



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

(11) PI 0809743-7 B1



(22) Data do Depósito: 02/04/2008

(45) Data de Concessão: 26/02/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO E ARTIGO MOLDADO TERMOFORMADO

(51) Int.Cl.: C08L 23/08; C08F 295/00; C08F 297/08; C08L 53/00.

(30) Prioridade Unionista: 24/04/2007 US 60/913,760.

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

(72) Inventor(es): DOUGLAS P. WASZECIAK; EDDIE I. GARCIA-MEITIN; LISA C. KOHLENBERG; PANKAJ GUPTA; THERESA J. HERMEL-DAVIDOCK; LAURA B. WEAVER.

(86) Pedido PCT: PCT US2008059149 de 02/04/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/134186 de 06/11/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/10/2009

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO E ARTIGO MOLDADO TERMOFORMADO. Esta invenção refere-se a composições de polímeros compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/a-olefina e polipropileno ramificado e/ou de alta resistência de fundido, métodos para fazer as composições de polímeros, e produtos moldados, sobremoldados, extrudados em perfis ou termoformados feitos das composições de polímeros. As composições de polímeros poderão ter propriedades de brilho de folha pós-termoformadas ou pós-extrudadas (perfis) reduzidas e/ou propriedades de resistência a arranhaduras melhoradas.

"COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO E ARTIGO MOLDADO TERMOFORMADO"

Campo da invenção

[001] Esta invenção refere-se a composições de polímeros compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina e um polipropileno ramificado e/ou de alta resistência de fundido, métodos para fazer as composições de polímeros, e produtos moldados, extrudados a perfis, ou termoformados feitos das composições de polímeros. As composições de polímeros poderão ter propriedades de brilho pós-termoformação e pós-extrusão reduzido e/ou de resistência à arranhadura melhorada.

Antecedentes da invenção

[002] Cada ano, aproximadamente 20 milhões de libras folhas extrudadas ou calandradas são usadas para fazer peças para interiores automotivos tais como painéis de portas e painéis de instrumentos apenas na América do Norte. Geralmente, as peças de interior podem ser preparadas a partir de folhas extrudadas processos conhecidos para plásticos, tais como termoformação. Atualmente, a maioria das folhas extrudadas são feitas de poli(cloreto de vinila) flexível (PVC-f) e poliolefina termoplástica (TPO) e as folhas de PVC-f e TPO são geralmente revestidas superiormente com revestimentos de poliuretano (PU) para manter baixo o brilho das peças pós-termoformadas (p.ex., < cerca de 6% a 60 graus) por motivos de segurança do consumidor e para aumentar a resistência à arranhadura. Em geral, o uso de revestimentos de poliuretano não é desejável devido às altas emissões de compostos orgânicos voláteis (VOC), e interferência com a replicação de padrões de grãos nas folhas de PVC-f e TPO. Daí, fornecedores de peças automotivas estão sempre buscando

materiais alternativos com baixo brilho. Tentativas de usar composições de polímeros alternativas tais como misturas de elastômeros e poliolefinas tais como polipropileno frequentemente não são satisfatórias uma vez que o brilho das peças extrudadas é geralmente alto e a resistência à arranhadura é geralmente baixa.

[003] Cada ano, aproximadamente 30 milhões de libras de perfis usando vulcanizados termoplásticos de baixo brilho e mais que 700 milhões de libras de perfis são produzidos usando poli(cloreto de vinila) de alto brilho. Existe um desejo dos fornecedores de manter baixo brilho e usar alternativas de custos mais baixos. Tentativas de usar composições de polímeros alternativas tais como misturas de elastômeros e poliolefinas tais como polipropileno frequentemente não são satisfatórias uma vez que o brilho do perfil extrudado é geralmente alto e a resistência à arranhadura é geralmente baixa.

[004] Daí, existe uma necessidade de novas composições de polímeros que sejam termoformáveis e/ou extrudáveis a perfis conformados tais como peças interiores para indústrias de transporte tais como a indústria automotiva. Especificamente, existe uma necessidade de folhas extrudadas que (1) possam ser termoformadas em peças para interiores automotivos que tenham um brilho desejado de menos que 6%; (2) estejam substancialmente isentos de defeitos tais como enredamentos, escarificações, rasgaduras, microcrateras, e assemelhados; (3) exibam resistência à arranhadura melhorada; e (4) não requeiram revestimentos de PU para controle de brilho. Ademais, existe uma necessidade de peças para interiores automotivos feitas das novas composições de polímeros que

sejam termoformáveis e possuam as desejadas propriedades de brilho.

