da cera. Geralmente,
10 quanto mais baixa a temperatura de ponto de névoa, maior a compatibilidade. A medição de ponto de névoa é divulgada em "*Adhesives and Coatings Manual*" da National Distillers and Chemical Corporation (1983), que é aqui incorporado por referência.

15 A análise mecânica dinâmica (DMA) poderá ser outra técnica para identificar características de compatibilidade de aditivos com o interpolímero de etileno/ α -olefina. Quando um aditivo, tal como um secativo tendo uma temperatura de transição vítrea (T_g)
20 de primeira classe, é compatível com o interpolímero de etileno/ α -olefina tendo uma segunda T_g , a DMA geralmente revela uma única zona de transição vítrea com o segundo deslocamento da T_g para uma segunda temperatura diferente devido à contribuição da primeira T_g . Isto indica uma
25 mistura íntima (solubilidade) entre o secativo e o interpolímero de etileno/ α -olefina. Em caso de incompatibilidade, a DMA poderá detectar uma transição de fase separada para cada qual dentre o secativo e o interpolímero de etileno/ α -olefina.

30 Preparação de Composições Compreendendo Interpolímeros de Etileno/ α -Olefinas

Em algumas concretizações, as composições divulgadas aqui são composições adesivas e/ou de marcação termoplásticas, compreendendo um interpolímero de etileno/ α -olefina, um
35 secativo e outros aditivos opcionais. A misturação de um interpolímero de etileno/ α -olefina com os aditivos poderá ser realizada por qualquer método conhecido que possa

resultar em uma distribuição substancialmente homogênea dos componentes do adesivo. Os ingredientes das composições poderão ser misturados usando métodos conhecidos de uma pessoa medianamente entendida no assunto. Exemplos não limitativos de métodos de 5 misturação adequados incluem a misturação sob fusão, misturação com solvente, e similares.

Em algumas concretizações, os ingredientes das composições são misturados sob fusão por um método 10 conforme descrito por Gerin et al., na patente U.S. nº 4.152.189. Isto é, todo o solvente (caso usado) é removido dos ingredientes por aquecimento até uma temperatura elevada apropriada de cerca de 100°C até cerca de 200°C ou de cerca de 150°C até cerca de 175°C a 15 uma pressão de cerca de 5 Torr até cr 10 Torr. Então, estes ingredientes são pesados em um recipiente nas proporções desejadas. A mistura é então formada aquecendo o conteúdo do recipiente até cerca de 150°C a cerca de 175°C enquanto que agitando lentamente.

20 Em outras concretizações, os ingredientes das composições são processados usando misturação com solvente. Os ingredientes na mistura são substancialmente solúveis no solvente usado.

Dispositivos de misturação física que provejam uma 25 misturação dispersiva, uma misturação distributiva, ou uma combinação de misturações dispersiva e distributiva poderão ser úteis para preparar misturas homogêneas. Ambos os métodos em batelada e contínuos de misturação física poderão ser usados. Exemplos não limitativos de 30 métodos em batelada incluem aqueles métodos usando equipamentos de misturação BRABENDER® (p. ex., BRABENDER PREP CENTER®, comercialmente disponível da C. W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, N.J.) ou equipamentos misturadores internos e moinhos de rolo 35 BANBURY® (comercialmente disponíveis da Farrel Company, Ansonia, Conn.). Exemplos não limitativos de métodos contínuos incluem extrusão com rosca única, extrusão com

rosca dupla, extrusão com disco, extrusão com rosca única alternante, e extrusão com rosca única de cilindro pino. Uma dispersão aquosa do interpolímero de etileno/ α -olefina também poderá ser usada na formulação de diversas composições. A patente U.S. nº 5.574.091, aqui integralmente incorporada por referência, ensina a preparação de dispersões aquosas de copolímeros de olefinas na presença de uma quantidade emulsificante e estabilizante de um tensoativo adequado, tal como um sulfato de um fenol etoxilado, p. ex., sal de poli(oxi-1,2-etanodiil) α -sulfo- ω (nonilfeniloxi)amônio. Tais métodos também poderão ser usados para fazer dispersões aquosas do interpolímero de etileno/ α -olefina. Métodos adequados adicionais são divulgados na patente U.S. nº 5.539.021, que é aqui integralmente incorporada por referência.

Aplicações de Composições Compreendendo Interpolímeros de Etileno/ α -Olefina

As composições divulgadas aqui poderão ser usadas como adesivos termofundíveis, adesivos sensíveis à pressão ou como composições de marcação termoplásticas. Elas poderão ser aplicadas para manufaturar qualquer artigo que requeira ou compreenda um adesivo termofundível, ou um adesivo sensível à pressão. Exemplos não limitativos de artigos adequados incluem produtos de papel, materiais para embalagens, painéis de madeira laminados, revestimentos para bancadas de cozinhas, veículos, etiquetas, fraldas descartáveis, mantas hospitalares, absorventes sanitários femininos, coberturas cirúrgicas, fitas, estojos, cartuchos, bandejas, dispositivos médicos e bandagens. Em uma concretização adicional, a composição adesiva poderá ser usada em fitas, estojos, cartuchos, bandejas, dispositivos médicos, e bandagens.

Em algumas concretizações, as composições são usadas como adesivos termofundíveis. Tais composições adesivas termofundíveis poderão ser usadas em aplicações industriais incluindo embalagens, particularmente, para

usos em baixas temperaturas, tais como para produtos laticínios ou para embalagens de congelados de produtos alimentícios, e em artigos de consumo descartáveis sanitários, por exemplo, fraldas, absorventes femininos, 5 guardanapos, e similares. Algumas outras aplicações adequadas incluem encapamento de livros, marcenaria e etiquetagem.

Em outras concretizações, as composições divulgadas aqui poderão ser usadas como partículas secadas por aspersão. 10 Tais composições adesivas tipo PSA poderão ser aplicadas a produtos em folhas (p. ex., decorativos, refletivos, e gráficos), etiquetas, e fundos de fitas. O substrato poderá ser qualquer tipo de material dependendo da aplicação desejada. Em certas concretizações, o substrato 15 compreende um não tecido, papel, película polimérica (p. ex., polipropileno (p. ex., polipropileno biaxialmente orientado (BOPP))), polietileno, poliuréia, ou poliéster (p. ex., tereftalato de polietileno (PET), ou forro de liberação (p. ex., forro siliconado).

20 Em ainda outras concretizações, as composições poderão ser utilizadas para formar fitas. Por exemplo, a composição de PSA ou de adesivo termofundível é aplicada a pelo menos um lado do forro da fita. A composição adesiva poderá então ser reticulada para adicionalmente 25 melhorar a resistência ao cisalhamento. Qualquer método de reticulação adequado (p. ex., exposição à radiação, tal como ultravioleta ou feixe de elétrons) ou aditivo reticulante (p. ex., curativos fenólicos e de silanos) poderá ser utilizado.

30 As composições adesivas divulgadas aqui poderão ser aplicadas ao substrato desejado ou aderido de qualquer maneira conhecida na técnica, particularmente aqueles métodos usados tradicionalmente para fazer fitas, estojos, cartuchos, bandejas, dispositivos médicos, e 35 bandagens. Em outras concretizações, as composições adesivas poderão ser aplicadas a um cabeçote ou bocal de revestimento, com o equipamento associado. As composições

adesivas poderão ser aplicadas como linhas finas, pontos ou revestimentos por aspersão, adicionalmente a outras formas tradicionais, conforme desejado.

Em outras concretizações, as composições adesivas poderão
5 ser aplicadas usando técnicas de extrusão sob fusão. A composição adesiva poderá ser aplicada por processos ou em batelada ou contínuos. Um exemplo de um processo em batelada é o posicionamento de uma porção da composição adesiva entre um substrato ao qual a composição adesiva
10 deva ser aderida e uma superfície capaz de liberar o adesivo para formar uma estrutura compósita. Um exemplo de um método de formação contínuo inclui extrair a composição adesiva de uma matriz de película aquecida e subseqüentemente contatar a composição extraída para uma
15 bobina contínua de plástico ou outro substrato adequado. Em outras concretizações, as composições adesivas poderão ser revestidas usando um método base solvente. Por exemplo, a composição adesiva base solvente poderá ser revestida por métodos tais como de revestimento por faca,
20 revestimento por rolo, revestimento por gravura, revestimento por cortina, e revestimento por faca pneumática. A composição adesiva base solvente revestida é então secada para remover o solvente. Preferivelmente, a composição adesiva base solvente aplicada é submetida a
25 temperaturas elevadas, tais como aquelas aplicadas por uma estufa, para acelerar a secagem.

Em algumas concretizações, as composições divulgadas aqui são usadas como composições de marcação termoplásticas para marcar rodovias. As composições de marcação
30 termoplásticas poderão estar na forma de uma marcação para rodovia extrudada termofundida, uma marcação para rodovia aspergida termofundida, uma marcação para rodovia manualmente aplicada termofundida, uma ciclovia marcada termofundida colorida, uma marcação para rodovia de
35 simulação ou treinamento, símbolos ou faixas de trânsito extrudadas pré-formadas, marcações superficiais de quadras esportivas/playgrounds, marcações de segurança em

navios, ou um revestimento de segurança de trânsito refletivo. As formulações e descrições gerais de composições de marcação termoplásticas foram divulgadas na patente U.S. nº 6.552.110, que é aqui incorporada por
5 referência. Em concretizações particulares, as composições de marcação termoplásticas compreendem o interpolímero de etileno/ α -olefina divulgado aqui, um secativo, uma carga e, opcionalmente, um pigmento. Preferivelmente a carga são contas de vidro ou
10 microesferas de vidro.

A carga poderá ser provida à composição de marcação termoplástica em uma quantidade de 40 a 90 por cento em peso, preferivelmente de 50 a 90 por cento em peso. Em concretizações particularmente preferidas, a carga
15 compreenderá uma combinação do seguinte: 0 a 60 por cento em peso de areia, 0 a 100 por cento em peso de dolomita ou talco; 0 a 50 por cento em peso de microesferas de vidro, e 1 a 20 por cento em peso de pigmento.

Quando for desejado que a composição de revestimento
20 termoplástica tenha atributos refletivos, será empregada uma carga inorgânica refletiva. Uma carga inorgânica refletiva particularmente preferida são microesferas de vidro. Quando uma carga inorgânica refletiva for empregada, ela será tipicamente provida à composição de
25 revestimento termoplástica em uma quantidade de pelo menos 5 por cento em peso, preferivelmente pelo menos 10 por cento em peso, e mais preferivelmente pelo menos 20 por cento em peso. A carga inorgânica refletiva será provida à composição de revestimento termoplástica em uma
30 quantidade de não mais que 70, preferivelmente não mais 150 por cento em peso, e o mais preferivelmente não mais que 40 por cento em peso.

Certas cargas inorgânicas serão tipicamente empregadas em um esforço para reduzir o custo da formulação. Uma carga
35 extensora adequada é argila de dolomita. Quando empregada, a carga de dolomita será provida em uma quantidade de pelo menos 10 por cento em peso, mais

preferivelmente pelo menos 20 por cento em peso, e o mais preferivelmente pelo menos 30 por cento em peso da composição de revestimento termoplástica. A carga de dolomita será tipicamente provida em uma quantidade de
5 não mais que 80 por cento em peso, mais preferivelmente não mais que 75 por cento em peso, e o mais preferivelmente não mais que 70 por cento em peso da composição de revestimento termoplástica.

As composições de marcação termoplásticas são vantajosas
10 em que elas poderão ser prontamente preparadas para serem aplicadas por diversas técnicas usadas na indústria. Por exemplo, agora é possível desenvolver uma formulação única, que poderá ser utilmente aplicada por técnicas de extrusão, aplicação delimitada ("screed") ou aspersão.

15 As composições de marcação termoplásticas preferivelmente exibirão uma adesão, conforme medida de acordo com as técnicas mostradas no exemplo dois da patente U.S. nº 6.552.110, de pelo menos 1,0 N/mm², preferivelmente de pelo menos 1,2 N/mm², mais preferivelmente de pelo menos
20 1,3 N/mm², e o mais preferivelmente de pelo menos 1,5 N/mm². A patente U.S. nº 6.552.110 é incorporada aqui por referência.

A composição de marcação preferivelmente exibirá um fator de luminância, conforme medida de acordo com as técnicas
25 mostradas no exemplo dois da patente U.S. nº 6.552.110, de pelo menos 70, preferivelmente pelo menos 75, mais preferivelmente pelo menos 76, e o mais preferivelmente pelo menos 78.

As composições de marcação termoplásticas exibem
30 adicionalmente boa resistência à abrasão a baixas temperaturas. As formulações exibem flexibilidade a baixas temperaturas e adesão a baixas temperaturas melhoradas, e exibem propriedades de fumaça de baixo odor melhoradas a altas temperaturas. As formulações e questão
35 exibem uma ampla faixa potencial de temperaturas de aplicação, particularmente a temperaturas de 150°C a 250°C, que as torna adequadas para a aplicação por

diferentes meios. Por exemplo, a capacidade das composições de serem aplicadas a temperaturas de aplicação mais baixas, isto é, temperaturas de 150°C a 170°C, torna-as adequadas para aplicação por técnicas de revestimento por extrusão; enquanto que a capacidade das composições de serem aplicadas a temperaturas mais altas, isto é, temperaturas de 200°C a 250°C, torna-as adequadas para aplicação por técnicas de revestimento por aspersão. As formulações em questão são preferivelmente resistentes à retenção de sujidades, e adicionalmente exibem menor variabilidade relativamente a sistemas que carecem do polímero de etileno homogêneo.

As formulações em questão são utilmente aplicadas por técnicas de aspersão, aplicação delimitada e extrusão. Adicionalmente, as formulações em questão poderão ser providas como fitas pré-formadas, que são estendidas na superfície e ligadas, por aquecimento, por exemplo, com uma chama de gás, opcionalmente sob alguma pressão aplicada, tal como por rolo.

Aplicações exemplificativas para as composições de marcação termoplásticas são em marcação de rodovias por extrusão de termofundível; marcação de rodovias por aspersão de termofundível; marcação de rodovias por aplicação manual de termofundível; ciclovias marcadas com termofundível colorido aplicado por aspersão ou extrusão; marcação de rodovias de simulação/treinamento de direção em superfícies com gelo; símbolos de trânsito extrudados pré-formados (tais como setas, letras, etc.) e fitas (tais como para segurança, informação, decoração, etc. no trânsito) (também chamadas de pré-marcações ou fitas termofundíveis); marcação de superfícies flexíveis esportivas/playgrounds, tais como o "tartan" (por exemplo, na marcação de quadras de tênis, esportes exteriores e interiores, pisos, etc.); marcações de segurança para navios e plataformas de petróleo, etc.; e revestimentos de segurança refletivos para o trânsito para túneis, concreto, metais com contas de vidro ou

outros pigmentos auto-brilhantes.

Em uma aplicação preferida, as composições de marcação termoplásticas em questão serão empregadas em marcações embutidas de rodovias. Marcações embutidas de rodovias são formadas por extrusão de uma composição de marcação sobre uma superfície; aplicando partículas refletivas, tais como contas de vidro, à marcação extrudada; e embutindo a marcação extrudada tal como criando canais ou outras fendas. Tais marcações embutidas são desejáveis, por proverem drenagem de água e melhoram as propriedades refletivas noturnas, particularmente em tempo chuvoso. As composições de marcação termoplásticas da invenção são vantajosas em aplicações de marcações embutidas de rodovias, uma vez que provêem o necessário grau de flexibilidade, adesão, e abrasão, mesmo sob condições de temperaturas frias.

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

Métodos de Teste

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

Método GPG para as Amostras 1-4 e A-C

Um robô automatizado para manuseio de líquido equipado com uma agulha aquecida ajustada em 160°C é utilizado para adicionar 1,2,4-triclorobenzeno suficiente estabilizado com 300 ppm de Ionol para cada amostra de polímero secado para dar uma concentração final de 30 mg/ml. Uma pequena haste de agitação em vidro é colocada em cada tubo e as amostras aquecidas até 160°C durante 2 horas num agitador orbital aquecido girando a 250 rpm. A solução polimérica concentrada é então diluída 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 dados de peso molecular para cada amostra. Uma bomba
5 Gilson 350 ajustada a uma taxa de escoamento de 2,0 ml/min é usada para bombear 1,2-diclorobenzeno purgado com hélio estabilizado com 300 ppm de Ionol como fase móvel através de três colunas Plgel de 10 micrômetros (μm) Mista B 300mm x 7,5 mm colocadas em série e
10 aquecidas até 160°C. Um detector Polymer Labs ELS 1000 é utilizado com o Evaporador ajustado em 250°C, o Nebulizado é ajustado em 165°C e a taxa de fluxo de nitrogênio ajustada em 1,8 SLM a uma pressão de 60-80 psi (400-600 kPa) N_2 . As amostras de polímero são aquecidas
15 até 160°C e cada amostra injetada num laço de 250 μl utilizando o robô de manueio de líquido e uma agulha aquecida. São utilizadas análise em série das amostras de polímero utilizando dois laços ligados e injeções de sobreposição. Os dados de amostra são coletados e
20 analisados utilizando-se Software Symyx EpochTM. Os picos são manualmente integrados e as informações sobre peso molecular reportadas não corrigidas contra uma curva de calibração padrão de poliestireno.

Método CRYSTAF Padrão

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

polímero.

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

Método Padrão de DSC (Excluindo as Amostras 1-4 e A-C)

Os resultados da Calorimetria Diferencial Exploratória são determinados utilizando um equipamento Q1000 DSC modelo TAI equipado com um acessório de resfriamento RCS e um amostrador automático. É utilizado um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 ml/min. A amostra é prensada numa película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e então resfriada a ar até temperatura ambiente (25°C). 3-10 mg de material é então cortado num disco de 6mm de diâmetro, pesado com precisão, colocado num recipiente de alumínio leve (ca 50 mg) e então fechado. O comportamento térmico da amostra é investigado com o perfil de temperatura seguinte. A amostra é rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotérmica durante 3 minutos para remover qualquer histórico térmico anterior. A amostra é então resfriada até -40°C a uma taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e mantida a -40°C durante 3 minutos. A amostra é então aquecida até 150°C a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As curvas de resfriamento e de segundo aquecimento são registradas.

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

fusão entre -30°C e o final da fusão utilizando uma linha de referência linear.

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

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

A calibração do conjunto de coluna GPC é realizada com 21 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, dispostos em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma década de separação entre os pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados a 0,025 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 e 0,05 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com leve agitação durante 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são executadas primeiro e na ordem de peso molecular decrescente mais alto para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno utilizando a seguinte equação (conforme descrita em Williams e Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let. 6, 621 (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431 (M_{\text{poliestireno}})$. Os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno

são realizados utilizando o software Viscotek TriSEC versão 3.0.

Deformação Permanente à Compressão

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

Densidade

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

Módulo de Flexão/Secante/Módulo de Armazenamento

- As amostras são moldadas por compressão utilizando ASTM D1928. Os módulos de flexão e secante 2% são medidos de acordo com ASTM D-790. O módulo de armazenamento é medido de acordo com ASTM D-5026-01 ou técnica equivalente.

Propriedades Ópticas

- As películas com 0,4mm de espessura são moldadas por compressão utilizando uma prensa quente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de politetrafluoroetileno, aquecidas até 190°C a 55 psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido de 1,3 MPa durante 3 minutos, e então 2,6 MPa durante 3 minutos. A película é então resfriada na prensa com água corrente fria a 1,3 MPa durante 1 minuto. As películas moldadas por compressão são usadas para medições ópticas, comportamento de tração, recuperação e relaxamento de tensão.
- A transparência é medida utilizando um BYK Gardner Hazegard conforme especificado em ASTM D 1746.
- O brilho a 45° é medido utilizando um Medidor de Brilho

Microgloss 45° da BYK Garner conforme especificado em ASTM D-2457.

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

Propriedades Mecânicas - Tração, Histerese e Ruptura

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

A histerese a 100% e 300% é determinada a partir de carga cíclica até 100% e 300% de deformações utilizando amostras de microtração ASTM D 1708 com um instrumento InstronTM. A amostra é carregada e descarregada a 267 min⁻¹ durante 3 ciclos a 21°C. Os experimentos cíclicos a 300% e 80°C são conduzidos utilizando uma câmara ambiental. No experimento a 80°C, a amostra é deixada equilibrar durante 45 minutos à temperatura de teste antes do teste. No experimento cíclico com 300% de deformação e a 21°C, a tensão de retração a uma deformação de 150% do primeiro ciclo de descarga é registrada. A recuperação percentual para todos os experimentos é calculada a partir do primeiro ciclo de descarga utilizando a deformação na qual a carga retornou à linha de referência. A recuperação percentual é definida como:

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

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

O relaxamento de tensão é medido a uma deformação de 50 por cento e 37°C durante 12 horas utilizando um instrumento INSTRONTM equipado com uma câmara ambiental. A geometria de calibração foi de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm.

Após equilibrar a 37°C durante 45 minutos na câmara ambiental, a amostra foi distendida até 50% de deformação a 333%min⁻¹. A tensão foi registrada como função de tempo durante 12 horas. O relaxamento de tensão percentual após 12 horas foi calculado utilizando a fórmula:

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

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 INSTRONTM. A geometria consiste de uma seção de aferição de 76mm x 13mm x 0,4mm com um corte por entalhe de 2 mm na amostra na metade de seu comprimento. A amostra é distendida a 508mm min⁻¹ a 21°C até que se quebre. A energia de ruptura é calculada como a área sob a curva de tensão-alongamento até deformação na carga máxima. É reportada uma média de pelo menos 3 amostras.

20 TMA

A Análise Mecânica Térmica (Temperatura de Penetração) é conduzida em discos moldados por compressão com 30mm de diâmetro x 3,3mm de espessura, formados a 180°C e sob pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados rapidamente a ar. O instrumento utilizado é o TMA 7 da Perkin Elmer. No teste, uma sonda com ponta de 1,5mm de raio (P/N N519-0416) é aplicada à superfície do disco de amostra com força de 1N. A temperatura é elevada em 5°C/ min a partir de 25°C. A distância de penetração da sonda é medida como função de temperatura. O experimento termina quando a sonda tiver penetrado 1mm para dentro da amostra.

DMA

A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) é medida em discos moldados por compressão formados numa prensa quente a 180°C a uma pressão de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados a água na prensa a 90°C/min. O teste é

conduzido utilizando um reômetro de tensão controlada (TA Instruments) equipado com fixações em cantiléver duplo para teste de torsão.

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

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

Índice de Fusão

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

ATREF

A análise de Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura Analítico (ATREF) é conduzida de acordo com o método descrito em USP 4.798.081 e Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D.C.; Peat, I.R.; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982), que são aqui incorporados por referência em sua totalidade. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e deixada cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (esfera de aço inoxidável) reduzindo-se lentamente a temperatura para 20°C a uma

taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é equipada com um detector infravermelho. Uma curva de cromatograma ATREF é então gerada eluindo-se a amostra cristalizada de polímero da coluna aumentando-se lentamente a temperatura do solvente de eluição (triclorobenzeno) de 20 para 120°C a uma taxa de 1,5°C/min.

Análise ^{13}C NMR

As amostras são preparadas adicionando-se aproximadamente 3g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano- d^2 /ortodiclorobenzeno a uma amostra de 0,4 g num tubo NMR 10mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo-se o tubo e seu conteúdo até 150°C. Os dados são coletados utilizando um espectrômetro JEOL ECLIPSETM 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity PLUSTM 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância ^{13}C de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos utilizando 4000 transientes por arquivo de dados com um retardo de repetição de pulso de 6 segundos. Para obter sinal-ruído mínimo para análise quantitativa, os arquivos de dados múltiplos são adicionados. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de pontos de dados de 32K. As amostras são analisadas a 130°C numa sonda de banda larga de 10mm. A incorporação de comonômero é determinada utilizando um método tríade Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev.Macromol.Chem.Phys., C29, 201-317 (1989) aqui incorporado por referência em sua totalidade.

Fracionamento de Polímero através de TREF

O fracionamento TREF em larga escala é conduzido dissolvendo-se 15-20g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) agitando-se por 4 horas a 160°C. A solução de polímero é forçada com 15 psig (100 kPa) de nitrogênio numa coluna de aço de 3 polegadas por 4 pés (7,6cm x 12 cm) carregada com uma mistura 60:40 (v:v) de glóbulos de vidro esféricos de qualidade técnica de malha 30-40 (600-425 μm) (da Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801) e uma esfera de fio cortado em aço

inoxidável com 0,028"diâmetro (0,7mm) (da Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY 14120). A coluna foi imersa numa camisa de óleo termicamente controlada, ajustada inicialmente em 160°C. A coluna é primeiramente resfriada balisticamente em até 125°C, e então lentamente resfriada para 20°C a 0,04°C por minuto e mantida durante 1 hora. TCB fresco é introduzido a cerca de 65 ml/min enquanto a temperatura é aumentada em 0,167°C por minuto. Porções de eluente de aproximadamente 2000 ml da coluna TREF preparatória são coletadas num coletor de fração aquecida com 16 estações. O polímero é concentrado em cada fração utilizando um evaporador rotativo até que permaneça cerca de 50 a 100 ml da solução de polímero. As soluções concentradas são deixadas repousar da noite para o dia antes da adição de metanol excedente, filtração e enxágüe (aprox.300-500 ml de metanol incluindo o enxágüe final). A etapa de filtração é realizada numa estação de filtração de 3 posições assistida por vácuo utilizando papel de filtro revestido com 5,0 μ m de politetrafluoroetileno (da Osmonics Inc., Cat.# Z50WP04750). As frações filtradas são secadas da noite para o dia num forno a vácuo a 60°C e pesadas numa balança analítica antes de teste adicional.

Resistência de Fundido

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

polímero exibindo ressonância de tração, a força de tração antes do início da ressonância de tração foi considerada como resistência de fundido. A resistência de fundido é registrada em centiNewtons ("cN").

5 Catalisadores

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

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

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

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

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

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

Uma solução de (1-metiletil)(2-hidroxi-3,5-di(t-butil)fenil)imina (605mg, 2,2 mmol) em 5 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de Zr(CH₂Ph)₄ (500

mg, 1,1 mmol) em 50 ml de tolueno. A solução amarelo-
 escura resultante é agitada durante 30 minutos. O
 solvente é removido sob pressão reduzida para dar o
 produto desejado na forma de um sólido marrom-
 5 avermelhado.

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

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

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

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

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

6.395.671, Ex. 16.

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

20 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
 25 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
 30 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.
 35 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

5 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

10 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

15 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

20 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

25 Tabela 2 e em outra parte do pedido, os compostos comparativos são indicados com um asterisco (*).

Os Ex. 1-4 demonstram a síntese de copolímero lineares em bloco através da presente invenção conforme evidenciado pela formação de um copolímero de MWD estreito,

30 essencialmente monomodal quando DEZ está presente e de um produto de distribuição de peso molecular amplo, bimodal (uma mistura de polímeros produzidos separadamente) na ausência de DEZ. Devido ao fato de o Catalisador (A1) ser conhecido por incorporar mais octeno do que o Catalisador

35 (B1), os blocos e segmentos diferentes dos copolímeros resultantes da invenção são distinguíveis com base na ramificação ou densidade.

Tabela 1

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

¹ teor de cadeia C₆ ou maior por 1000 carbonos

² distribuição de peso molecular bimodal

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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabela 2
Detalhes de Processo para Preparação de polímeros representativos

Ex.	C ₈ H ₁₆ kg/hr	Solv.	H ₂ Sccm ¹	T °C	Cat Al ² ppm	Fluxo por cata1 kg/hr	Cat B2 ³ ppm	Fluxo B2 kg/hr	Conc. DEZ %	DEZ kg/hr	Conc. cocat ppm	Fluxo Cocat kg/hr	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	Taxa de polímero ⁵ kg/hr	Conv % ⁶	Sólidos %	Efic. ⁷
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	-	--	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	--	--	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	--	--	"	0.11	-	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	-	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

* Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

¹ padrão cm³/min

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

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

⁴ razão molar no reator

⁵ taxa de produção de polímero

⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

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

Tabela 3
Propriedades de Polímeros Representativos

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

*Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

A curva DSC para o polímero do Exemplo 19 mostra um pico com um ponto de fusão de 124,8°C (T_m) com um calor de fusão de 174,8 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 79,9°C com uma área de pico de 87,9 por cento. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} 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_m) com um calor de fusão de 31,6 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 30,0°C. Esses dois valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é baixa. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} 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_m) com um calor de fusão de 179,3 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 79,3°C com uma área de pico de 94,6 por cento. Esses dois valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é alta. O delta entre DSC T_m e T_{Crystaf} é de 44,6°C.

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

Teste de Propriedade Física

As amostras de polímero são avaliadas quanto às propriedades físicas tais como propriedades de resistência a alta temperatura, conforme comprovado pelo teste de temperatura TMA, resistência de blocagem de pelota, recuperação a alta temperatura, deformação permanente à compressão e relação de módulo de armazenamento, G'(25° 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® EG8100, da The Dow Chemical Company), Exemplo Comparativo I* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY® PL1840, da The Dow Chemical Company), Exemplo Comparativo J* é um copolímero em tribloco de estireno/butadieno/estireno (KRATON™ G1652, da KRATON Polymers), Exemplo Comparativo K* é um vulcanizado termoplástico (TPV, uma mistura de poliolefina contendo nela disperso um elastômero reticulado). Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4

Propriedades Mecânicas a alta temperatura

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

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

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

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

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

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

Tabela 5
Propriedades Mecânicas a Temperatura Ambiente

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

¹ Testado a 51 cm/minuto

² Medido a 38°C durante 12 horas

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

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

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

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

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

5 Teste Óptico

Tabela 6

Propriedades Ópticas de Polímero

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

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

Extração de Copolímeros em Multibloco

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

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

Tabela 7

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

¹ Determinado por ¹³C NMR

Exemplos de Polímeros Adicionais 19 A-F. Polimerização em Solução Contínua. Catalisador A1/B2 + DEZ

- Polimerizações em solução contínuas são realizadas em um reator bem misturado controlado por computador. Solvente de alcanos mistos purificado (Isopar^{MR} E comercialmente disponível da ExxonMobil Chemical Company) etileno, 1-octeno, e hidrogênio (onde usado) são combinados e alimentados a um reator de 27 galões. As alimentações ao reator são medidas por controladores de massa-fluxo. As alimentações ao reator são medidas por controladores de fluxo de massa. A temperatura da corrente de alimentação é controlada pelo uso de um trocador de calor resfriado com glicol antes de entrar no reator. As soluções de componente catalisador são medidas usando bombas dosadoras e medidores de fluxo de massa. O reator é operado cheio de líquido a aproximadamente 550 psig de pressão. Quando saindo do reator, água e aditivo são injetados na solução de polímero. A água hidrolisa os catalisadores, e termina as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida em preparação para uma desvolatilização em dois estágios. O solvente e monômeros não reagidos são removidos durante o processo de desvolatilização. O fundido de polímero é bombeado para uma matriz para corte de subaquático de pelotas.
- Detalhes de processo e resultados estão contidos na tabela 7a. Propriedades selecionadas de polímeros são providas nas tabela 7b-7c.

Tabela 7a. Condições de Polimerização

Ex.	C ₂ H ₄ lb/hr	C ₈ H ₁₆ lb/hr	Solv. lb/hr	H ₂ g/ cm ³ ₁	T °C	Cat Al ² Conc Ppm	Cat Al ¹ Fluxo lb/hr	Cat B ² Conc ppm	Cat B ³ Fluxo lb/hr	DEZ Conc %p/p	DEZ Fluxo lb/hr	Co- cat1 Conc ppm	Co- cat1 Fluxo lb/hr	Co- cat2 Conc ppm	Co- cat2 Fluxo lb/hr	[Zn] ⁴ poli- mero ppm	Pol. Taxa ⁵ lb/hr	Conv ⁶ %p/p	Polim ero %p/p	Ef. ⁷
19a	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	3.0	0.70	4500	0.65	525	0.33	248	83.94	88.0	17.28	297
19b	53.95	28.96	325.3	577	120	600	0.25	200	0.55	3.0	0.24	4500	0.63	525	0.11	90	80.72	88.1	17.2	295
19c	55.53	30.97	324.37	550	120	600	0.216	200	0.609	3.0	0.69	4500	0.61	525	0.33	246	84.13	88.9	17.16	293
19d	54.83	30.58	326.33	60	120	600	0.22	200	0.63	3.0	1.39	4500	0.66	525	0.66	491	82.56	88.1	17.07	280
19e	54.95	31.73	326.75	251	120	600	0.21	200	0.61	3.0	1.04	4500	0.64	525	0.49	368	84.11	88.4	17.43	288
19f	50.43	34.80	330.33	124	120	600	0.20	200	0.60	3.0	0.74	4500	0.52	525	0.35	257	85.31	87.5	17.09	319
19g	50.25	33.08	326.61	188	120	600	0.19	200	0.59	3.0	0.54	4500	0.51	525	0.16	194	83.72	87.5	17.34	333
19h	50.15	34.87	318.17	58	120	600	0.21	200	0.66	3.0	0.70	4500	0.52	525	0.70	259	83.21	88.0	17.46	312
19i	55.02	34.02	323.59	53	120	600	0.44	200	0.74	3.0	1.72	4500	0.70	525	1.65	600	86.63	88.0	17.6	275
19j	7.46	9.04	50.6	47	120	150	0.22	76.7	0.36	0.5	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-

¹ cm³/min padrão² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido] (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil (6-piridin-2-diil)metano)]háfnio dimetila³ bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil(imino)zircônio dimetila⁴ ppm no produto final calculado por balanço de massa⁵ taxa de produção de polímero⁶ percentual em peso de conversão de etileno em reator⁷ eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Z

Tabela 7b. Propriedades Físicas dos Polímeros

Ex. de Polímero N°	Densidade (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ /I ₂	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	Ponto deFusão (J/g)	T _m (°C)	T _c (°C)	TCRYSTAF (°C)	T _m - TCRYSTAF	CRYSTAF Área Pico
19g	0.8649	0.9	6.4	7.1	135000	64800	2.1	26	120	92	30	90	90
19h	0.8654	1.0	7.0	7.1	131600	66900	2.0	26	118	88	-	-	-
19k ¹	0.8652	1.1	7.5	6.8	124900	60700	2.1	27	119	88	30	89	89.3
19l ¹	0.892	1.1	7.7	6.8	93000	45500	2.0	84	120	101	-	-	-

Nota: 1. Exemplos de polímeros 19k e 19l eram copolímeros de etileno e octeno que foram preparados de maneira substancialmente semelhante aos exemplos 1-19 e exemplos 19a-h e de acordo com as condições mostradas na tabela 10 abaixo.

Tabela 7c. Índice de Bloco Médio para Polímeros Exemplificativos¹

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

1. Informações adicionais com relação ao cálculo dos índices de bloco para diversos polímeros são divulgadas no pedido de patente US n° serial_____ (inserir quando conhecido), intitulado "Interpolímeros em Bloco de Etileno/ α -Olefina", depositado em 15 de março de 2006, no nome de Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al., e cedido à Dow Global Technologies Inc., a divulgação do qual é aqui integralmente incorporada por referência.

2. $Zn/C_2 \times 1000 = ((\text{Fluxo de alimentação de zinco} \times \text{concentração de Zn}/1000000/\text{Mw de Zn}) (\text{Fluxo total de etileno} \times (\text{taxa de conversão de etileno fracional-1})/\text{Mw do etileno}) \times 1000$. Note-se que "Zn" em " $Zn/C_2 \times 1000$ " refere-se à quantidade de zinco em dietil zinco ("DEZ") usada no processo de polimerização, e "C2" refere-se à quantidade de etileno usada no processo de polimerização.

Exemplos 20-22 - Interpolímeros de etileno/ α -olefina

Polimerizações em solução contínuas foram realizadas em um reator bem misturado controlado por computador. Solvente de alcanos mistos purificado (ISOPAR^{MR} ER
5 comercialmente disponível da ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (quando usado) foram combinados e alimentados a um reator de 102 litros. As alimentações ao reator foram medidas por controladores de fluxo de massa. A temperatura da corrente de
10 alimentação foi controlada pelo uso de um trocador de calor resfriado com glicol antes de entrar no reator. As soluções de componente catalisador foram medidas usando bombas e medidores de fluxo de massa. O reator foi operado cheio de líquido a aproximadamente 550 psig de
15 pressão. Quando saindo do reator, água e aditivo foram injetados na solução de polímero. A água hidrolisou os catalisadores, e terminou as reações de polimerização. A solução pós-reator foi então aquecida em preparação para uma desvolatilização em dois estágios. O solvente e
20 monômeros não reagidos foram removidos durante o processo de desvolatilização. O fundido de polímero foi bombeado para uma matriz para corte de subaquático de pelotas. Detalhes de processo e resultados estão contidos na tabela 8. Exemplos 23-26 - Interpolímeros de etileno/ α -olefina
25

Polimerizações em solução contínuas foram realizadas em um reator bem misturado controlado por computador. Solvente de alcanos mistos purificado (ISOPAR^{MR} ER
30 comercialmente disponível da ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (quando usado) foram combinados e alimentados a um reator de 5,0 litros equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. O solvente alimentado ao reator foi medido por um controlador de massa-fluxo. Uma bomba de
35 diafragma de velocidade variável controlava a taxa de fluxo de solvente e pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral foi tomada para prover fluxos

de enxágue para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador 1 e o reator agitador. Estes fluxos foram medidos por medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados por válvulas de controle ou por ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente remanescente foi combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (quando usado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa foi usado para liberar hidrogênio ao reator conforme necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero foi controlada usando um trocador de calor antes de entrar no reator. Esta corrente entrou pelo fundo do reator. As soluções dos componentes catalisadores foram medidas usando bombas e medidores de massa fluxo e foram combinadas com o solvente de enxágue de catalisador e introduzidas no fundo do reator. O reator foi operado a pleno líquido a 2,8 MPa (406 psig) com agitação vigorosa. O produto foi removido através de linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator foram traçadas com vapor d'água e isoladas. A polimerização foi interrompida pela adição de uma pequena quantidade de água à linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando a mistura através de um misturador estático. A corrente de produto foi aquecida por meio de trocadores de calor, e passada através de dois desvolatilizadores em série antes de ser resfriada com água. Detalhes de processo e resultados estão contidos na tabela 8.

Testando os exemplos 202-6

Método CRYSTAF Padrão. Distribuições de ramificação foram determinadas por fracionamento para análise de cristalização (CRYSTAF) usando uma unidade CRYSTAF 200 comercialmente disponível da PolymerChar, Valencia, Espanha. As amostras foram dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66 mg/mL) durante 1 hora e estabilizadas a 95°C durante 45 minutos. As temperaturas de amostragem variaram entre 95 a 30°C a uma taxa de

resfriamento de $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Um detector de infravermelho foi usado para medir as concentrações das soluções de polímeros. A concentração solúvel cumulativa foi medida à medida que o polímero cristalizava enquanto a temperatura era reduzida. O derivado analítico do perfil cumulativo refletia a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

A temperatura pico e a área do CRYSTAF foram identificadas pelo módulo de análise de pico incluído no CRYSTAF Software (Versão 2001.b, PolymerChar, Valencia, Espanha). A rotina de busca de pico do CRYSTAF identificou uma temperatura de pico como um máximo na curva de dW/dT e a área entre as maiores inflexões positivas de cada lado do pico identificado na curva derivada. Para calcular a curva de CRYSTAF, os parâmetros de processamento preferidos foram com uma temperatura limite de 70°C com parâmetros de alisamento acima da temperatura limite de $0,1$, e abaixo da temperatura limite de $0,3$. A temperatura de pico de CRYSTAF e a área de pico de cada exemplo estão listadas na tabela 9 abaixo.

Método de DSC Padrão para Polímeros

Os resultados de Calorimetria de Varredura Diferencial foram determinados usando um TAI modelo Q1000 equipado com um acessório de resfriamento RCS e um autoamostrador. Um fluxo de gás de purga de nitrogênio de $50\text{ mL}/\text{min}$ foi usado. A amostra foi pressionada contra uma película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e então resfriado até a temperatura ambiente (25°C). A amostra ($\sim 3\text{--}10\text{ mg}$) foi então cortada como um disco com 6 mm de diâmetro, acuradamente pesada, colocada em uma panela de alumínio leve ($\sim 50\text{ mg}$), e então fechada por recravamento. O comportamento térmico da amostra foi investigado com o seguinte perfil de temperatura. A amostra foi rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotermicamente durante 3 minutos de maneira a remover qualquer história térmica anterior. A amostra foi então resfriada até -40°C a uma taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ mantida a -40°C durante

3 minutos. A amostra foi então aquecida até 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas de resfriamento e segundo aquecimento foram registrados. O pico de fusão (T_m) e o pico de resfriamento T_c foram determinados.

Quando um pico de fusão ou de resfriamento secundário era observado, o pico foi anotado como T_{m2} ou T_{c2} . O calor de fusão, T_m e T_c de cada exemplo estão listados na tabela 9 abaixo.

10 Método de GPC. O sistema cromatográfico de permeação de gel consistia ou de um instrumento Polymer Laboratories Modelo PL-210 ou um Polymer Laboratories Modelo PL-220. A coluna e compartimentos em carrossel foram operados a 140°C. Foram usadas três colunas Polymer Laboratories
15 Mixed-B de 10 micra. O solvente era 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras foram preparadas a uma concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Amostras foram preparadas agitando ligeiramente
20 durante 2 horas a 160°C. O volume de injeção usado foi de 100 microlitros e a taxa de fluxo foi de 1,0 mL/minuto. A calibração da coluna de GPC foi realizada com 21 padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita variando de 580 até 8.400.000 daltons arranjados
25 em 6 misturas de "coquetéis" com pelo menos uma década de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões foram adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Os padrões de poliestireno foram preparados a 0,025 grama e 50
30 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais a ou maiores que 1.000.000 e 0,05 grama em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Os padrões de poliestireno foram dissolvidos a 80°C com agitação suave durante 30 minutos. as misturas de padrões
35 estreitos foram processadas primeiro e em ordem decrescente do peso molecular mais alto para minimizar a degradação. Os pesos moleculares pico padrões do

- poliestireno foram convertidos para pesos moleculares de polietileno usando a seguinte equação (conforme descrita em Williams e Ward, *J. Polym. Sci. Polym. Let.*, 6, 621 (1968): $M_{\text{polietileno}} = 0,413(M_{\text{poliestireno}})$. Cálculos de peso molecular equivalente de polietileno são realizados usando software Viscotek TriSEC Versão 3.0. Na tabela 9, o peso molecular médio ponderal M_w , o peso molecular médio numérico, M_n , e sua razão M_w/M_n , são reportados.
- Densidade. Amostras para medições de densidade foram preparadas de acordo com ASTM D 1928. As medições de densidade foram feitas dentro de uma hora da prensagem da amostra usando ASTM D792, Método B, que é aqui incorporado por referência. A densidade de cada exemplo está listada na tabela 9 abaixo.
- Índice de Fusão. O índice de fusão, I_2 , foi medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/21,6 kg. O índice de fusão, I_{10} , também foi medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/10 kg. O I_2 , I_{10} e a razão I_{10}/I_2 de cada exemplo estão listados na tabela 9 abaixo.