Sumário da invenção

[005] As necessidades acima são alcançadas por diversos aspectos adesão invenções. Em um aspecto, a invenção refere-se a uma composição de polímero compreendendo pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina e um polipropileno. Em uma concretização, o polipropileno é um polipropileno ramificado ou de alta resistência de fundido. Em uma outra concretização, o polipropileno tem uma taxa de fluxo de fundido de pelo menos cerca de 2, preferivelmente pelo menos cerca de 2,5 g/10 minutos medida com uma carga de 2,16 kg a 230°C de acordo com ASTM D1238. Em uma outra concretização, um polipropileno, preferivelmente ramificado, tem um valor de tg de delta em 0,1 radiano por segundo de menos que cerca de 2,5, preferivelmente menos que cerca de 1,5, mais preferivelmente menos que cerca de 1,0.

[006] Em uma outra concretização, um polipropileno, preferivelmente ramificado, tem um valor de tg de delta a 0,1 radiano por segundo de menos que cerca de 2,5, preferivelmente menos que cerca de 1,5, mais preferivelmente menos que cerca de 1,0.

[007] Em uma outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem uma 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:

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

[008] Em uma outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de

3,5, e é definida 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 de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

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

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

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

[009] Em uma outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300 por cento de deformação elástica e 1 ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e uma densidade d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem a relação a seguir, quando o interpolímero de etileno/ α -olefina estiver substancialmente isento de fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d).$$

[010] Em uma outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizado pela fração ter um teor de comonômero de pelo menos 5 por cento superior àquele de um interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o interpolímero de etileno aleatório comparável possui o(s) mesmo(s) comonômero(s) e 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.

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

[012] Em uma outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF caracterizada pela fração ter um índice de bloco de pelo menos 0,5 e até cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular, $M_w.M_n$, maior que cerca de 1,3.

[013] Em uma outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem 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.

[014] Em uma outra concretização, o interpolímero de etileno/ α -olefina é estireno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, [015] 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, 1,5-hexadieno, ou combinações destes.

[016] As características do interpolímero de etileno/ α -olefina acima são dadas com relação ao interpolímero de etileno/ α -olefina antes de qualquer reticulação significativa, i.é, antes da reticulação. Os interpolímeros de etileno/ α -olefina úteis na presente invenção poderão ou não ser reticulados até um grau tal a obter as propriedades desejadas. Usando as características acima conforme medidas antes da reticulação, não se pretende sugerir que se requeira ou não que o interpolímero seja reticulado - apenas que a

característica é medida com relação ao interpolímero sem reticulação significativa. A reticulação poderá ou não modificar cada uma dessas propriedades dependendo do polímero específico e do grau de reticulação. Em um outro aspecto, a invenção refere-se a artigos tais como artigos termoformados compreendendo a composição de polímero divulgada aqui. Em uma concretização, o artigo termoformado é um artigo para a indústria dos transportes, tal como um interior ou exterior de um veículo automotivo. Em uma outra concretização, o brilho a 60 graus da superfície do artigo termoformado é de menos que 9,0%. E uma outra concretização, não há nenhum esbranquiçamento por arranhões visível na superfície do artigo termoformado após testado para arranhões de acordo com ASTM D7027-05 a uma carga igual a ou menor que 20 N e uma velocidade de arranhadura de 50 mm/s.

[017] Em uma outra concretização, a composição de polímero ou artigo termoformado compreender ainda pelo menos um aditivo, sendo que o aditivo é selecionado do grupo consistindo de agentes desmoldantes, tais como um polissiloxano, um colorante ou pigmento, plastificante, um óleo, um antioxidante, um estabilizante de UV, uma carga, um lubrificante, um agente anti-embaçante, um adjuvante de fluxo, um agente de acoplamento, um agente reticulante, um agente nucleante, um tensoativo, um solvente, um retardador de chamas, um agente antiestático, um antimicrobiano, um agente de resistência a arranhões ou danos, ou uma combinação destes.

[018] Aspectos adicionais da invenção e características e propriedades de diversas concretizações da invenção tornar-se-ão aparentes com a seguinte descrição.