Tabela 8. Condições de Processo e Resultados para os Exemplos 20-26

Ex.	C ₂ H ₄ kg/hr	C ₈ H ₁₆ kg/hr	Solv. kg/hr	H ₂ g/cm ³	T °C	Cat Al ² Conc. ppm	Cat Al ¹ Fluxo kg/hr	Cat B ³ Conc. ppm	Cat B ² Fluxo kg/hr	DEZ Conc %p/p	DEZ Fluxo kg/hr	Co- cat1 Conc ppm	Co- cat1 Fluxo kg/hr	Co- cat2 Conc ppm	Co- cat2 Fluxo kg/hr	[Zn] ⁴ poli- mero ppm	Pol. Taxa ⁵ kg/ hr	Conv ⁶ %p/p	Poli- mero %p/p	Ef. ⁷
20 ⁸	25.0	14,5	150,2	4122	120	410	0,26	200	0.12	0,0	0,00	4500	0,30	524	0,29	0	18,8	88,3	17,5	293
21 ⁸	25.0	14,2	150,4	267	120	410	0,28	200	0.10	3,0	0,47	4583	0,29	524	0,22	370	38,4	88,4	17,4	281
22 ⁸	25.0	15,8	149,3	55	120	378	0,33	100	0.21	3,0	0,79	4500	0,32	260	0,75	588	40,3	88,3	18,0	278
23 ⁹	54.83	4,1	22,0	2	120	150	0,097	76,6	0.036	0,532	0,2	1008	159	0	0	244	4,0	89,0	14,0	231
24 ⁹	54.95	4,1	21,6	2	120	150	0,095	76,6	0.041	0,532	0,2	1008	163	0	0	250	4,0	90,0	14,0	230
25 ¹⁰	50.43	4,5	21,0	345	121	150	0,092	76,6	0.049	1,0	0,3	1008	0,17	0	0	732	4,1	90,0	16,4	233
26 ¹⁰	50.25	3,6	21,0	200	121	150	0,094	76,6	0.049	1,0	0,3	1008	0,16	0	0	750	4,0	90,0	16,0	232

¹ cm³ padrão/min² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfnio dimetila³ bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di (t-butil) fenil (imino) zircônio dimetila⁴ ppm no produto final calculado por balanço de massa⁵ taxa de produção de polímero⁶ percentual em peso de conversão de etileno em reator⁷ eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Z⁸ Pacote de aditivos: 1000 ppm Irgafos 168, 250 ppm Irganox 1076, 200 ppm Irganox 1010 e 100 ppm Chimmasorb 2020.⁹ Pacote de aditivos: 1000 ppm Irgafos 168, 250 ppm Irganox 1076, 200 ppm Irganox 1010 e 60 ppm Chimmasorb 2020.¹⁰ Pacote de aditivos: 1200 ppm Irganox 1010.

Tabela 9. Diversas Propriedades Físicas dos Exemplos 20-24 e Outros Polímeros Comparativos

Exemplo	Densidade (g/cm ³)	I ₂ ⁷	I ₁₀ ⁷	I ₁₀ / I ₂ ⁷	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)
20	0,8741	1,0	13,0	13,0	148.300	13.100
21	0,8750	4,9	33,5	6,8	81,800	41.700
22	0,8774	11,2	75,2	6,7	66.400	33.700
23	0,8667	1,2	8,2	6,8	126.200	57.100
24	0,8771	0,9	6,2	6,9	124.000	60.200
ENGAGE [®] 8100 ¹	0,8710	1,1	8,2	7,4	114.500	56.500
ENGAGE [®] 8200 ¹	0,8712	4,9	37,1	7,6	79.900	39.200
LPE ³	0,8707	10,4	87,4	8,4	67.200	31.400
[70% LPE + 30% 12450N ⁴] ⁸	0,8936	11,4	84,0	7,4	65.300	25.500
KRATON [®] 1652 ⁵	0,9076	0,24	2,57	10,7	37.400	24.400
VECTOR [®] 4211 ⁶	0,9417	3,1	23,7	7,6	53.500	49.300

Tabela 9 (continuação)

Exemplo	M _w /M _n	Calor de Fusão (J/g)	T _m /T _{m2}	T _c /T _{c2}	T _{CRYSTAF}	T _m - T _{CRYSTAF}	Área Pico CRYSTAF (%)
20	11,3	50	123	107	77	46	14
21	2,0	49	121	97	36	84	12
22	2,0	49	119	99	40	79	13
23	2,2	22	116	86	30	86	6
24	2,1	58	117	97	40	77	47
ENGAGE [®] 8100 ¹	2,0	48	59	45	NM	NA	NM
ENGAGE [®] 8200 ¹	2,0	52	64	46	NM	NA	NM
LPE ³	2,1	52	64/49	46	NM	NA	NM
[70% LPE+30% 12450N ⁴] ⁸	2,6	98	127/66	114/49	NM	NA	NM
KRATON [®] 1652 ⁵	1,1	17	14	3	NM	NA	NM
VECTOR [®] 4211 ⁶	1,1	ND	ND	ND	NM	NA	NM

¹ ENGAGE[®] 8100 é um elastômero de poliolefina obtido da The Dow Chemical Company, Midland, MI

² ENGAGE[®] 8200 é um elastômero de poliolefina obtido da The Dow Chemical Company, Midland, MI

5 ³ LPE é um polietileno substancialmente linear homogeneamente ramificado conforme descrito por Lai et al. nas patentes U.S. n^{os} 5.272.236, 5.278.272, 5.665.800 e 5.783.638

10 ⁴ 12540N é um polietileno de alta densidade da The Dow Chemical Company, Midland, MI

⁵ KRATON[®] 1652 é um copolímero de SEBS obtido da Kraton Polymers, Houston, TX.

⁶ VECTOR[®] 4211 é um SIS da Dexco Polymers, Houston, TX.

⁷ Medido a 190°C

15 ⁸ Esta amostra foi produzida misturando os dois componentes em uma bacia de misturação Haake

NM Não medido

NA Não aplicável

ND Não detectado.

20 Propriedades Mecânicas Tenseis. O comportamento de esforço-deformação em tensão uniaxial foi medido usando corpos de prova microtenseis ASTM d 1708. Amostras foram estiradas com um Instron a 500% min⁻¹ a 21°C. A resistência limite de tração e o alongamento na ruptura
25 de cada exemplo foram listados na tabela 10 abaixo.

Análise Termo Mecânica (TMA). A temperatura de penetração foi conduzida sobre discos moldados por compressão, formados a 180°C e pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então extinto com ar. O instrumento usado foi
30 um Perkin-Elmer TMA 7. No ensaio, uma sonda com ponta de 1,5 mm de raio (P/N N519-0416) foi aplicada à superfície do disco de amostra com força de 1N. A temperatura foi elevada a 5°C/minuto de 25°C. A distância de penetração da sonda foi medida como uma função da temperatura. O
35 experimento terminou quando a sonda tinha penetrado 1 mm na amostra. A temperatura de penetração de 1 mm está listada na tabela 10 abaixo.

Tabela 10. As Propriedades Tenseis e Térmicas dos Exemplos 20-26, ENGAGE[®] 8100, ENGAGE[®] 8200, KRATON[®] 1652, LPE³, 12450N E VECTOR[®] 4211.

Exemplo	Penetração TMA-1 mm	Resist.Limite Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
20	50	8	1.349
21	100	13	1.459
22	101	9	1.623
23	96	12	1.355
24	112	22	955
25	41	NM	NM
26	54	NM	NM
ENGAGE [®] 8100 ¹	70	15	829
ENGAGE [®] 8200 ²	56	6	563
LPE ³	53	12	1.277
[70% LPE & 30% 12450N ⁴] ⁷	62	15	1.097
KRATON [®] 1652 ⁵	107	32	609
VECTOR [®] 4211	85	15	1.209

¹ ENGAGE[®] 8100 é um elastômero de poliolefina obtido da
5 The Dow Chemical Company, Midland, MI

² ENGAGE[®] 8200 é um elastômero de poliolefina obtido da
The Dow Chemical Company, Midland, MI

³ LPE é um polietileno substancialmente linear
homogeneamente ramificado conforme descrito por Lai et
10 al. nas patentes U.S. n^{os} 5.272.236, 5.278.272, 5.665.800
e 5.783.638

⁴ 12540N é um polietileno de alta densidade da The Dow
Chemical Company, Midland, MI

⁵ KRATON[®] 1652 é um copolímero de SEBS obtido da Kraton
15 Polymers, Houston, TX.

⁶ VECTOR[®] 4211 é um SIS da Dexco Polymers, Houston, TX.

⁷ Esta amostra foi produzida misturando os dois
componentes em uma bacia misturadora Haake.

Interpolímeros de Etileno/ α -Olefina Exemplos 27-31, 31a e
20 31b

Os exemplos 27, 29 e 31b foram preparados usando um
processo semelhante àquele descrito para o exemplo 22.
Detalhes de Processo para os Exemplos 28, 30, 31 e 31a
Polimerizações em solução contínuas foram realizadas em

um reator bem misturado controlado por computador. Solvente de alcanos mistos purificado (ISOPAR^{MR} E comercialmente disponível da ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (onde usado) 5 foram combinados e alimentados a um reator de 39 galões. As alimentações ao reator foram medidas por controladores de massa-fluxo. A temperatura da corrente de alimentação é controlada é controlada pelo uso de um trocador de calor resfriado por glicol antes de entrar no reator. As 10 soluções do componente catalisador são medidas usando bombas e controladores de fluxo de massa. O reator é operado a pleno líquido a aproximadamente 725 psig de pressão. Ao sair do reator, água e aditivo são injetados na solução de polímero. A água hidrolisa os 15 catalisadores, e termina as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida em preparação para uma desvolatilização em dois estágios. O solução e monômeros não reagidos são removidos durante o processo de desvolatilização. O fundido de polímero é bombeado 20 para uma matriz para cura subaquática de pelotas. Detalhes de processo para interpolímeros dos exemplos 27-31, 31a e 31b e resultados estão contidos na Tabela 10a. Propriedades selecionadas dos polímeros são providas nas tabelas 10b e 10c.

Tabela 10a. Condições de Processo e Resultados para os Exemplos 27-31, 31a - 31d

	C ₂ H ₄ kg/h	C ₈ H ₁₆ kg/h	Solv. kg/h	H ₂ g/cm ³	T °C	Cat A1 ² Conc. ppm	Cat A1 Fluxo kg/hr	Cat B2 ³ Conc. ppm	Cat B2 Fluxo kg/hr	DEZ Conc. %p/p	DEZ Fluxo kg/hr	Co- cat1 Conc. ppm	Co- cat1 Fluxo kg/hr	Co- cat2 Conc. ppm	Co- cat2 Fluxo kg/hr	[Zn] in pol. ppm	Pol. Taxa ⁵ kg/hr	Conv ⁶ %p/p	Poli- mero %p/p	Ef. ⁷
Ex.	kg/h	kg/h	kg/h	g/cm ³	°C	ppm	kg/hr	ppm	kg/hr	%p/p	kg/hr	ppm	kg/hr	ppm	kg/hr	ppm	kg/hr	%p/p	%p/p	
27 ⁸	22,8	45,4	179,7	217	120	400	0,27	100	0,087	3,0	0,25	4500	0,23	524	0,094	194	38,1	87,5	17,4	331
28 ⁸	55,4	30,2	426,7	716	120	526	0,63	299	0,23	4,8	0,43	4786	0,79	348	0,49	228	89,7	88,6	18,5	224
29 ⁸	28,8	43,4	200,6	115	126	378	0,34	109	0,46	3,0	0,33	4500	0,45	260	0,31	250	39,2	89,9	16,2	220
30 ⁸	50,4	36,0	430,2	2499	120	543	0,60	299	0,12	5,0	0,41	5140	0,62	1377	0,12	238	85,5	87,6	17,7	237
31 ⁸	54,9	32,7	420,7	547	120	526	0,72	299	0,24	4,8	0,86	4786	0,88	348	0,98	448	92,0	88,7	19,2	203
31a ⁹	55,4	33,2	426,7	600	120	555	0,94	299	0,38	5,0	1,23	4925	1,22	1377	0,37	670	91,7	88,5	18,9	143
31b ⁹	25,0	47,9	181,9	60	120	500	0,29	200	0,18	5,0	0,66	6000	0,36	518	0,66	821	40,4	88,5	18,1	221
31c ⁹	52,2	30,3	438,8	132	120	654	0,85	148	0,16	5,0	1,3	5400	0,90	399	1,35	762	85,5	91,4	17,3	147
31d ⁹	48,6	43,4	393,1	520	115	235	1,65	148	0,25	5,0	1,0	5521	0,67	860	0,49	559	90,9	88,4	20,5	213

¹ cm³ padrão/min² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido) (2-isopropilfenil) (α-naftalen-2-diil (6-piridin-2-diil)metano)]háfnio dimetila³ bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di (t-butil)fenil (imino) zircônio dimetila⁴ ppm no produto final calculado por balanço de massa⁵ taxa de produção de polímero⁶ percentual em peso de conversão de etileno em reator⁷ eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Z⁸ Pacote de aditivos: 1000 ppm Irgafos 168, 250 ppm Irganox 1076, 200 ppm Irganox 1010 e 100 ppm Chimmasorb 2020.⁹ Pacote de aditivos: 1000 ppm Irgafos 168, 250 ppm Irganox 1076, 200 ppm Irganox 1010 e 60 ppm Chimmasorb 2020.

Tabela 10b. Diversas Propriedades Físicas dos Exemplos 27-31, 31a - 31d

Exemplo	Densidade (g/cm ³)	I ₂ ¹	I ₁₀ ¹	I ₁₀ / I ₂ ¹	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	Calor de Fusão	T _m (°C)	T _c (°C)	T CRYSTAF (°C)	T _m -T CRYSTAF (°C)	Área de Pico CRYSTAF
27	0,8649	0,9	6,4	7,1	135,000	64,800	2,1	26	120	92	30	90	90
28	0,8769	1,0	6,9	6,9	127,200	58,200	2,2	57	120	97	41	79	13
29	0,8929	1,0	7,0	6,9	107,500	52,500	2,0	89	120	101	63	57	83
30	0,8665	5,0	36,0	7,3	93,200	41,100	2,3	30	122	97	30	92	93
31	0,8775	5,0	34,5	6,9	84,300	42,400	2,0	54	119	95	41	78	29
31a	0,8783	14,6	96,9	6,6	63,600	32,100	2,0	51	116	94	37	80	13
31b	0,8780	32,9	215,6	6,6	52,200	28,000	1,9	54	119	97	39	80	6
31c	0,8699	15,2	95,6	6,3	60,100	30,900	1,9	44	108/40	74	NM	NM	NM
31d	0,8701	13,9	100,2	7,2	68,400	34,800	2,0	31	117	98	NM	NM	NM

¹ Medido a 190°C.

Tabela 10c. As Propriedades Tenseis e Térmicas dos
Exemplos 27-31, 31a - 31d

Exemplo	Penetração TMA, 1 mm (°C)	Resistênci a Limite de Tração (MPa)	Alongamento à Ruptura (%)
27	83	12	1.305
28	107	16	1.002
29	119	26	1.063
30	68	8	1.646
31	100	13	1.313
31a	95	9	1.520
31b	88	4	1.507
31c	51	8	1,420
31d	NM	4	2.201

Procedimento Geral para a Preparação de Formulações Adesivas

- 5 Uma extrusora Leistritz de rosca dupla, L/D de 30:1 de 18 mm (Micro 18 GL, obtida da American Leistritz Extruder Corporation, Somerville, NJ) com um programa de controle por computador Haake foi usada para formular os adesivos. O design da rosca é de roscas duplas corrotativas com L/D
- 10 de 30:1 com duas seções de uma série de blocos de amassamento para misturação com cisalhamento precedidas por seções de avanço e seguidas de uma seção de pressurização para forçar a mistura através de uma matriz de fiação. As zonas de gargalo não alimentadoras foram
- 15 ajustadas a 80, 120, 145, 150 e 160°C. A matriz foi aquecida até 160°C. As formulações adesivas sensíveis à pressão (PSA) foram feitas usando alimentadores K-TRON calibrados com um para o secativo e o outro para o polímero. O óleo foi injetado na Zona 2 usando uma bomba
- 20 de deslocamento positivo calibrada. A rosca da extrusora foi operada a uma velocidade motriz de 150 a 200 rpm, dependendo da mistura para efetuar a misturação máxima. O extrudado foi purgado cerca de 3 minutos antes da coleta em uma panela alinhavada com um papel de cera. Os
- 25 componentes das misturas adesivas termofundíveis (HMA) foram misturadas a seco como um componente único através de um alimentador K-TRON. A alimentação misturada foi

empurrada continuamente para dentro da extrusora usando uma polihaste polietileno de alta densidade (PEAD). Conforme antes, o extrudado é purgado cerca de 3 minutos antes da coleta na panela.

5 Apesar destas amostras particulares terem sido feitas em uma microextrusora de rosca dupla, outros métodos de mistura também poderiam ser usados. Esses incluem o uso de um misturador de lâminas Sigma ou um misturador de bacia Haake. Um procedimento geral seria pré-aquecer o
 10 misturador até cerca de 163°C (325°F). Em alguns casos uma manta de nitrogênio poderá ser usada no misturador. As desejadas quantidades de secativo e estabilizante são então adicionadas e misturadas até estarem completamente fundidas. O polímero é então adicionado enquanto que
 15 misturando até todo o polímero estar no misturador. O misturador é então coberto e o conteúdo misturado até que a formulação esteja lisa e livre de grumos. O óleo é então adicionado lentamente e misturado durante cerca de 15 minutos até ficar totalmente liso. O conteúdo é então
 20 descarregado em um recipiente alinhavado com um anti-aderente adequado. O tempo de batelada total não deverá exceder duas horas. Esta é uma descrição geral, e variações poderão ocorrer, dependendo dos componentes da formulação.

25 Tabela 11. As Formulações e Viscosidades de Exemplos de Adesivos 32-69 e Comparativos L-Z e AA-AE

Amostra Adesivo	Polímero	Secativo	Polí- mero % p/p	Seca- tivo % p/p	Óleo Kay- dol ⁴ % p/p	Visco- sidade Brooks- field 177 ⁰ (cP)
Ex.32	23	WINGTACK®95 ¹	25,5%	54%	20%	69,285
Ex.33	24	WINGTACK®95	25,5%	54%	20%	24,745
Comp.L	ENGAGE® 8100 ⁵	WINGTACK®95	25,5%	54%	20%	58,687
Ex.34	20	WINGTACK®95	25,5%	54%	20%	134,221
Ex.35	21	WINGTACK®95	25,5%	54%	20%	33,593
Comp.M	ENGAGE® 8100 ⁶	WINGTACK®95	25,5%	54%	20%	18,266
Ex.36	22	WINGTACK®95	25,5%	54%	20%	10,958
Comp.N	LPE ⁷	WINGTACK®95	25,5%	54%	20%	6,563

Comp.O	70%LPE& 30%12450N ⁸	WINGTACK®95	25,5%	54%	20%	10,158
Comp.P	KRATON®1652 ⁹	WINGTACK®95	25,5%	54%	20%	8,488
Comp.Q	VECTOR®4211 ¹⁰	WINGTACK®95	25,5%	54%	20%	5,239
Ex.37	22	EASTOTAC® H142R ²	25,5%	53%	25%	8,248
Comp.R	LPE ⁷	EASTOTAC® H142R	22,5%	53%	25%	7,99
Comp.S	70%LPE& 30%12450N ⁸	EASTOTAC® H142R	22,5%	53%	25%	12,537
Ex.38	22	EASTOTAC® H142R	19,5%	50%	30%	1,182
Comp.T	LPE ⁷	EASTOTAC® H142R	19,5%	50%	30%	2,779
Comp.U	70%LPE& 30%12450N ⁸	EASTOTAC® H142R	19,5%	50%	30%	3,204
Ex.39	22	EASTOTAC® H142R	14,5%	55%	30%	1,896
Comp.V	LPE ⁷	EASTOTAC® H142R	14,5%	55%	30%	1,005
Comp.W	70%LPE& 30%12450N ⁸	EASTOTAC® H142R	14,5%	55%	30%	3,569
Ex.40	23	EASTOTAC® H142R	15,0%	45%	40%	5,309
Ex.42	23	EASTOTAC® H142R	20%	40%	40%	15.376
Ex.43	23	EASTOTAC® H142R	10%	60%	30%	3.611
Ex.44	23	EASTOTAC® H142R	26%	54%	20%	189.959
Ex.45	23	EASTOTAC® H142R	40%	40%	20%	>300.000
Ex.46	23	EASTOTAC® H142R	10%	50%	40%	535
Ex.47	24	EASTOTAC® H142R	40%	40%	20%	>300.000
Ex.48	24	EASTOTAC® H142R	20%	40%	40%	35.043
Comp.X	KRATON®G- 1652	EASTOTAC® H142R	20%	40%	40%	951
Comp.Y	ENGAGE®8100	EASTOTAC® H142R	20%	40%	40%	34.853
Ex.49	23	WINGTACK®95	20%	40%	40%	16.047
Ex.50	23	EASTOTAC® H142R	26%	47%	27%	106.102
Ex.51	23	EASTOTAC® H142R	20%	50%	30%	30.054
Ex.52	23	EASTOTAC®	30%	40%	30%	172.151

		H142R				
Ex.53	23	EASTOTAC® H142R	10%	70%	20%	943
Ex.54	23	EASTOTAC® H142R	20%	70%	10%	36.592
Ex.55	23	EASTOTAC® H142R	30%	70%	0%	>300.000
Ex.56	23	EASTOTAC® H142R	45%	55%	0%	>300.000
Ex.57	23	EASTOTAC® H142R	60%	40%	0%	>300.000
Ex.58	23	EASTOTAC® H142R	60%	0%	40%	>300.000
Ex.59	23	EASTOTAC® H142R	40%	0%	60 [^]	>300.000
Comp.Z	KRATON®G- 1652	WINGTACK®95	30%	54,50%	15%	5.829
Comp.AA	ENGAGE®8100	WINGTACK®95	30%	54,50%	15%	234.012
Comp.AB	62%ENGAGE® 8100 38% AFFINITY®PL18 80	WINGTACK®95	30%	54,50%	15%	118.100
Ex.60	7	WINGTACK®95	30%	54,50%	15%	243.073
Ex.61	5	WINGTACK®95	30%	54,50%	15%	141.845
Ex.62	8	WINGTACK®95	30%	54,50%	15%	>300.000
Ex.63	13	WINGTACK®95	30%	54,50%	15%	160.903
Ex.64	16	WINGTACK®95	30%	54,50%	15%	223.389
Comp.AC	KRATON®G- 1652	ESCOREZ TM 5400 ³	30%	29,50%	40%	3,641
Comp.AD	ENGAGE®8100	ESCOREZ TM 5400	30%	29,50%	40%	89.981

¹ WINGTACK® 95 é um secativo da GoodYear Chemical, Beaumont, TX.

² EASTOTACK® H142R é um secativo da Eastman Company, Kingsport, Tennessee

5 ³ ESCOREZ^{MR} 5400 é um secativo da ExxonMobil Company, Houston, TX.

⁴ Kaydol Oil é um óleo mineral da AMCO Chemical, Oakland CA.

10 ⁵ ENGAGE® 8100 é um elastômero de poliolefina obtido da The Dow Chemical Company, Midland, MI.

⁶ ENGAGE® 8200 é um elastômero de poliolefina obtido da The Dow Chemical Company, Midland, MI.

⁷ LPE é um polietileno substancialmente linear homogeneamente ramificado conforme descrito por Lai et

al. nas patentes U.S. nºs 5.272.236, 5.278.272, 5.665.800 e 5.783.638.

⁸ 12540N é um polietileno de alta densidade da The Dow Chemical Company, Midland, MI

5 ⁹ KRATON[®] 1652 é um copolímero de SEBS obtido da Kraton Polymers, Houston, TX.

¹⁰ VECTOR[®] 4211 é um SIS da Dexco Polymers, Houston, TX.

Os exemplos 20-24 e 5, 7, 8, 13 e 16 e alguns polímeros conforme mostrados na tabela 11 acima foram formulados
10 como adesivos sensíveis à pressão (PSA) pela adição de um secativo e óleo Kaydol. A viscosidade resultante do sistema formulado foi baixo comparativamente com o polímero base. A viscosidade do PSA foi medida para indicar sua capacidade de ser facilmente aplicada sobre
15 um substrato. Faixas preferidas de viscosidade para o adesivo formulado são de cerca de 500 a cerca de 300.000 cP a 177°C (350°F) conforme medida como viscosidade Brookfield, mais preferivelmente de cerca de 500 a cerca de 150.000 cP, e o mais preferivelmente de cerca de 500 a
20 cerca de 50.000 cP. Especialmente preferidos são amostras em multibloco de fluxo mais alto (i. é, ~10 I₂) que produziram viscosidades especialmente baixas de cerca de 1 a cerca de 11.000 cP a 177°C (350°F) dependendo das percentagens e dos tipos de secativo e óleo usados.

25 A figura 8 mostra plotagens de módulo de armazenagem contra temperatura para os exemplos 32-33 conforme comparado com os exemplos comparativos L e M. A figura 9 mostra plotagens de módulo de armazenamento contra temperatura para os exemplos 34-36, comparado com os
30 exemplos comparativos N, P e Q.

Revestimento de Amostras de Adesivos Sensíveis à Pressão

Todas as amostras de adesivos sensíveis à pressão foram revestidas como termofundíveis manualmente sobre papel Kraft (Matéria-prima de tábuas) usando um aplicador P.G.
35 & T. CO. #1 (aplicador de película molhada de aço inoxidável comercialmente disponível da Paul N. Gardner Company) que foram pré-aquecidas até a temperatura de

aplicação do adesivo de 177°C (350°F). Se a viscosidade da formulação estivesse muito alta para produzir uma formulação facilmente fluível, a temperatura era elevada para 191°C (375°F). Estas amostras foram preparadas usando duas folhas de papel Kraft de 40 libras, cada uma com as dimensões de cerca de 152 x 305 mm (6 x 12 polegadas). Na borda inferior da folha, no sentido do comprimento e separadas de maneira paralela duas faixas com 45 ou 51 mm (1,75 ou 2 polegadas) de largura de uma fita sensível à pressão, de uma face, tal como uma fita de mascaramento. A amostra adesiva a ser testada foi aquecida até 177°C (350°F) e aspergida de uma maneira uniforme ao longo da brecha central formada entre as duas faixas de fita. Em seguida, antes que o adesivo se espessasse indevidamente, duas hastes (aplicadores) de vidro, uma haste percorrendo imediatamente sobre as fitas e isolada de cada lado da brecha com uma tira da mesma fita seguido da segunda haste e (entre as duas hastes) a segunda folha de papel, foram deslizados ao longo do comprimento das folhas. Isto foi feito de uma maneira tal que a primeira haste espalhou uniformemente o adesivo da brecha entre as tiras de fita e a segunda haste comprimiu uniformemente a segunda folha sobre o topo da brecha e sobre o topo das tiras de fita. Note-se que imediatamente antes de puxar os adesivos sobre o papel Kraft, a borda de revestimento do aplicador foi aquecido brevemente sobre um bico de Bunsen para auxiliar em facilitar a obtenção um revestimento tão uniforme e livre de estrias quanto possível. Daí, foi criada uma única faixa com 1 polegada de largura, entre as duas faixas, e ligando as folhas de papel. As folhas assim ligadas foram cortadas transversalmente em tiras com largura de 1 polegada e comprimento de cerca de 3 polegadas, cada tira tendo 25 x 25 mm (1 polegada x 1 polegada) de ligação adesiva ligada no centro. O peso do revestimento adesivo para todas as amostras foi de 25 gramas por metro quadrado.

Procedimentos com Adesivos de Testes

Viscosidade Brookfield

A viscosidade de fundido é determinada por ASTM D3236, que é aqui incorporado por referência, usando um Viscosímetro Brookfield DVII+ equipado com câmaras de amostras de alumínio descartáveis. Em geral, é usado um fusos SC-31, adequado para medir viscosidades na faixa de 30 a 100.000 centipoise (cP). Caso a viscosidade estiver fora desta faixa, um fusos alternativo deverá ser usado que seja adequado para a viscosidade do polímero. Uma lâmina de corte é empregada para cortar amostras em pedaços suficientemente pequenos para serem ajustadas na câmara de 1 polegada de largura, por 5 polegadas de comprimento. O tubo descartável é carregado com 8-9 gramas de polímero. A amostra é colocada em uma câmara, que é por sua vez inserida em um Termosel Brookfield e travado em posição com alicates de ponta de bicos curvos. A câmara de amostras tem um entalhe no fundo do Brookfield Thermosel para assegurar que a câmara não gire quando o fusos é inserido e esteja girando. A amostra é aquecida até a temperatura desejada (177°C/350°F). O aparelho viscosímetro é baixado e o fusos submergido na câmara de amostra. O abaixamento é continuado até que suportes no viscosímetro se alinhassem no Thermosel. O viscosímetro é ligado, e ajustado para uma taxa de cisalhamento que conduza a uma leitura de torque na faixa de 40 a 70 por cento. Leituras são tomadas a cada minuto durante cerca de 15 minutos, ou até que os valores se estabilizem, e então a leitura final é registrada. Os resultados de ensaio de viscosidade Brookfield estão listados na tabela 11 acima.

DMA de Estado Sólido de Formulações Adesivas

A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) de adesivos formulados sensíveis à pressão foi medida em um reômetro de tensão controlado ARES (TA Instruments) equipado com placas paralelas de 7,9 mm. A amostra foi submetida a escalonamentos sucessivos de temperatura desde 70°C até 200°C (3°C por etapa). A cada temperatura, as

propriedades reológicas (módulo de armazenamento G' , módulo de perda G'' , viscosidade complexa η^* , delta tan ou razão de G''/G' , etc.) foram medidas a uma frequência angular de 1 rad/s. Outros parâmetros usados foram tempo
5 de encharcamento de 30 segundos, uma tensão inicial de 0,1%, um retardo antes do teste de 2 minutos, auto-tensão (em modo de compressão (aplicando força estática constante) com uma força estática inicial de 1 g, uma sensibilidade de auto-tensão de 5 g (módulo de amostra de
10 menos que ou igual a 5×10^6 dinas/cm²), e auto-tensão (tensão máxima aplicada a 5%, faixa de torque = 150 - 1500 g-cm, ajuste de tensão = 50%).

Algumas das amostras podiam ser moldadas a placas, enquanto que outras, por serem mais pegajosas, não podiam
15 ser moldadas. Amostras que podiam ser moldadas foram processadas a 177°C (350°F) durante cerca de três minutos a uma placa usando calços de Teflon. A espessura desejada para a placa era de cerca de 2,5 mm. (Caso a amostra não pudesse ser prensada, então uma pequena porção era
20 colocada diretamente no fundo do prato (prato paralelo de 7,9 mm). Após moldagem, um punção de 5/16" foi usado para remover uma peça de ensaio da placa. A peça de ensaio foi carregada no reômetro ARES adaptado com placas paralelas de 7,9 mm. A amostra foi colocada na placa do
25 fundo a aproximadamente a temperatura ambiente. A placa de topo foi abaixada até encostar na amostra e criar uma força normal de 50 a 300 g. Bom contato foi feito em ambas as placas inferior e superior. A câmara de controle de temperatura foi fechada e a amostra foi aquecida até
30 150°C a 170°C e deixada equilibrar a temperatura durante cerca de 5 minutos. A amostra foi comprimida até 2 mm de espessura. A câmara foi aberta e excesso de amostra foi aparado. Enquanto a amostra ainda estava quente, o ajuste da brecha foi reduzido a cerca de 0,1 mm a 1,9 mm. A
35 câmara foi fechada e a amostra foi deixada equilibrar novamente durante 3 minutos. A temperatura foi reduzida a -70°C. Após 3 minutos a -70°C, a amostra foi testada. Os

resultados de ensaios de DMA estão listados na tabela 12 abaixo. Os valores na tabela 12 foram escolhidos no incremento de temperatura mais próximo da temperatura declarada. Daí, esses valores poderiam ser tomados a um
5 máximo de 1,5% diferente do valor declarado.

Tabela 12. Os Dados do Teste de DMA de Adesivos

Exemplo Adesivo	G' (Pa) a 0°C	G' (Pa) a 25°C	G' (Pa) a 50°C	G' (Pa) a 75°C	G' (Pa) a 100°C	G' (0°C) / G' (50°C)	G' (0°C) / G' (75°C)	T _g (°C) Tan e Pico
Ex. 32	1,52E+06	8,27E+04	4,94E+04	3,14E+04	2,86E+03	31	3	3
Ex. 33	1,73E+06	1,14E+05	4,43E+04	3,20E+04	6,60E+04	39	4	11
Comp. L	1,06E+07	1,69E+07	2,45E+04	1,55E+03	NM	433	109	8
Ex. 34	8,62E+06	4,81E+05	2,03E+05	8,31E+04	3,28E+04	42	6	9
Ex. 35	6,24E+06	2,70E+06	9,88E+04	6,03E+04	1,79E+04	63	4	8
Comp. M	8,86E+06	1,49E+05	1,85E+04	4,08E+02	NM	479	365	9
Ex. 36	4,52E+06	1,44E+06	5,90E+04	3,95E+04	6,27E+03	77	4	9
Comp. N	4,34E+06	8,25E+04	7,36E+03	7,84E+01	NM	590	1052	9
Comp. O	1,75E+07	6,44E+05	1,41E+05	4,72E+04	3,08E+04	124	14	8
Comp. P	6,24E+06	9,66E+04	1,00E+05	7,56E+04	9,60E+03	7	1	-1
Comp. Que	8,45E+05	1,20E+04	1,10E+04	1,24E+04	4,45E+03	77	1	9
Ex. 37	1,08E+07	2,37E+05	5,41E+04	3,28E+04	1,16E+03	200	7	14
Comp. R	9,09E+06	1,02E+05	5,66E+03	1,35E+02	NM	1606	758	14
Comp. S	1,90E+07	5,62E+05	8,83E+04	3,52E+04	3,38E+04	215	16	12
Ex. 38	3,78E+04	7,30E+03	4,99E+03	3,62E+03	NM	8	2	12
Comp. T	3,40E+06	3,73E+04	1,55E+03	NM	NM	2188	NA	9
Comp. U	3,27E+07	1,69E+06	5,16E+05	2,46E+05	1,25E+05	63	7	8
Ex. 39	2,21E+04	2,12E+03	8,99E+02	1,02E+03	NM	25	2	15
Comp. V	1,31E+06	6,94E+03	1,63E+02	3,00E+01	NM	037	231	8
Comp. W	1,74E+07	5,34E+05	8,54E+04	3,59E+04	3,26E+04	204	15	12
Ex. 40	NM	2,11E+04	1,22E+04	6,11E+03	8,40E+01	Na	3	NM
Ex. 42	1,02E+05	4,54E+04	2,94E+04	1,90E+04	2,58E+02	3	2	-24
Ex. 43	8,43E+03	8,68E+02	5,13E+02	2,72E+02	NM	16	3	11
Ex. 44	NM	1,89E+04	1,00E+04	5,74E+03	2,14E+03	NA	3	NM
Ex. 45	9,19E+05	3,16E+05	2,15E+05	1,41E+05	1,97E+04	4	2	-16
Ex. 46	NM	2,51E+02	NM	NM	NM	NA	NA	NM

Ex. 47	1,40E+06	3,10E+05	2,07E+05	1,35E+05	1,90E+04	7	2	-10
Ex. 48	2,91E+05	9,51E+04	6,03E+04	4,01E+04	2,68E+03	5	2	-19
Comp. X	8,78E+04	4,29E+04	3,53E+04	3,78E+03	NM	2	11	-10
Comp. Y	3,34E+05	1,04E+05	1,54E+04	1,50E+03	1,00E+02	22	69	-13
Ex. 49	9,44E+04	3,97E+04	2,70E+04	1,85E+04	5,21E+02	4	2	-19
Ex. 50	7,48E+05	1,33E+05	8,67E+04	5,06E+04	3,11E+03	9	3	-8
Ex. 51	NM	7,08E+04	3,08E+04	1,52E+04	7,04E+02	NA	5	-1
Ex. 52	5,30E+05	1,75E+05	1,18E+05	7,36E+04	5,12E+03	4	2	-16
Ex. 54	6,61E+05	6,37E+04	2,44E+04	2,52E+03	3,85E+02	27	25	60
Ex. 55	1,77E+08	1,31E+07	9,53E+05	1,30E+05	1,93E+04	186	101	44
Ex. 56	5,48E+06	8,75E+05	5,03E+05	3,26E+05	9,46E+04	11	3	-7
Ex. 57	8,13E+06	1,03E+06	4,95E+05	2,95E+05	8,48E+04	16	3	-4
Ex. 58	8,36E+05	5,20E+05	3,37E+05	2,34E+05	5,75E+04	2	2	42
Ex. 59	5,05E+05	3,00E+05	1,91E+05	1,31E+05	1,75E+04	3	2	42
Comp. Z	7,71E+05	2,63E+04	1,96E+04	1,69E+04	4,15E+03	39	2	5
Comp. AA	9,91E+06	2,06E+05	4,31E+04	4,60E+03	5,88E+02	230	45	8
Comp. AB	2,01E+05	2,93E+05	1,06E+05	3,05E+04	4,00E+02	2	10	18
Ex. 60	1,78E+07	7,99E+05	2,76E+05	1,90E+05	1,08E+05	64	4	14
Ex. 61	1,67E+07	5,40E+05	2,23E+05	1,53E+05	3,78E+04	75	4	14
Ex. 62	1,37E+07	2,69E+05	1,22E+05	6,57E+05	7,34E+03	112	4	11
Ex. 63	1,16E+07	1,02E+06	4,49E+05	2,75E+05	1,56E+05	26	4	1
Ex. 64	3,86E+06	4,13E+05	2,55E+05	2,06E+05	8,54E+04	15	2	1
Comp. AC	1,41E+05	1,15E+05	9,48E+04	1,27E+04	NM	1	9	-30
Comp. AD	3,51E+05	1,62E+05	2,22E+04	1,44E+03	2,81E+02	16	113	-33
Comp. AE	5,37E+05	2,73E+05	1,34E+05	3,01E+04	1,42E+02	4	9	-32
Ex. 65	1,05E+06	6,24E+05	4,25E+05	2,75E+05	1,24E+05	2	2	-37
Ex. 66	4,40E+0	2,77E+05	1,90E+05	1,34E+05	6,31E+04	2	2	-36
Ex. 67	6,34E+05	3,99E+05	2,86E+05	1,89E+05	2,10E+032	2	2	-37
Ex. 68	2,80E+05	1,49E+05	9,92E+04	5,04E+04	3,20E+04	3	3	-36
Ex. 69	5,47E+05	3,67E+05	2,77E+05	1,62E+05	3,20E+04	2	2	-38

Note-se que "NM" refere-se a "não medido"

Os dados de módulo de armazenamento (G') das composições adesivas a diversas temperaturas e suas razões, bem como o pico na curva de delta tan ou de T_g estão tabulados na
 5 tabela 12 uma vez que eles são freqüentemente usados como um meio para caracterizar a boa qualidade do adesivo sensível à pressão (D.Satas (Ed.) *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, Capítulo 8, S. G. Chu,
 10 "*Viscoelastic Properties of Pressure Sensitive Adhesives*", págs. 158-203, Van Nostrand Reinhold, 1989. As propriedades adesivas foram medidas em amostras selecionadas e incluem SAFT, descascamento de aço inoxidável (SS) e polipropileno (PP), loop tack, e
 15 cisalhamento à temperatura ambiente (RT). O módulo de armazenamento (G') de alguns exemplos de adesivos são mostrados nas figuras 8 e 9.

Em algumas concretizações, os módulos de armazenamento G' das composições adesivas a 25°C são de cerca de 1×10^3
 20 até cerca de 1×10^6 Pa, de cerca de 2×10^3 até cerca de 5×10^5 Pa, ou de cerca de 1×10^4 até cerca de 5×10^5 Pa.

Em outras concretizações, as composições adesivas têm uma curva de G' relativamente plana na faixa de temperatura
 25 geral de interesse de uso (i. é, de 0 a 75°C), indicando o G' e outras propriedades que relacionadas ao G' têm uma dependência da temperatura relativamente pequena. Em concretizações adicionais, o G' de alguns PSA's (p. ex., exemplos 32-69) feitos de interpolímeros divulgados aqui
 30 têm uma curva de G' relativamente plana na faixa de temperatura de 0 a 75°C que é semelhante àqueles PSA's (p. ex., comparativos P, Q, X, Z e C) feitos a partir de copolímeros em bloco convencionais (KRATON® e VECTOR®). Em concretizações as faixas de razão de módulos de
 35 armazenamento $G' (25^\circ\text{C})/G' (75^\circ\text{C})$ são de cerca de 1:1 a cerca de 110:1, de cerca de 1:1 a cerca de 75:1, de cerca de 1:1 a cerca de 25:1, de cerca de 1:1 a cerca de 20:1,

de cerca de 1:1 a cerca de 15:1, de cerca de 1:1 a cerca de 10:1, de cerca de 1:1 a cerca de 9:1, de cerca de 1:1 a cerca de 8:1, de cerca de 1:1 a cerca de 8:1, de cerca de 1:1 a cerca de 7:1, de 1:1 a cerca de 6:1, de cerca de 1:1 a cerca de 5:1, ou de cerca de 1:1 a cerca de 4:1.