Breve descrição dos desenhos

[019] A seguir, a invenção será descrita com relação aos desenhos em anexo, nos quais:

[020] A figura 1 mostra a relação de ponto de fusão/densidade para os polímeros inventivos (representados por losangos) comparativamente com copolímeros aleatórios tradicionais (representados por círculos) e copolímeros de Ziegler-Natta (representados por triângulos);

[021] 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; e os círculos representam 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 comparativos de polímeros A*-F*;

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

[023] A figura 4 é uma plotagem de teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionado por TREF contra a temperatura de eluição para a fração do polímero do exemplo 5 (representado por círculos) e polímero comparativo dos exemplos comparativos E* e F* (representados pelos símbolos "X"). Os losangos representam copolímeros de

etileno/octeno aleatórios tradicionais;

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

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

[026] A figura 7 mostra uma plotagem de TMA (1 mm) contra o módulo de flexão para alguns polímeros inventivos (representados por losangos), comparativamente com alguns polímeros conhecidos. Os triângulos representam diversos polímeros VERSIFY® (The Dow Chemical Company), os círculos diversos copolímeros de etileno/estireno; e os quadrados representam diversos polímeros AFFINITY® (The Dow Chemical Company);

[027] As figuras 8A-D mostram micrografias óticas da superfície das folhas extrudadas e termicamente tratadas do exemplo 21 (figuras 8A e 8B respectivamente) e exemplo comparativo M (figuras 8C e 8D, respectivamente), tomadas sob contraste de interferência de Nomarski a 200X de amplificação;

[028] As figuras 9A-D mostram micrografias óticas da superfície das folhas extrudadas e termicamente tratadas do

exemplo 21 (figuras 9A e 9B respectivamente) e exemplo comparativo M (figuras 9C e 9D, respectivamente);

[029] A figura 10 mostra os algoritmos providos pelo software residente no Tencor P1-5 (v 6.41);

[030] A figura 11 mostra uma vista esquemática de uma máquina de ensaios de arranhamento usados para medir a resistência à arranhadura;

[031] A figura 12 mostra a micrografia ótica da superfície do perfil extrudado de um exemplo comparativo de Santoprene tomadas sob contraste de interferência refletida de Nomarski a 150X de amplificação;

[032] A figura 13 mostra a micrografia ótica da superfície do perfil extrudado do exemplo 32 tomada sob contraste de interferência refletida de Nomarski a 200X de amplificação; e

[033] A figura 14 mostra a micrografia ótica da superfície do perfil extrudado do exemplo comparativo T tomado sob contraste de interferência de Nomarski a 200X de amplificação.

Descrição detalhada da invenção

[034] "Polímero" significa um material polimérico preparado polimerizando monômeros, de tipo igual, ou diferentes. O termo genérico "polímero" engloba os termos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero, bem como "interpolímero".

[035] "Interpolímero" significa um polímero preparado pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (que é geralmente empregado para referir-se a um polímero preparado a partir de dois diferentes monômeros).

Ele também engloba polímeros feitos polimerizando quatro ou mais tipos de monômeros.

[036] 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, etileno compreende a fração molar predominante de todo o polímero, i.é, etileno compreende pelo menos cerca de 50 moles por cento de todo o polímero. Mais preferivelmente, etileno compreende pelo menos cerca de 60 moles por cento, pelo menos cerca de 70 moles por cento, ou pelo menos cerca de 80 moles por cento, com o substancial restante de todo o polímero compreendendo pelo menos um outro comonômero que é preferivelmente uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/ α -olefina, 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 80 moles por cento de todo o polímero e um teor de octeno de cerca de 10 a cerca de 15, preferivelmente cerca de 15 a cerca de 20 moles por cento de todo o polímero. Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina não incluem aqueles produzidos com baixos rendimentos ou em uma quantidade menor ou como um sub-produto de um processo químico. Conquanto os interpolímeros de etileno/ α -olefina possam ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de etileno/ α -olefina conforme produzidos são substancialmente puros e frequentemente compreendem um componente predominante do produto de reação de um processo de polimerização.

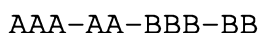
[037] O termo "composição", conforme usado aqui, inclui

uma mistura de materiais que compreendam a composição, bem como produtos de reação e produtos de decomposição formados de materiais da composição.

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



sendo que 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 mole. Preferivelmente, As e Bs são ligados de uma maneira substancialmente linear, em contrapartida a uma maneira substancialmente ramificada ou substancialmente em forma de estrela. Em outras concretizações, blocos A e blocos B são aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia do polímero. Em outras palavras, os copolímeros em bloco geralmente não têm uma estrutura conforme segue:



[039] Em ainda outras concretizações, os copolímeros em bloco geralmente não possuem um terceiro tipo de bloco, que compreenda diferente(s) comonômero(s). Em ainda outras

concretizações, cada bloco A e bloco B possui 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 uma composição substancialmente diferente do restante do bloco.