Temperatura de Falha de Adesão por Cisalhamento (SAFT)

A temperatura de falha de adesão por cisalhamento (SAFT) da cada exemplo foi medida de acordo com ASTM D4498 com peso de 500 g no modo de cisalhamento. Os ensaios foram iniciados à temperatura ambiente (25°C/77°F) e a temperatura da estufa foi aumentada a uma taxa de 0,5°C/minuto. A temperatura na qual o corpo de prova falhou foi registrada. Esta medição foi usada como uma indicação da resistência térmica da composição, que é importante para o transporte. Os resultados de ensaios de SAFT estão listados na tabela 13 abaixo.

Temperatura de Falha de Adesão por Descascamento (PAFT)

A temperatura de falha de adesão por descascamento (PAFT) foi testada de acordo com ASTM D 4498 com peso de 100 g no modo de descascamento. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25°C/77°F) e a temperatura foi aumentada a uma taxa média de 0,5°C/minuto. Os resultados de ensaios de PAFT estão listados na tabela 13 abaixo.

Adesão ao descascamento de 180 Graus

a Aço Inoxidável e Polipropileno

Os painéis de ensaio de adesão ao descascamento de 180 graus a aço inoxidável e também a polipropileno foram testados de acordo com o método Pressure Sensitive Tape Council PSTC-1 a uma taxa de descascamento de 12'/minuto. A adesão ao descascamento em substratos de aço inoxidável (SS) e polipropileno (PP) está listada na tabela 13 abaixo.

Loop Tack

O loop tack foi testado pelo método ASTM 6195-03 método de ensaio A, que é aqui incorporado por referência. Os resultados de loop tack estão listados na tabela 13 abaixo.

Cisalhamento à Temperatura Ambiente

O cisalhamento estático à temperatura ambiente (RT) foi testado usando um peso de 1 kg e um ASTM-D-4498 modificado, que é aqui incorporado por referência. Os resultados de cisalhamento estático à temperatura ambiente estão listados na tabela 13 abaixo.

a adesão ao descascamento a 180 graus das composições de aço inoxidável (SS) é maior que 0,1 lb, maior que 1,5 lb, ou maior que 3 lb. Os exemplos 37 e 39 exibem boa combinação de alta SAFT e alta adesão ao descascamento de inox.

Tabela 13. Os resultados de SAFT, Adesão ao Descascamento a 180 Graus de Aço Inoxidável (SS) e polipropileno (PP), Loop Tack, e Ensaio de Cisalhamento à Temperatura Ambiente (RT) à Temperatura Ambiente de exemplos de PSA.

Exemplo PSA	SAFT (°F)	SAFT (°C)	Descasc. Médio Adesão a inox (lb)	Descasc. Médio Adesão a PP (lb)	Loop Tack Médio (lb)	Cisal. Temp. Amb. (min)
Ex. 32	129	54	3,2	0,2	NM	NM
Ex. 33	111	44	1,6	0,4	NM	NM
Comp. L	137	58	0,4	0,1	NM	NM
Ex. 34	147	64	3	3,2	NM	NM
Ex. 35	147	64	0,8	0	NM	NM
Comp. M	137	58	1,4	1,1	NM	NM
Ex. 36	117	47	41	4,2	0,9	NM
Comp. N	129	54	4,4	4,2	1,9	NM
Comp. O	115	46	3,4	4,1	0,9	NM
Comp. P	191	88	4,9	3,6	NM	NM
Comp. Q	104	40	6,6	6,5	6,3	NM
Ex. 37	153	62	3,2	0,8	0	NM
Comp. R	132	56	3	2,8	0	NM
Comp. S	140	60	0,8	0,7	0	NM
Ex. 28	104	40	5,8	4,1	9,5	NM
Comp. T	125	52	7	6,7	0,9	NM
Comp. U	101	38	2,4	1,8	3,9	NM
Ex. 39	131	55	6,9	6,9	0,5	NM
Comp. V	116	47	6,8	5,7	2,5	NM
Comp. W	99	37	3,6	3,1	6,3	NM
Comp. Z	180	82	6,9	NM	NM	>5000
Comp. AA	153	67	0,33	NM	NM	>5000
Comp.	134	57	0,27	NM	NM	>5000

AB						
Ex. 60	130	54	0,24	NM	NM	>5000
Comp. AC	155	68	0,2	NM	NM	>5000
Comp. AD	87	31	<0,1	NM	NM	<1
Comp. AE	81	27	<0,1	NM	NM	<1
Ex. 65	89	32	<0,1	NM	NM	2

Em algumas concretizações, a SAFT das composições adesivas é maior que ou igual a 90°F, maior que ou igual a 110°F, maior que ou igual a 130°F, ou maior que ou igual a 150°F. Em geral, as composições adesivas tendo

5 uma alta SAFT poderão ser usadas em altas temperaturas. Em outras concretizações, a adesão ao descascamento a 180 graus das composições de aço polipropileno (PP) é maior que 0,1 lb, maior que 1,5 lb, ou maior que 3 lb. O exemplo 39 exibe boa combinação de alta SAFT e alta

10 adesão ao descascamento de SS bem como adesão ao descascamento de PP. Esta adesão ao descascamento de PP é muito maior que aquela da formulação baseada em KRATON® (exemplo comparativo P*) com uma formulação ligeiramente diferente.

15 Em outras concretizações, o loop tack das composições adesivas é maior que 0,5 lb, maior que 1 lb, ou maior que 2 lb., O exemplo 38 tem um loop tack surpreendentemente alto de 9,5 lb, maior que quaisquer outros exemplos de adesivos testados.

20 Adesivo Termofundível

A tabela 14 mostra a densidade, a viscosidade Brookfield, M_w , M_n , a razão M_w/M_n , calor de fusão, T_m , T_{m2} , T_c , T_{c2} , resistência limite de tração, e alongamento % na ruptura, dos exemplos 25-26, AFFINITY® GA 1950 e AFFINITY® GA

25 1900. Os ensaios foram descritos acima. O exemplo 26 tem uma densidade, uma viscosidade Brookfield, M_w , M_n , e uma razão M_w/M_n semelhante àqueles do AFFINITY® GA 1950. Semelhantemente, exemplo 25 tem uma densidade, uma viscosidade Brookfield, M_w , M_n , e uma razão M_w/M_n

30 semelhante àqueles do AFFINITY® GA 1900. O AFFINITY® GA

1950 e o AFFINITY® GA 1900 são produzidos usando um catalisador de local único. Tendo valores semelhantes de densidade, viscosidade Brookfield, M_w , M_n , e razão M_w/M_n , os exemplos 25-26 exibem temperaturas de fusão muito mais
5 altas (110°C) do que os exemplos comparativos, i. é, AFFINITY® GA 1950 (72°C) e AFFINITY® GA 1900 (67°C). Os exemplos 2, 26, AFFINITY® GA 1950 e AFFINITY® GA 1900 foram formulados como adesivos termofundíveis pela adição de um secativo e cera de acordo com as formulações
10 listadas na tabela 15. Os adesivos resultantes (i. é, Exemplos 66-67 e comparativos AF e AG) foram testados para viscosidade Brookfield, PAFT, SAFT, e rasgamento de fibra. A viscosidade Brookfield, PAFT e SAFT foram descritos acima. O ensaio de rasgamento de fibra
15 percentual é descrito abaixo. Os resultados de viscosidade Brookfield, PAFT, SAFT, e rasgamento de fibra estão listados na tabela 15.

Rasgamento Percentual de Fibras

O ensaio de rasgamento percentual de fibras foi conduzido
20 com um matéria-prima de tábua corrugada de acordo com um ensaio industrial padrão. A amostra de adesivo a ser testada foi aquecida até 177°C/350°F e foi aplicada em uma matéria-prima de tábua cortada em folhas retangulares de 25 X 76 cm (1 x 3 polegadas) com as calhas corrugadas
25 correndo longitudinalmente, como uma tira com 5 mm (i. é, 0,2 polegada) de largura e podia ser revestida com uma espátula ou um aplicador de termofundido. Em seguida, uma segunda tira foi aplicada dentro de 2 segundos e mantida, com pressão moderada, durante 5 segundos para laminar. As
30 amostras laminadas foram condicionadas durante pelo menos 24 horas a temperaturas (p. ex., 0, 35, 77 e 140°F) selecionadas para ensaios. Para cada temperatura selecionada, uma folha de laminado foi mantida próxima a um canto e usando uma espátula, um canto de uma das
35 folhas de laminado foi dobrado para trás para forma uma pega de mão. Com o laminado seguro o tão próximo quanto possível da fonte de aquecimento ou resfriamento de

maneira a manter a temperatura de condicionamento, o canto dobrado foi manualmente puxado tão rapidamente quanto possível a um ângulo grosso modo de 45 a 90 graus relativamente a cada eixo geométrico longitudinal da
5 folha para rasgar a ligação do adesivo. O percentual de fibras rasgadas foi estimado (rasgamento de fibra ou FT) em incrementos de 25%: i. é, 0%, 25%, 50%, 75% e 100%. Salvo afirmação em contrário, o ensaio de FT foi repetido em cinco amostras de réplicas e a média destas cinco
10 partidas foi reportada.

Em algumas concretizações, a PAFT das composições adesivas termofundíveis é maior que 1130°C, maior que 140°C, ou maior que 150°F. Em outras concretizações, A SAFT das composições termofundíveis é maior 1 180°F,
15 maior que 190°C, ou maior que 200°C.

Em algumas concretizações, o atributo do Rasgamento de Fibra das composições adesivas é 100% a 77°F-140°F. Em outras concretizações, o atributo do Rasgamento de Fibra das composições adesivas termofundíveis é de 50% ou
20 maior, ou maior a 35°F e 100% a 35°F - 140°F. Em concretizações adicionais, o atributo do Rasgamento de Fibra das composições adesivas termofundíveis é maior 1 50% ou maior que 0°C e 100% a 35°F - 140°F.

O exemplo 66 exhibe boas PAFT e SAFT a alta temperatura,
25 bem como rasgamento de fibra ao longo de uma ampla faixa de temperaturas. Daí, o exemplo 66 poderá desempenhar bem ao longo de uma ampla faixa de temperatura.

Tabela 14. As Propriedades dos Exemplos 25-26, AFFINITY® GA 1950 e AFFINITY® GA 1900

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade Brook- field a 177°C (cP)	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	Calor de Fusão (J/g)
Ex. 26	0,8771	15,757	22.400	9.720	2,3	60
AFFINITY® GA1950 ¹	0,8755	15,237	22.500	10.100	2,2	64
Ex. 25	0,8707	7,168	19.800	8.810	2,2	14
AFFINITY® GA1900 ²	0,8714	7,873	19.500	9,020	2,2	57

Amostra	T _m (°C)	T _{m2} (°C)	T _c (°C)	T _{c2} (°C)	Resistência Limite à Tração (MPa)	Alongamento à Ruptura (%)
Ex. 26	110	96	95	2,1	2,1	190
AFFINITY® GA 1950 ¹	72	NA	53	33	2,3	262
Ex. 25	110	92	95	10,4	1,2	72
AFFINITY® GA 1900 ²	67	NA	50	30	1,7	137

NM: Não medido

NA: Não aplicável

¹AFFINITY® GA 1950 é um plastômero de poliolefina obtido da The Dow Chemical Co, Midland MI.²AFFINITY® GA 1900 é um plastômero de poliolefina obtido da The Dow Chemical Co, Midland MI.

Tabela 15. As Formulações e Propriedades de Adesivos Termofundíveis para os Exemplos 25-26, AFFINITY® GA 1950 e AFFINITY® GA 1900

Ex. Adesivo Termofundível ⁵	Polímero ¹ % p/p	Secativo ³ % p/p	Cera ⁴ (Para- flint H1) % p/p	Viscosidade Brookfield a 177°C (cP)	PAFT (°F)
Ex. 66	34,5	35	30	15.757	165
Comp. AF	34,5	35	30	15.237	160
Ex. 67	29,5	35	35	7.168	149
Comp. AG	29,5	35	35	7.873	156

Ex. Adesivo Termofundível ⁵	PAFT (°C)	SAFT (°F)	SAFT (°C)	FT 0°F	FT 35°F	FT 77°F	FT 140°F
Ex. 66	74	211	99	50	100	100	100
Comp. AF	71	201	94	0	50	100	100
Ex. 67	65	195	91	0	0	100	100
Comp. AG	69	204	96	0	0	100	100

¹AFFINITY® GA 1950 é um plastômero de poliolefina obtido da The Dow Chemical Co, Midland MI.

²AFFINITY® GA 1900 é um plastômero de poliolefina obtido da The Dow Chemical Co, Midland MI.

³ O secativo era EASTOTAC® H142R obtido da Eastman Company, Kingsport, Tennessee.

⁴ A cera era PARAFLINT® H1, uma cera sintética tendo ponto de amolecimento de 104°C.

⁵ Todas as amostras continham 0,5% p/p de IRGANOX® 1010, um antioxidante de fenol impedido da Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY.

Adesivos termofundíveis (Exemplos 68-75)

Interpolímeros dos exemplos 22, 27-31, 31a e 31b foram usados na preparação de adesivos termofundíveis e seu potencial para uso em adesivos sensíveis à pressão (PSA) em artes gráficas foi avaliado.

Primeiro, foram preparadas amostras a 25/50/75 (polímero/secativo/óleo) com cada um dos oito polímeros. O secativo usado era um secativo de DCPD Hidrogenado com um ponto de amolecimento de 100°C da Eastman Chemical (i. é, EASTOTAC[®] H-100R). O óleo usado foi um óleo mineral branco da Sonneborn (i.é, óleo Kaydol). Estas formulações e resultados para esta série de formulações poderão ser encontrados na tabela 16.

Os produtos formulados (exemplos 68-75) foram feitos em cada caso fundindo tudo, porém o polímero junto em um recipiente de um ponto em uma estufa de ar forçado ajustado em 177°C e agitado lentamente com um misturador Caframo. O polímero foi então adicionado lentamente e misturado até ficar completamente liso.

Preparação de Amostra Revestida

Todas as amostras de adesivos foram revestidas como termofundíveis manualmente sobre uma película de Mylar de 2 mils usando um aplicador P.G & T.CO. que foi pré-aquecido até a temperatura de aplicação do adesivo de 177°C (350°F). Imediatamente antes de aplicar os adesivos sobre a película de Mylar, a borda de revestimento do aplicador foi ligeiramente aquecida sobre um bico de Bunsen para auxiliar em facilitar a obtenção de um revestimento o tão liso e isento de estrias quanto possível. O peso do revestimento de adesivo para todas as amostras era de aproximadamente 25 g/m² (gramas por metro quadrado).

Preparação de Amostras Tenseis e para Alongamento

Cada produto foi fundido a 120°C. Usando uma haste de vidro calçada a 20 mils, foi feita uma película de cada material despejando uma poça de adesivo sobre papel de liberação siliconado e puxando a haste de vidro sobre o

adesivo. Após o resfriamento as películas foram removidas do alinhavo de liberação siliconado e em alguns casos aplicado talco para reduzir a pegajosidade superficial. Uma prensa Carver e uma matriz ASTM D-638-4 foram usadas para cortar ossos de cachorro para ensaios tenseis e de alongamento.

Ensaio de Sangramento a 120°F

Amostras revestidas de cada formulação foram laminadas sobre papel de cópia com 88 de brilho, de 20 lb e colocadas em uma incubadora ajustada a 120°F durante duas semanas. Ao fim das duas semanas, o verso do papel foi visualmente inspecionado para manchamentos por óleo e atribuído um número entre 1 e 5 com 1 significando nenhuma evidência de manchamento e 5 sendo o manchamento completo da matéria-prima de papel. Formulações e propriedades para os exemplos de adesivos 68-75 estão sumarizadas na tabela 16.

Resistência à Migração de Plastificante

Amostras revestidas de cada formulação foram laminadas a um pano de vinila gravado e condicionado a 120°F durante um período de 1 semana. Ao fim de uma semana, os laminados foram removidos da incubadora e deixados esfriar de volta à temperatura ambiente. As películas revestidas foram então descascadas do pano de vinila e inspecionadas visualmente para evidências de contaminação do adesivo devido à migração do plastificante. A contaminação geralmente resulta no amolecimento do adesivo e em casos severos a perda total da força coesiva. Aos adesivos foram atribuídos números entre 1 e 5, 1 sendo nenhuma evidência de migração do plastificante para o adesivo e 5 sendo a perda total da força coesiva.

Tabela 16. Formulação e Propriedades para Adesivos

Exemplos 68-75

Ingredientes	Ex.68	Ex.69	Ex.70	Ex.71	Ex.72	Ex.73	Ex.74	Ex.75
Polím. Ex.27	25%							
Polím. Ex.28		25%						
Polím. Ex.29			25%					
Polím. Ex.30				25%				

Polím. Ex.31					25%			
Polím. Ex.22						25%		
Polím. Ex.31a							25%	
Polím. Ex.31b								25%
Óleo Kaydol	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%
EASTOTAC H100 R	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
IRGANOX [®] 1010	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Ensaaios								
Viscosidade a 350°F (cps)	NA	97500	86000	18400	17500	8450	6880	3100
SAFT ¹ °F	155	139	105	159	131	127	130	125
SAFT ² °F				160	134	129	127	125
Loop Tack ¹ pli	1,9	0,5	1,3	3,3	0,3	0,4	0,4	1,6
Loop Tack ² pli				4,1	0,7	1,3	1,2	4
Decasc. 180° de inox ¹ (pli)	4,1	2,7	0,4	6,0	4,2	4,1	3,8	6,1
Decasc.enve- -lhcido de inox* ¹ (pli)	5,08	0,44	0,6	6,05	0,92	2,9	0,57	5,9
Decasc. 180° de inox ² (pli)				1,9	0,3	0,4	2,6	4,1
Decasc. 180° de PE ² (pli)				1,3	0,3	0,1	0,2	0,3
Decasc. 180° de PP ² (PP rígido espes-sura ¼"				2,8	1,7	1,9	0,7	2,7
Teste Sangr.1 120°F durante 1 semana	1	4	5	1	4	4	3	3
3 dias ou vinila a 120°F	2			3				

* Medido após envelhecimento a 120°F durante duas semanas e equilibrando de volta na temperatura ambiente antes dos ensaios.

¹ Quando revestido como termofundido manualmente.

² Quando revestido por máquina usando um revestidor de bancada com matriz de ranhura Acumeter.

Adesivos Termofundíveis (Exemplos 76-80)

Com base nos resultados das formulações de triagem de polímeros (exemplos 68-75), o polímero do exemplo 30 foi escolhido para formulações de adesivos adicionais dos exemplos 76-78 projetados para estudar os efeitos de

i) aumentar o ponto de fusão do secativo e

ii) um secativo com o mesmo ponto de fusão que é produzido de uma corrente de alimentação ligeiramente diferente.

Diversos secativos foram experimentados nas formulações para ver se havia alguma diferença de compatibilidade. Os secativos escolhidos eram uma mistura de EASTOTAC[®] H-130 e H-100 para produzir um ponto de amolecimento de 115 e ESCOREZ^{MR} 5415 para secativos de pontos de amolecimento mais altos. A ESCOREZ^{MR} 5400 foi usada como um secativo de corrente de alimentação ligeiramente diferente. Os resultados destas formulações comparados com um PSA baseado em SBC de alta resistência térmica, alto desempenho (HL-2081 e HL-2053 da H. B. Fuller Comapny, St. Paul, MN) são providos na tabela 17.

O polímero exemplo 31b foi selecionado para ensaios em duas formulações (uma com uma mistura de éster de breu e resina de DCPD hidrogenado e a outra com resina de DPCD apenas). Um adesivo Padrão Industrial usado para fins comparativos (HM-948) e os resultados também poderão ser encontrados na tabela 17.

Tabela 17. Formulações e Propriedades para Adesivos

Exemplos 76-80

Ingre- dientes	Ex.76	Ex.77	Ex.78	Ex.79	Ex.80	HM-948	HL-2081	HL-2053
Polím. Ex.31	25%	25%	25%					
Polím. Ex.31b				40%	40%			
EASTOTAC [®] H100R	25%	25%	25%		35%			
EASTOTAC [®] H 130R	25%							

ESCOREZ [®] 5400		50%						
ESCOREZ [®] 5415			50%					
Parafina 155				25%	25%			
SYLVALITE [®] RE-100L					35%			
IRGANOX [®] 1010	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%			
Viscosi- dade Brook- field a 350°F (cps)	20190	19760	23000	10670	10460	6625	13750	3160
SAFT ¹ (°F)	171	162	175					152
SAFT ² (°F)	167	155	169				200	149
Loop Tack ¹ pli	4,2	6,4	6,7					6,3
Loop Tack ² pli	3,2	4	4,4				1,2	6,3
Decasc. 180° de inox ¹ (pli)	6,4	5,1	5,2				6,9	6,5
Descasc. Envelhe- cido de inox* ¹ (pli)	5,9	5	5,7					
Loop Tack pli	3,2	4	4,4					6,3
Decasc. 180° de inox ¹ (pli)	6,4	5,1	5,2					6,5
Decasc. 180° de inox ¹ (pli)	1,4	1,8	2,7				6,9	3,7
Decasc. 180° de PE ² (pli)	1,2	1,2	1,4					2,3
Decasc. 180° de PP ² (pli)	2	2,1	2,6					3,0
Trinca a frio a 0°F				Passa	Passa	Falha		
PAFT Kraft/Kra				115	130	138		

ft °F								
SAFT Kraft/Kraft ft °F				210	211	154		
Tensão Pico (psi) ASTM D638-4				350	568	605		
Along. à rupt. (%) ASTM D638-4				529	152	>1000		
Teste Sangr. 1 120°F durante 1 semana	1	2	2					3
3 dias ou vinila a 120°F	2	2	1,5					5

¹ Quando revestido como termofundido manualmente.

² Quando revestido por máquina usando um revestidor de bancada com matriz de ranhura Acumeter.

Conforme demonstrado acima, em certas concretizações, aumentar o ponto de fusão do secativo tem um efeito positivo no loop tack e na SAFT. Em certas concretizações, ESCOREZ^{MR} 5400 e 5415 dão um loop tack e SAFT ligeiramente mais altos comparativamente com suas contrapartidas EASTOTAC[®]. Em certas concretizações, polímeros com menos segmentos duros (bloquismo) sangram menos, têm SAFTs mais altos e envelhecem melhor que polímeros com níveis médios para altos de bloquismo. As formulações exibem boas propriedades envelhecidas. As formulações de adesivos baseadas no polímero exemplo 30 têm propriedades próximas de e em certas concretizações, superiores ao HL-2081 que é considerado como sendo um PSA baseado em SIS de alta resistência térmica, de alto desempenho.

Os dois produtos para as artes gráficas baseadas no exemplo 31b são comparáveis ao padrão industrial H M-948. Em certas concretizações, as formulações para artes gráficas providas aqui têm superior flexibilidade em

baixas temperaturas. Em certas concretizações, a flexibilidade em baixas temperaturas é útil para fazer adesivos grau freezer. Em certas concretizações, esses polímeros encontram utilidade onde for requerida
5 resistência de plastificante (tal como ligando substratos de vinila).

Procedimento de Ensaio de Ligamento Elástico

Para os exemplos na tabela 18, bateladas de 2000 gramas de cada adesivo foram preparadas em um misturador de
10 lâminas sigma de alto cisalhamento ajustado em 325°F. Os adesivos foram transferidos para um fundidor ajustado em 325°F e foram aplicados com um sistema de aspersão em espiral Nordson sobre três filamentos de linha de Lycra (Decitex 940 tipo 151) usando o método descrito na
15 patente U.S. nº 4.842.666. Após equilibrar na temperatura ambiente as laminações foram estiradas até 95% da sua plena extensão e ligadas a um pedaço rígido de papelão. As extremidades do elástico foram então cortadas através da película de polietileno e a tábua de ensaio colocada e
20 uma incubadora a 100°F. Após um período de quatro horas a tábua de ensaio foi removida e o percentual de trincamento vertical foi calculado usando a fórmula: Comprimento inicial menos comprimento final dividido pelo comprimento inicial vezes 100. Este método é descrito
25 mais completamente na patente U.S. nº 6.531.546.531.544. Na tabela 18, o exemplo comparativo AF e HL-8128 (da H. B. Fuller Company, St. Paul, MN) são usados aqui para comparar ao adesivo de construção exemplos 81-83 e HL-1486 (da H. B. Fuller Company, St. Paul, MN) é usada para
30 comparar ao ligamento elástico exemplos 84 e 85.

Adesivos sensíveis à pressão baseados nos exemplos 27 e 30 são mais resistentes ao sangramento a 120°F durante uma semana do que o adesivo baseado em SBC padrão HL-2053. Os exemplos 76-78 foram menos afetados pela
35 migração de plastificante quando colocados em contato com pano de vinila de 35 mils durante 3 dias a 120°F que o adesivo baseado em SBC padrão HL-2053. Os exemplos 76-78

mantiveram boa adesão ao vinil e sofreram apenas ligeira perda de resistência coesiva. O adesivo baseado em SBC HL-2053 perdeu toda a sua resistência coesiva e tornou-se extremamente gomoso após apenas um dia neste ensaio.

5 Preparado de Ligação Adesivo de Construção

Substratos e Equipamento

Clopay DH-203 polietileno gravado de 1,0 mil
 Não tecido BBA Style 717D (16,9 g/m²) spunbond
 Fundidor Acumeter modelo 3900 PG

10 Sistema de Aspersão Nordson modelo CWE05-M2RCXE

Bico Aspersor Espiral Nordson módulo único de 0,18

Laminador revestidor May Coating CLS-300

Uma amostra de 2000 g de cada formulação de adesivo foi preparada em um misturador de lâminas sigma de alto
 15 cisalhamento ajustado em 325°F. Os produtos foram então transferidos para um fundidor Acumeter 3900 10PG para aplicação de aspersão espiral entre a película de polietileno e o pano não tecido. Todos os adesivos foram aplicados sobre a folha posterior de polietileno e então
 20 laminados usando uma pressão de nipe de 30 psi ao pano não tecido. A velocidade da folha contínua foi ajustada com base na produção de adesivo para obter um peso de revestimento de 6,2 g/m² a aproximadamente 500 pés/minuto. O fluxo de ar e a altura do bocal foram
 25 ajustados para cada adesivo até que fosse obtido um padrão de espiral com 20 mm de largura o melhor possível. Os padrões de espirais foram então classificados em uma escala de 1-10 com 10 sendo um padrão perfeitamente concêntrico com um bom controle de borda e 1 sendo um
 30 padrão de espiral muito pobre que aparenta mais um soprado sob fusão do que uma espiral. Um adesivo padrão industrial baseado em SIS (HL-8128) juntamente com o comparativo baseado em AF está incluído com as amostras inventivas.

35 Ensaio de Ligamento por Aspersão em Espiral

As laminações de poli/não tecidos foram descascadas e um testador de descascamento I-Mass slip foi ajustado a uma

taxa de descascamento de 12 polegadas/minuto e uma força média registrada ao longo de um período de tempo de 20 segundos. Para cada produto 6 construtos foram descascados e a média das 6 médias registrada com o desvio padrão. Descascamento inicial significa descascado à temperatura ambiente após equilibrar à temperatura ambiente durante 24 horas. Descascamento após envelhecimento significa envelhecer os ligamentos à temperatura ambiente durante 24 e depois descascar. O descascamento a 37°C significa condicionar os ligamentos durante 24 horas à temperatura ambiente e então colocar os construtos em uma câmara ajustada em 37°C durante uma hora e descascá-los a 37°C.

Tabela 18. Formulações e Propriedades para Adesivos

15

Exemplos 81-85

	Ex.81	Ex.82	Ex.83	Comp. AF	HL- 8128	Ex.84	Ex.85	HL- 1486
Exemplo Polímero 30		20	5			20		
Exemplo Polímero 31b	20						25	
Affinity GA-1900			55	60				
Óleo Kaydol	20	25				25	15	
EASTOTAC [®] H-100R	60	55						
EASTOTAC [®] H-130R			40					
ESCOREZ [®] 5637				40				
IRGANOX [®] 1010	0,5	0,5	0,5	0,5		0,5	0,5	
Visc. Brookfield a								
300°F (cP)	4850	20000	15000	7125	3050	20000	12200	5725
325°F (cP)		12200	9820	5100	1875	12200	7210	2850
350°F (cP)			6700	3125	1050			1840
Peso revestim. (g/m ²)	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	30	30	30
Larg. do Padrão (mm)	20	20	20	20	20	6,4	6,4	6,4
Fluxo Adesivo Alvo g/min	18	18	18	18,9	18	30	30	30
Fluxo Ades. Efetivo g/min	18,8	20,4	18,8	18,3	19,4	22	25,2	25
Veloc. Folha pés/min	522	567	522	485	513	366	420	417
Pressão Nipe (psi)	30	30	30	30	30	30	30	30
Temperatura (°C)	150	165	165	150	150	150	165	165
Pressão do Ar (psi)	6	21	10	13	17	6	8	6

Altura do Bocal (mm)	50	50	50	35	25	25	25	25
Bomba (RPM)	2,4	2,4	2,4	2,2	2,3	3,2	3,4	3,4
Pressão Bomba (psi)	194	185	397	388	108	228	282	190
Atributo de Padrão (1-10)	10	7	8	9	9	9	8	9
1	189	281	265	187	240			
2	165	191	280	199	205			
3	183	185	196	189	199			
4	213	183	238	230	252			
5	200	170	279	206	297			
6	193	153	409	220	188			
Descasc. Inicial Mé-dio PE p/não tecido	191	194	278	205	230			
1						100	59	24
2						100	48	24
3						90	48	21
4						88	49	18
5						100	52	21
6						87	49	20
Trinca Vert. Médio %						94	53	21
1	120	132	139	92	155			
2	122	155	402	176	130			
3	137	157	161	177	186			
4	130	149	153	168	135			
5	154	161	569	159	178			
6	128	165	457	134	190			
Descasc. Médio a 100°F PE p/não tecido	132	153	314	151	162			

Conforme demonstrado acima, os exemplos 81-83 todos exibiram boa viscosidade, aspersibilidade, atributo de padrão (10 sendo o mais alto) e bons descascamentos médios e envelhecidos a 100°F conforme comparados com o exemplo comparativo AF e HL-8128, indicando que estes materiais seriam bons adesivos de construção. O exemplo 83 também exibiu um comportamento inesperado e favorável pelo fato de que o descascamento aumentou com o envelhecimento a 100°F indicando que ele poderá ser mais vantajoso para uso tanto à temperatura ambiente quanto a temperaturas mais altas tais como 100°F. A figura 10 é uma curva de DSC mostrando o comportamento de fusão do polímero exemplo 30.

Tabela 19. Formulações e Propriedades para Adesivos

Exemplos 86-87

	Exemplo 86	Exemplo 87
Polímero Exemplo 31c	25	
Polímero Exemplo 31d		25
Óleo Kaydol	25	25
EASTOTAC [®] H-100R	50	50
EASTOTAC [®] H-130R		
IRGANOX [®] 1010	0,5	0,5
Viscosidade Brookfield a 300°F (cps)	16900	15800
Viscosidade Brookfield a a 325°F (cps)	10500	9400
Viscosidade Brookfield a a 350°F (cps)	7310	6880
Loop Tack ¹ (PLI)	2,3	2,1
Descascamento a 180 graus de inox ¹ (Pli)	2,2	4,1
Descascamento a 180 graus de PE ¹ (Pli)	0,9	1,9
Descascamento a 180 graus de PP ¹ (Pli)	2	0,2
SAFT ¹ (°F)	147	156

¹ Quando revestido por máquina usando um revestidor de bancada com matriz de ranhura Acumeter.

- 5 A tabela 19 mostra que as propriedades adesivas usando dois polímeros com a mesma densidade global, porém com diferentes comportamentos de fusão conforme mostrado nas figuras 11 e 12; com o polímero exemplo 31c tendo uma curva de fusão ampla com picos a 108°C e 40°C e o
- 10 polímero exemplo 31d tendo um comportamento de fusão mais agudo com um ponto de fusão em 117°C. Ambos os exemplos, quando formulados, exibiram boa viscosidade, indicando a capacidade de serem aplicados a uma temperatura de aplicação de 300°F -350°F e bom loop tack, descascamento
- 15 de diversos substratos e SAFT.

Conforme demonstrado acima, concretizações da invenção provêem composições adesivas que poderão ser usadas como adesivos termofundíveis ou adesivos sensíveis à pressão. Alguns adesivos poderão ter temperaturas SAFT

20 relativamente altas; outros adesivos poderão ter adesão

ao descascamento relativamente alta; ainda outros adesivos poderão ter resistência à temperatura relativamente boa. Conseqüentemente, os adesivos poderão ser usados para fazer etiquetas, fitas, fraldas, 5 decalcomanias, caixas, cartuchos, ou bandejas, dispositivos médicos, bandagens, produtos de higiene, etc. Eles também poderão ser usados para encapamento de livros. Em certas concretizações, os adesivos sensíveis à pressão são adesivos sensíveis à pressão grau freezer.

10 Conquanto a invenção tenha sido descrita com relação a um número limitado de concretizações, as características específicas de uma concretização não deverão ser atribuídas a outras concretizações da invenção. Nenhuma concretização única é representativa de todos os aspectos 15 da invenção. Em algumas concretizações, as composições ou métodos poderão incluir numerosos compostos ou etapas não mencionados aqui. Em outras concretizações, as composições ou métodos não incluem, ou estão substancialmente isentos de quaisquer compostos ou etapas 20 não enumerados aqui. Variações e modificações das concretizações descritas existem. Finalmente, qualquer número divulgado aqui deverá ser entendido como aproximado, independentemente de ser ou no usada a palavra "cerca de" ou "aproximadamente" na descrição do 25 número. As reivindicações apenas pretendem cobrir todas essas modificações e variações caindo dentro da abrangência da invenção.

REVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de compreender:

(i) pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina é um
5 interpolímero em bloco e:

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

10
$$T_m \geq -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2; \text{ ou}$$

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

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

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

sendo que o pico de CRYSTAF é determinado usando pelo
20 menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiverem um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF é de 30°C ; ou

(c) é identificado por uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300 por cento de tensão e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem à seguinte relação, quando o interpolímero
25 de etileno/ α -olefina está substancialmente isento de uma fase reticulada:
30

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

(d) tem uma fração de peso molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, identificada pela
35 fração ter um teor molar de comonômero de pelo menos 5 por cento superior àquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas

- temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero (com base no pré-polímero todo) dentro de 10 por cento
- 5 daquela do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou
- (e) ter um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, onde a razão de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de cerca de 1:1 a cerca de 9:1; e
- 10 (ii) pelo menos um secativo.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter um 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
- 15 densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:
- $$T_m \geq 858,91 - 1825,3(d) + 1112,8(d)^2$$
3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e ser
- 20 identificado por um calor de fusão, ΔH em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico de DSC mais alto e o pico de CRYSTAF mais alto, sendo que os valores
- 25 numéricos de ΔT e ΔH têm a seguinte relação:
- $$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero e até } 130 \text{ J/g,}$$
- $$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ maior que } 130 \text{ J/g,}$$
- sendo que o pico CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e caso menos que 5
- 30 por cento do polímero tenha um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C.
4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser identificado por uma recuperação elástica,
- 35 R_e , em percentual a 300 por cento de tensão e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e ter uma densidade,

d, em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem à seguinte relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina estiver substancialmente livre de uma fase reticulada:

5 Re > 1481-1629(d).

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

Re > 1491-1629(d).

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

Re > 1501-1629(d).

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

Re > 1511-1629(d).

8. Composição, caracterizada pelo fato de compreender:

20 (i) pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina é um interpolímero em bloco e tem:

25 (a) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, identificada pela fração ter um índice de bloco de pelo menos 0,5 e até cerca de 1, ou

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

(ii) pelo menos um secativo.

30 9. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma fração de peso molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, sendo identificada pela fração ter um teor molar de comonômero de pelo menos 5 por cento em peso mais alto
35 que aquele de um interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo

que o interpolímero de etileno aleatório comparável tem o(s) mesmo(s) comonômero(s) e tem um índice de fusão, densidade, e teor molar de comonômero (com base em todo o polímero) dentro de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina.

10. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, onde a razão de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

11. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de a composição ser uma composição adesiva termofundível, uma composição adesiva sensível à pressão, ou uma composição de marcação termoplástica.

12. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser estireno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, 1,5-hexadieno, ou uma combinação destes.

13. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o secativo estar presente na faixa de cerca de 5% a cerca de 70% em peso da composição total.

14. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o secativo ter um ponto de amolecimento R&B igual a ou maior que 80°C.

15. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de compreender ainda um aditivo selecionado do grupo consistindo de palstificantes, óleos, ceras, antioxidantes, estabilizantes de UV, corantes ou pigmentos, cargas, adjuvantes de fluxo, agentes de acoplamento, agentes reticulantes, tensoativos, solventes, e combinações destes.

16. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações

1 ou 8, caracterizada pelo fato de ter uma temperatura de falha de adesão por cisalhamento (SAFT) de pelo menos 32°C.

5 17. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de a composição ter uma adesão ao descascamento de um substrato de poliéster a 180° de pelo menos cerca de 100 N/dm.

10 18. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de a composição ser um adesivo termofundível e o $G'(25^{\circ}\text{C})$ da composição adesiva termofundível ser de cerca de 1×10^3 a cerca de 1×10^6 Pa.

15 19. Composição, de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de a razão de $G'(25^{\circ}\text{C})$ para $G'(75^{\circ}\text{C})$ da composição termofundível ser de cerca de 1:1 a cerca de 110:1.

20 20. Composição, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de a composição ser um adesivo termofundível e a SAFT da composição adesiva termofundível ser maior que 82.

21. Composição, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de a composição ser um adesivo sensível à pressão e a SAFT do adesivo sensível à pressão ser maior que ou igual a 12°C.

25 22. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender um substrato revestido com a composição conforme definida na reivindicação 11.

30 23. Artigo, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de o artigo ser um dispositivo médico, uma bandagem, ou um artigo de higiene.

24. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma densidade de cerca de 0,85 a cerca de 0,88 g/cm³.

35 25. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma densidade de cerca de 0,86 a

cerca de 0,875 g/cm³.

26. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter um índice de fusão de cerca de 5 a
5 cerca de 50 g/10 minutos.

27. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter um índice de fusão de cerca de 10 a cerca de 30 g/10 minutos.

10 28. Composição, de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina estar presente em uma faixa de cerca de 10% a cerca de 50% em peso da composição total.

15 29. Composição, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de o plastificante ser um óleo mineral, polibuteno líquido, ou uma combinação destes.