[040] Os polímeros em multibloco compreendem diversas quantidades de segmentos "duros" e "moles". Segmentos "duros" referem-se a unidades polimerizadas de blocos nas quais 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 diferentes de etileno) nos segmentos duros é menor que cerca de 5 por cento em peso, e preferivelmente menor que cerca de 2 por cento em peso com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, os segmentos duros compreendem todo ou substancialmente todo etileno. Segmentos "moles", por outro lado, refere-se a blocos de unidades polimerizadas de blocos nas quais o teor de comonômero (teor de monômeros diferentes de etileno) é maior que cerca de 5 por cento, preferivelmente maior que cerca de 8 por cento em peso, maior que cerca de 10 por cento em peso, ou maior que cerca de 15 por cento em peso com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, o teor de comonômero nos segmentos moles 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.

[041] Os segmentos moles poderão frequentemente 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 cerca de 5 a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 15 a cerca de 85 por cento em peso, de cerca de 20 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 25 a cerca de 75 por cento em peso, de cerca de 30 a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 35 a cerca de 65 por cento em peso, de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em peso, ou de cerca de 45 a cerca de 55 por cento em peso do peso total do copolímero em bloco. Reciprocamente, os segmentos duros poderão estar presentes em faixas semelhantes. A percentagem em peso de segmentos duros e a percentagem em peso de segmentos moles poderão ser calculadas com base em dados obtidos por DSC ou NMR. Tais métodos e cálculos são divulgados no pedido de patente U.S. nº de série 11/376.835, intitulado "Ethylene/ α -Olefin Block Interpolymers", simultaneamente depositado em 15 de março de 2006, em nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al., e cedido à Dow Global Technologies Inc., cuja divulgação é aqui integralmente incorporada por referência.

[042] O termo "cristalino", caso empregado, refere-se a um polímero que possua um ponto de fusão (T_m) de transição 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

polímero deficiente de um ponto de fusão conforme determinado por calorimetria de varredura diferencial (DSC) ou técnica equivalente.

[043] O termo "interpolímero em multibloco de olefina", "copolímero em multibloco" ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero compreendendo dois ou mais segmentos ou regiões distintos (referidos como "blocos") preferivelmente ligados de maneira linear, isto é, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas ponta-a-ponta com relação à funcionalidade etilênica polimerizada, ao invés de uma maneira pendente ou enxertada. Em uma concretização preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonomero incorporado ao mesmo, a densidade, a quantidade de cristalinidade, o tamanho de cristalito atribuível a um polímero de tal composição, o tipo ou grau de taticidade (isotático ou sindiotático), a régio-regularidade ou régio-irregularidade, a quantidade de ramificação, incluindo ramificações de cadeia longa ou hiper-ramificação, a homogeneidade ou qualquer outra propriedade física ou química. Os copolímeros em multibloco são caracterizados por distribuições únicas tanto de índice de polidispersidade (PDI ou M_w/M_n), distribuição de comprimento, e/ou distribuição de número de blocos devido ao processo inédito de fazer os copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos em um processo 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 que 2,2, e o mais preferivelmente de 1,8 a 2,1. Quando produzidos por um processo em batelada ou semi-batelada, os polímeros possuem 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.

[044] Na descrição a seguir, todos os números são valores aproximados, independentemente de ser usado o termo "cerca de" ou "aproximadamente" em conexão aos mesmos. Eles poderão variar de 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento ou, às vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que uma faixa numérica com um limite inferior, R^L e um limite superior R^U , for divulgado, qualquer número caindo dentro desta faixa estará especificamente divulgado. Em particular, os seguintes números dentro da faixa estarão especificamente divulgados: $R = R^L + k \cdot (R^U - R^L)$, onde k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, 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, 99 por cento, 100 por cento. Ademais, qualquer faixa numérica definida por dois números R conforme definidos acima também estará especificamente divulgada.

[045] Concretizações da invenção provêem um método para reduzir a tendência de blocagem e/ou re-blocagem de algumas partículas de polímeros, tais como pelotas de poliolefinas, e alguns artigos de polímeros, tais como películas de poliolefinas. As composições de polímeros anti-blocagem compreendem um interpolímero de etileno/ α -olefina divulgado aqui e um agente de blocagem baseado em amida. Os interpolímeros de etileno/ α -olefina divulgados aqui são um copolímero em multi-bloco compreendendo pelo menos um bloco mole e pelo menos um bloco duro. A composição de polímero anti-blocagem poderá ter uma resistência de blocagem de pelotas igual a ou menor que cerca de 4800 Pa (100 lb/pé²).