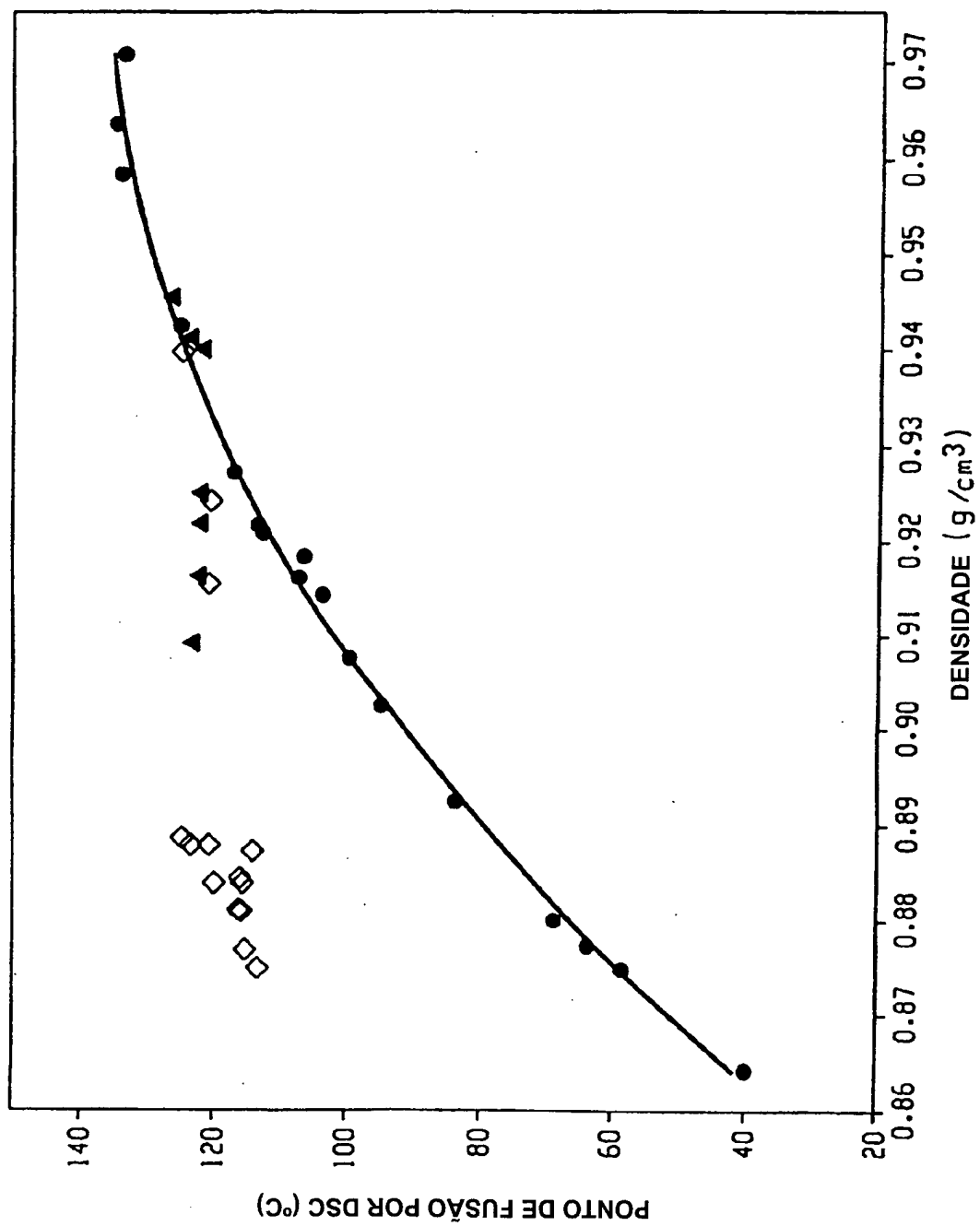


FIG.1

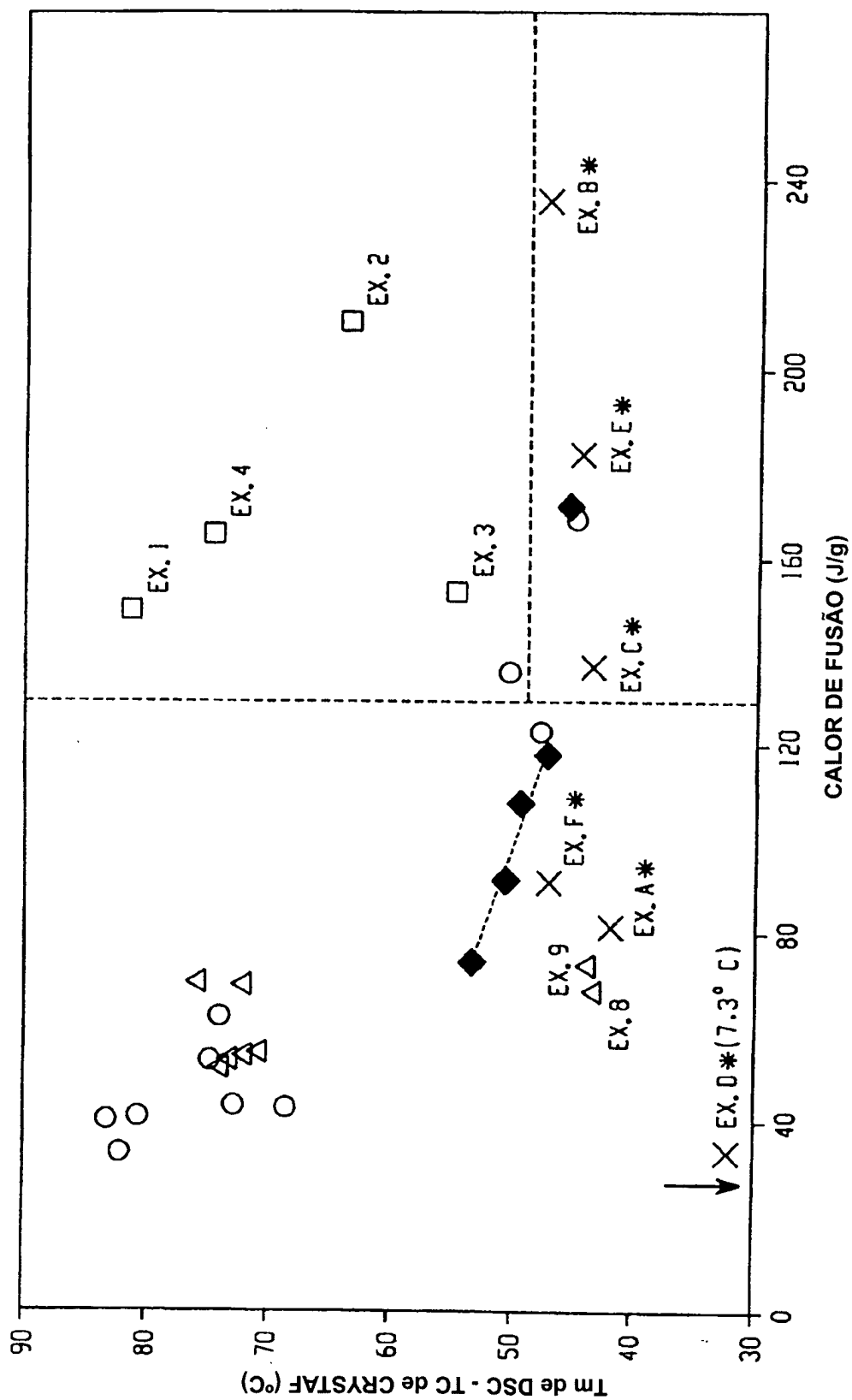


FIG.2

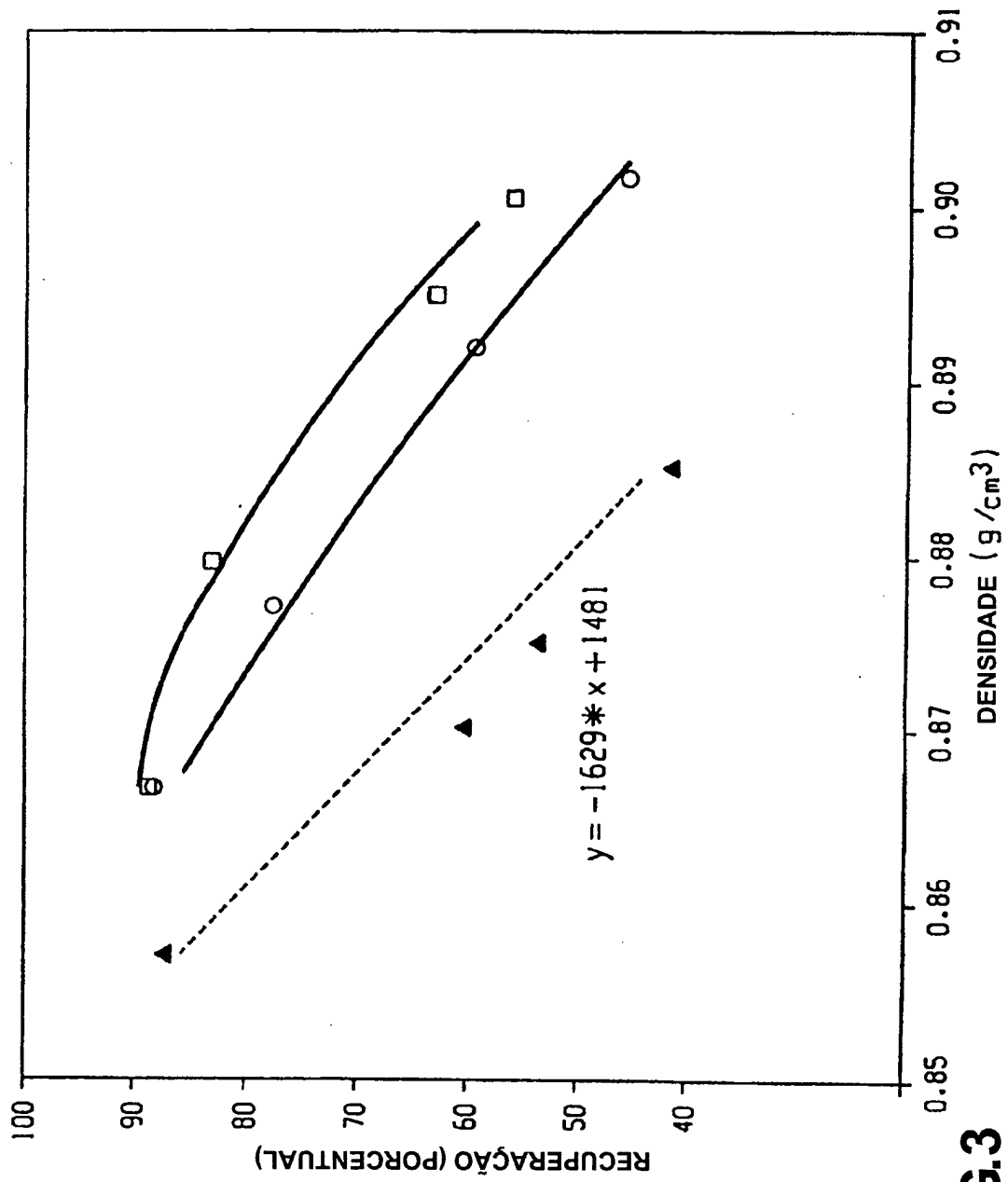
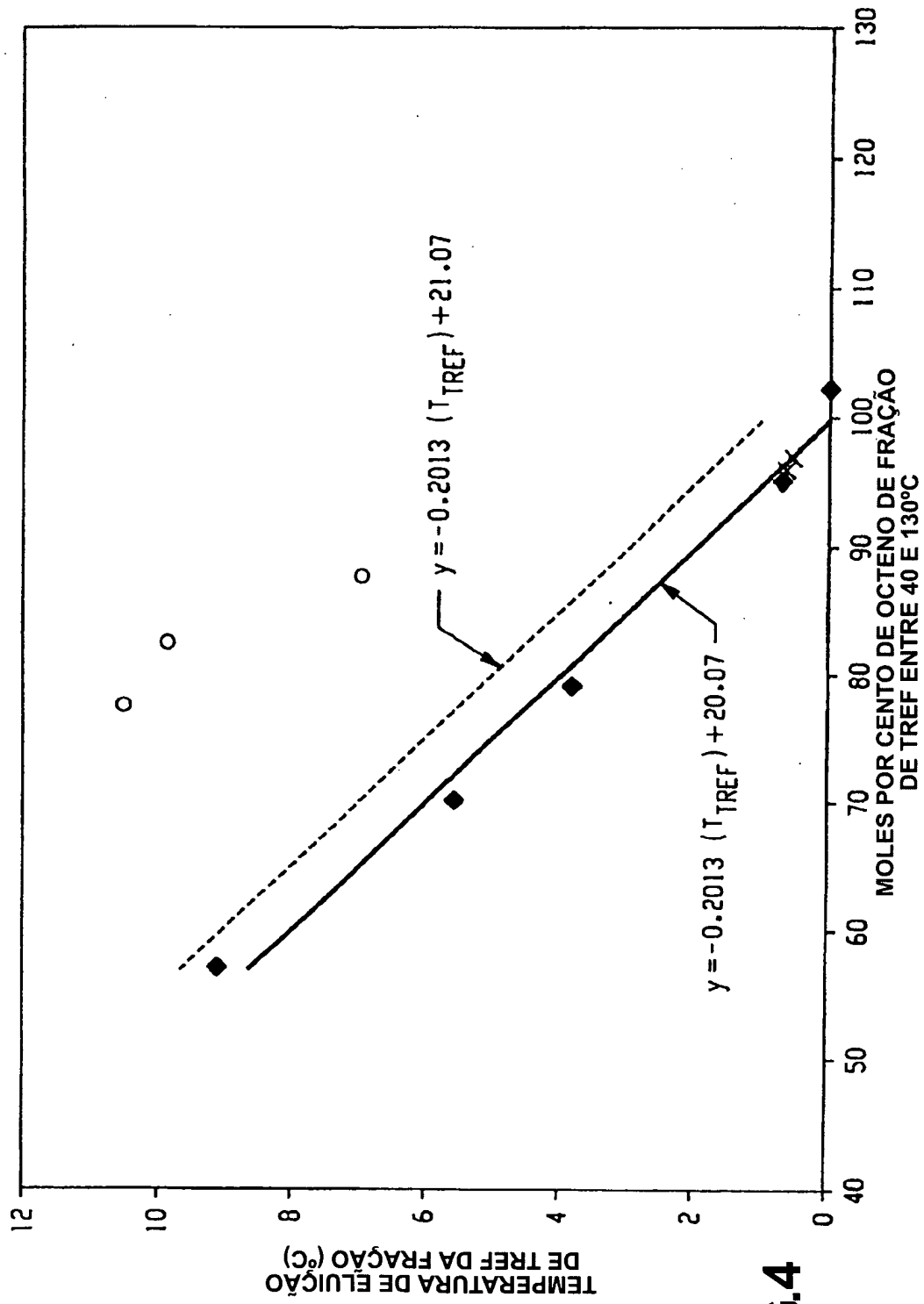


FIG.3



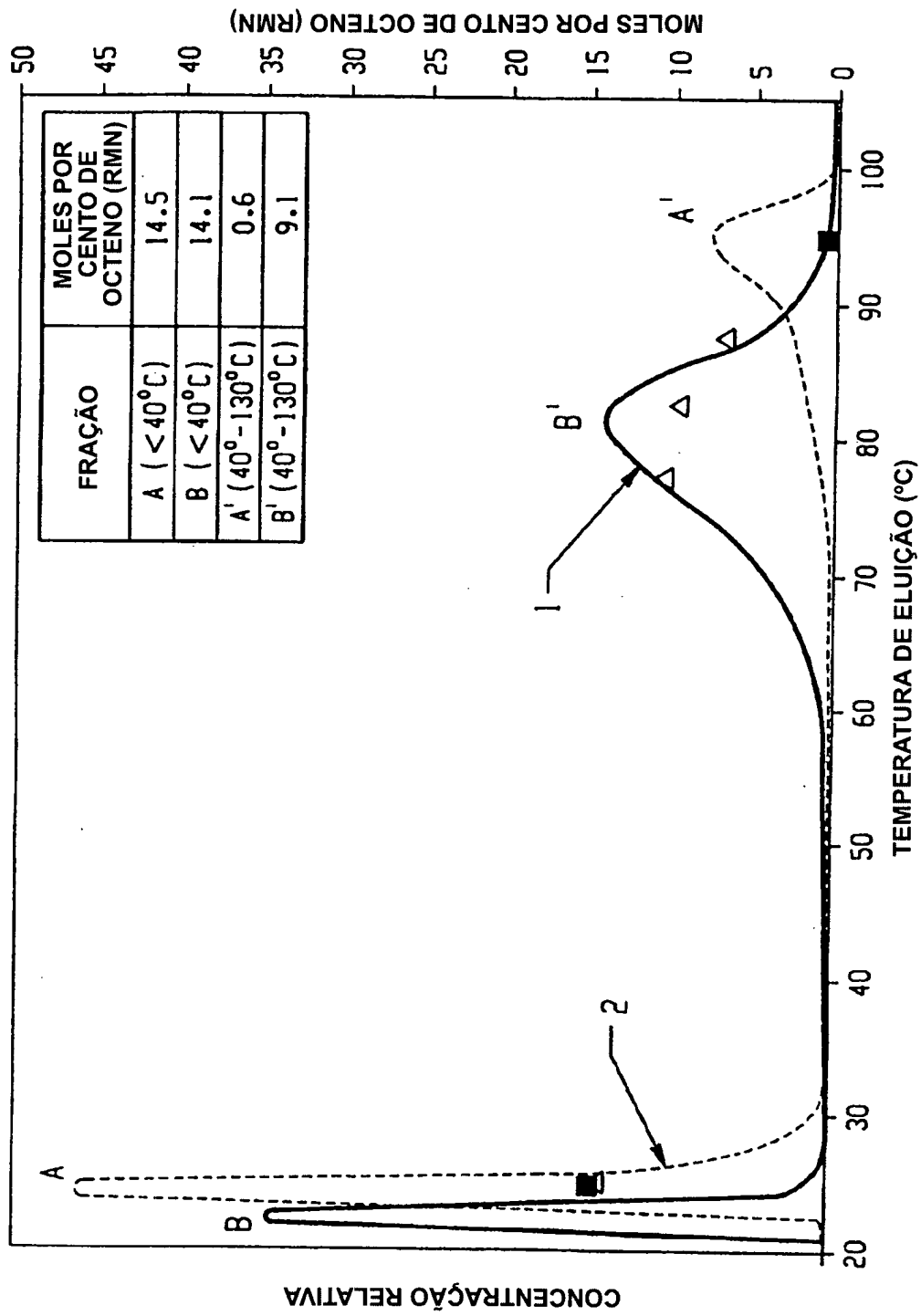


FIG.5

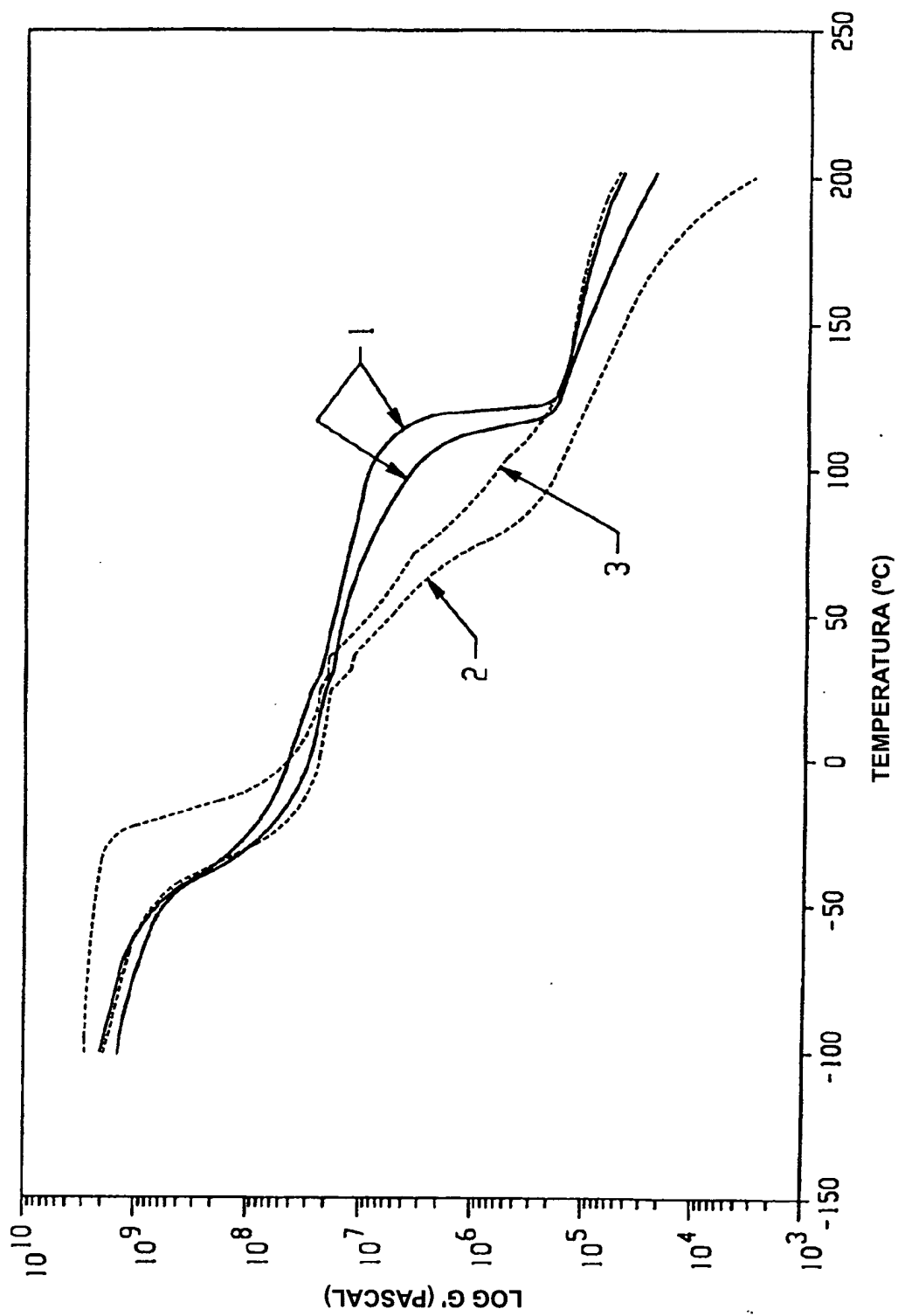


FIG.6

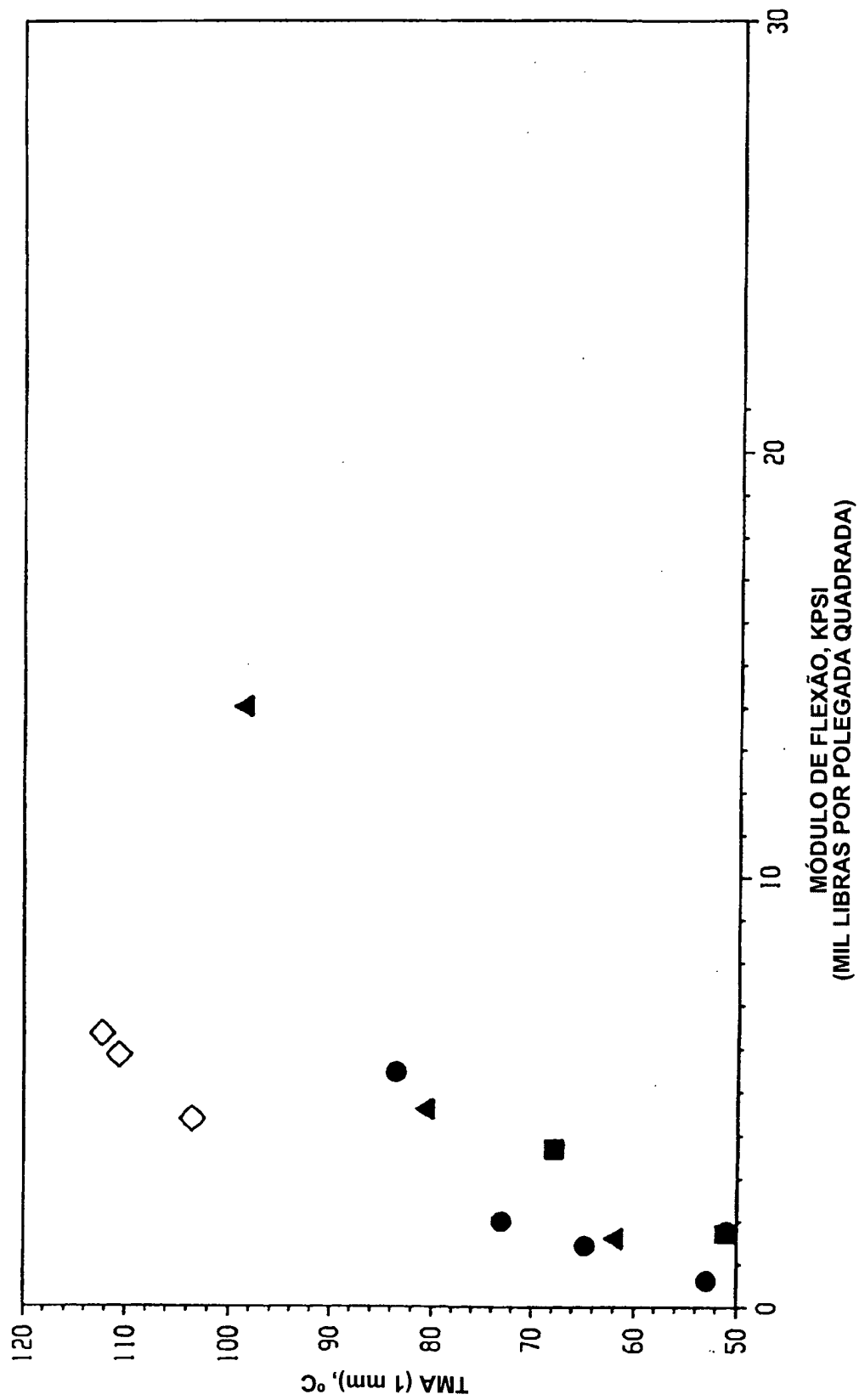


FIG.7

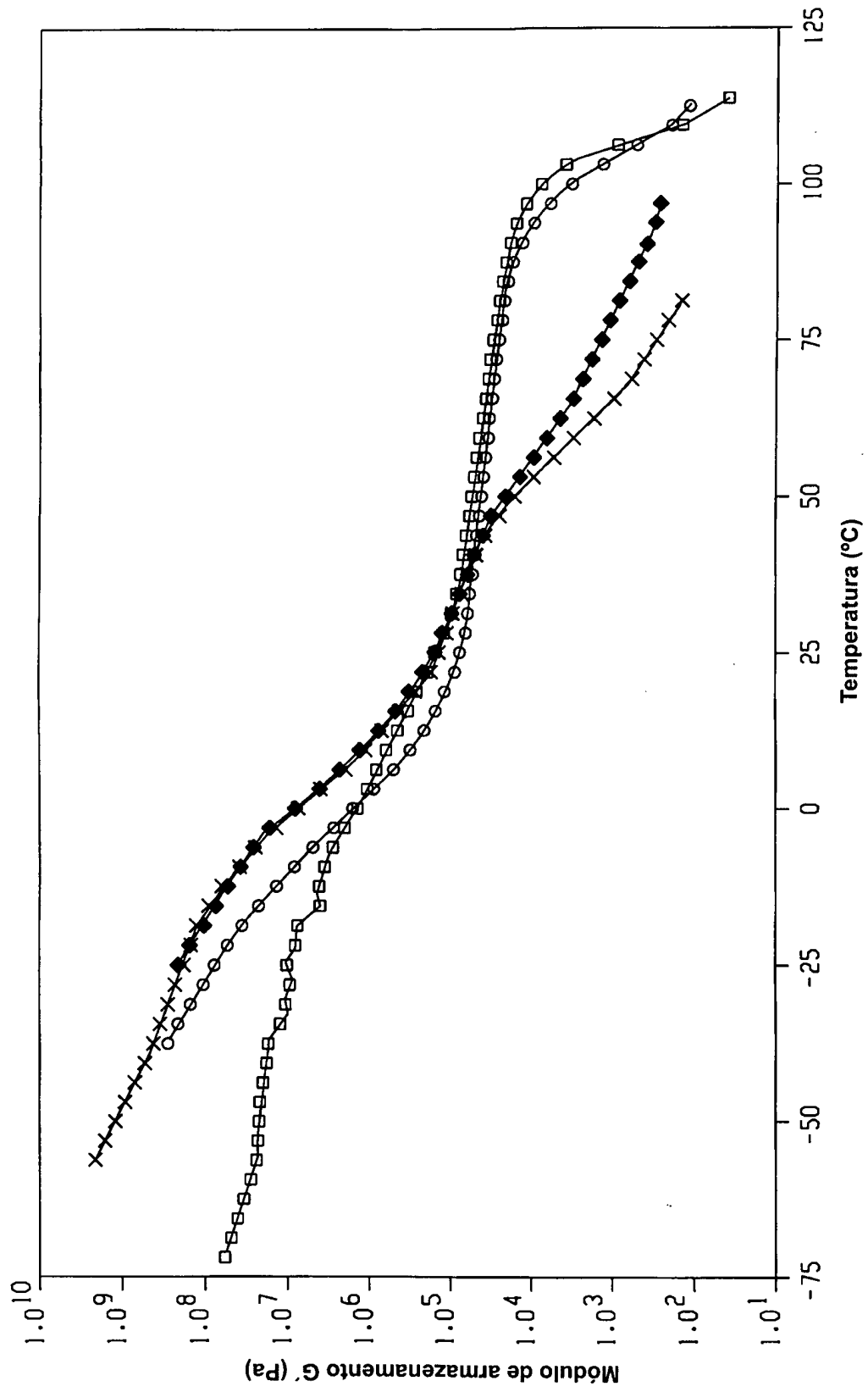


FIG.8

9/12

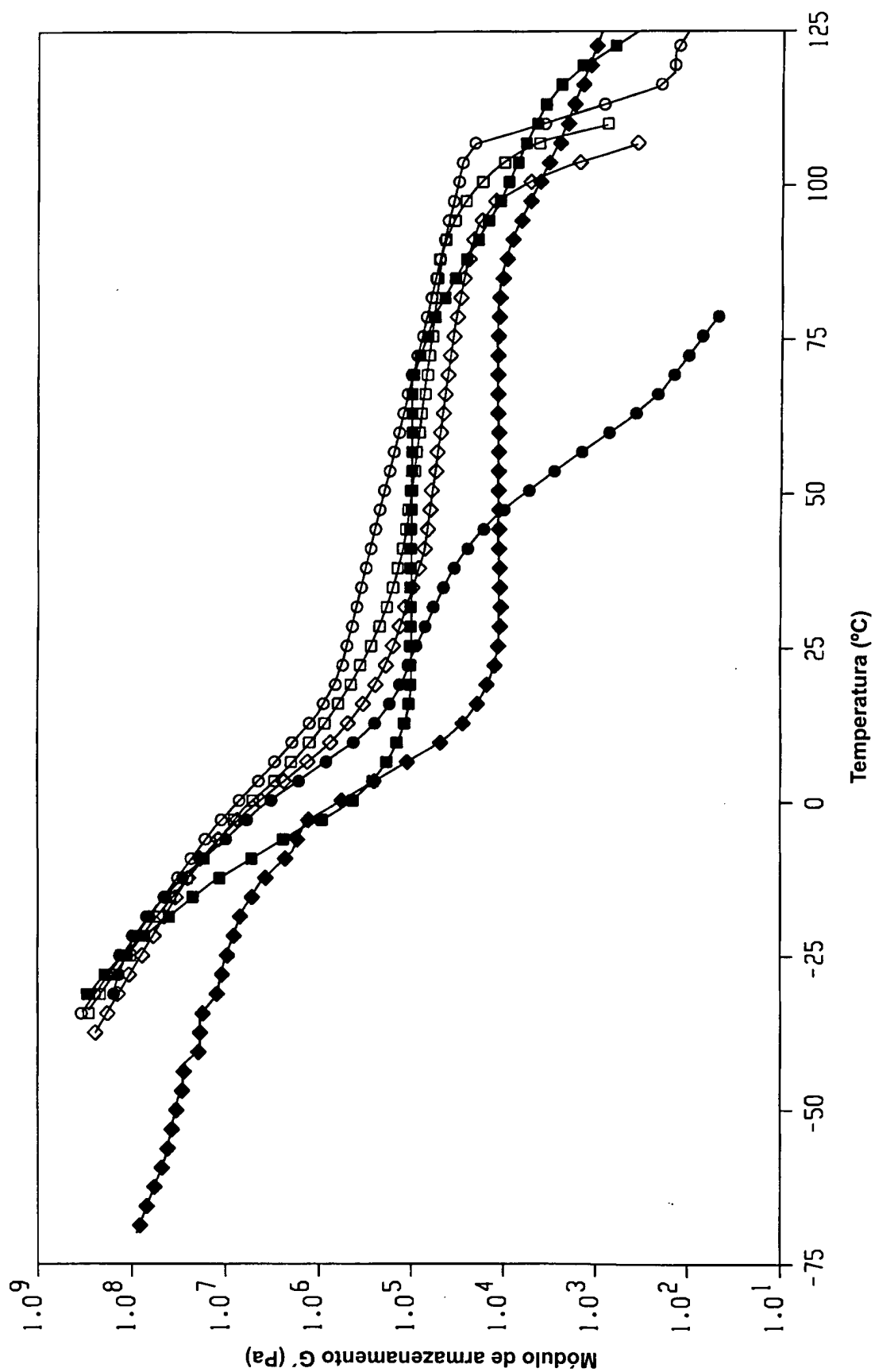


FIG.9

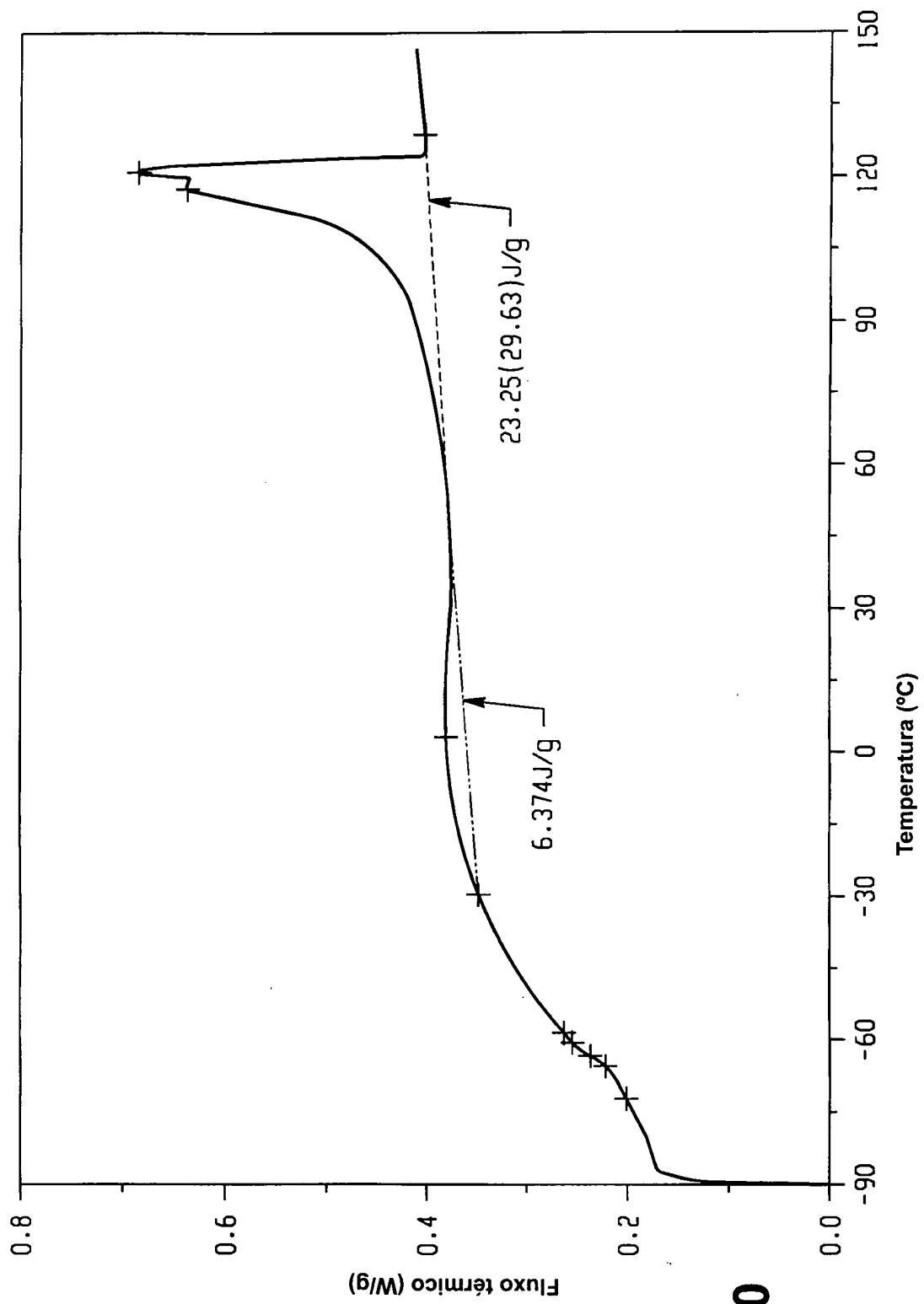


FIG.10

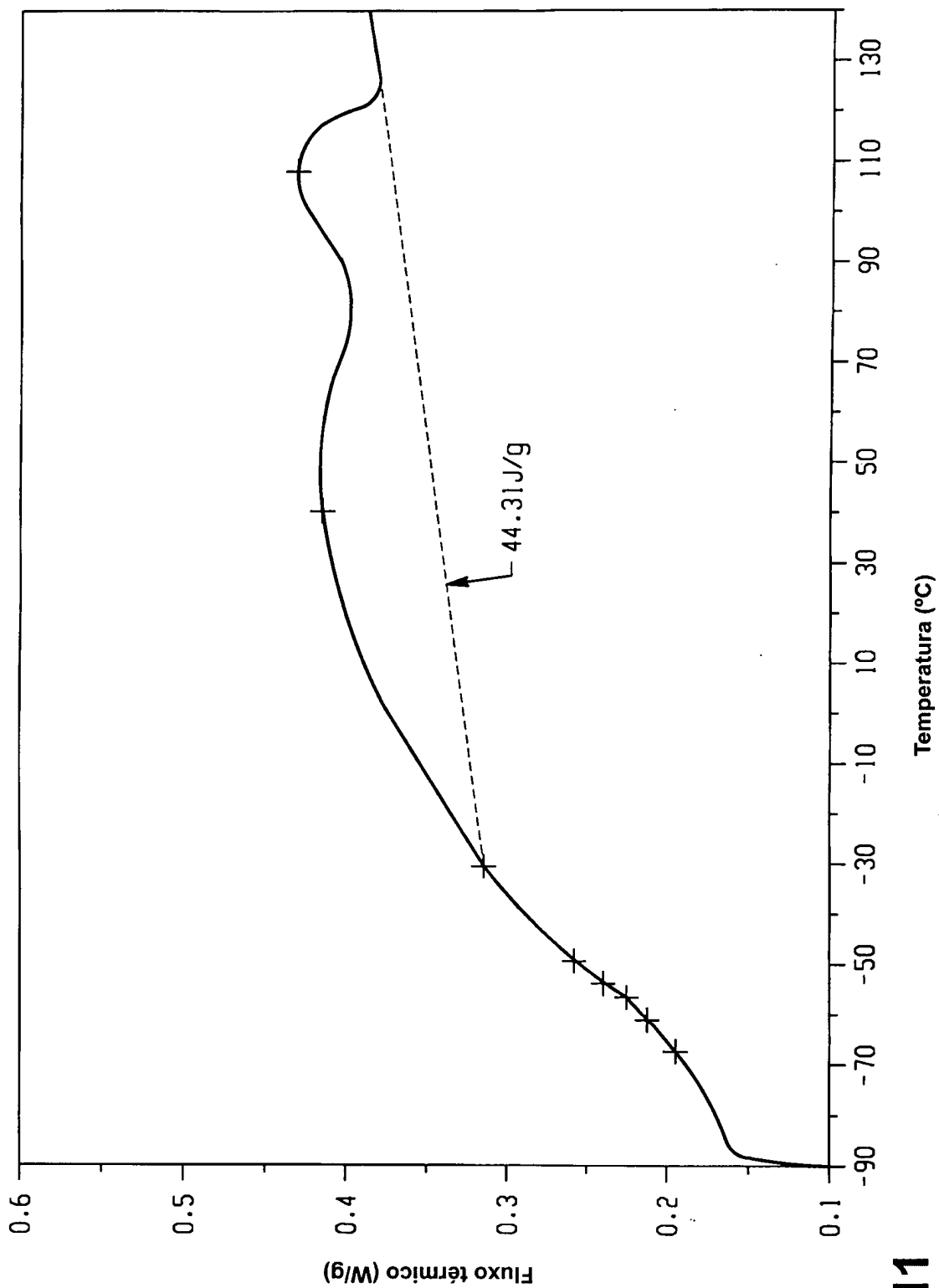
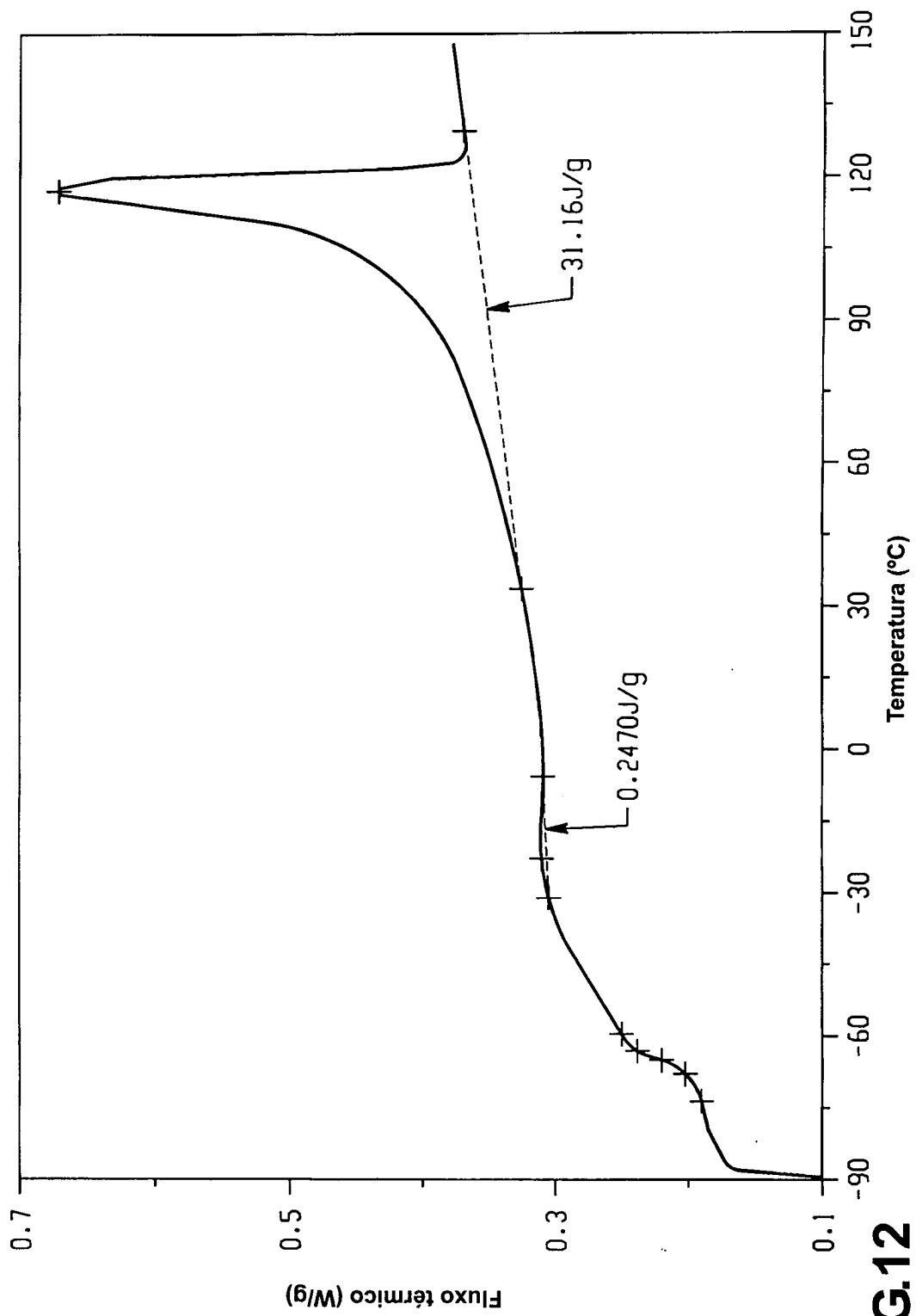


FIG.11



RESUMO

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

- 5 Uma composição adesiva compreende: (i) pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, (ii) pelo menos um secativo; e (iii) opcionalmente pelo menos um aditivo, tal como um plastificante, uma cera e um antioxidante. Preferivelmente, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem
- 10 um 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 gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação $T_m \geq 858,91 - 1825,3(d) + 1112,8(d)^2$. A composição tem uma SAFT
- 15 relativamente mais alta e poderá ser usada em adesivos termofundíveis, adesivos sensíveis à pressão, e tintas de marcação termoplásticas.