Em algumas concretizações, a resistência de blocagem de pelotas é igual a ou menor que cerca de 2400 Pa (50 lb/pé²), igual a ou menor que 240 Pa (5 lb/pé²), ou cerca de 0 Pa (0 lb/pé²). Quando a composição de polímero anti-blocagem é transformada em uma película, a película poderá ter uma força de blocagem de menos que cerca de 100 gramas, medida de acordo com o método ASTM D-3354. Em algumas concretizações, a força de blocagem é de menos que cerca de 80 gramas, menos que cerca de 60 gramas, menos que cerca de 50 gramas, menos que cerca de 30 gramas, menos que cerca de 30 gramas, menos que cerca de 20 gramas, ou menos que cerca de 10 gramas. Em outras concretizações, a força de blocagem é de menos que cerca de 5 gramas ou zero grama.

[046] A força de blocagem de pelotas poderá ser medida conforme segue: pelotas (150 g) são carregadas em um cilindro oco com 5 cm (2") de diâmetro que é feito de duas metades mantidas juntas por uma braçadeira de mangueira. Uma carga de 1,25 kg (2,75 lb) é aplicada às pelotas no cilindro a 45°C durante 3 dias. Após 3 dias, as pelotas consolidam-se livremente como um tarugo de formato cilíndrico. O tarugo é removido da forma e a força de blocagem é medida carregando o cilindro de pelotas bloqueadas em compressão usando um instrumento Instron^{MR} para medir a força compressiva necessária para quebrar o cilindro em pelotas.

Interpolímeros de etileno/ α -olefina

[047] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina usados em concretizações da invenção (também referidos como "interpolímero inventivo" ou "polímero inventivo") compreendem etileno e um ou mais comonômeros de α -olefina polimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por

múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em 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 conforme segue.

[048] Em um aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina usados em concretizações da invenção possuem uma 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, sendo que os valores numéricos das variáveis correspondem à relação:

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

$T_m \geq -6.288,1 + 13141(d) - 6720,3(d)^2$, e mais preferivelmente

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

[049] Tal relação de ponto de fusão/densidade é ilustrada na figura 1. Diferentemente dos copolímeros aleatórios tradicionais de etileno/ α -olefinas cujos pontos de fusão decrescem com densidades decrescentes, os interpolímeros inventivos (representados por losangos) exibem pontos de fusão substancialmente independentes da densidade, particularmente quando a densidade for entre cerca de 0,87 g/cm³ a cerca de 0,95 g/cm³. Por exemplo, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 110°C a cerca de 130°C quando a densidade varia de 0,875 g/cm³ a cerca de 0,945 g/cm³. Em algumas concretizações, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa entre cerca de 115°C a cerca de 125°C quando a densidade varia de 0,875 g/cm³ a cerca de 0,945 g/cm³.

[050] Em um 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 do mais alto pico de Calorimetria de Varredura Diferencial ("DSC") menos a temperatura para o mais alto pico de Análise de Fracionamento por Cristalização ("CRYSTAF") e um calor de fusão em J/g, ΔH , e ΔT e ΔH satisfazem às seguintes relações:

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

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

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

para ΔH até 130 J/g. Ademais, ΔT é igual a ou maior que 48°C para ΔH maior que 130 J/g. O pico de CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo (isto é, o pico deverá representar pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo), e caso menos que 5 por cento do polímero tenham um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura de CRYSTAF é de 30°C, e ΔH é o valor numérico do calor de fusão em J/g. Mais preferivelmente, o pico mais alto de CRYSTAF contém pelo menos 10 por cento de polímero cumulativo. A figura 2 mostra dados plotados para polímeros inventivos bem como exemplos comparativos. Áreas de pico integradas e temperaturas de pico são calculadas pelo programa de desenho computadorizado fornecido pelo fabricante do instrumento. A linha diagonal mostrada para os polímeros de etileno octeno aleatórios comparativos corresponde à equação $\Delta T = -0,1299(\Delta H) + 62,81$.

[051] Em ainda um outro aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionados usando Fracionamento por

Eluição em Temperatura Crescente ("TREF"), caracterizados pela dita fração ter um teor molar de comonômero mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento mais alto, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento mais alto, que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável, sendo que o interpolímero de etileno aleatório comparável contém 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 em bloco. Preferivelmente, a M_w/M_n do interpolímero comparável também está dentro de 10 por cento daquela do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável tem um teor de comonômero total dentro de 10 por cento daquele do interpolímero em bloco.

[052] Em ainda um outro aspecto, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são caracterizados por uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300 por cento de deformação e 1 ciclo medido em uma película moldada por compressão de um interpolímero de etileno/ α -olefina, e uma densidade, d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores de Re e d satisfazem à relação quando o interpolímero de etileno/ α -olefina está substancialmente livre de fase reticulada:

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

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

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

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

[053] A figura 3 mostra o efeito da densidade na recuperação elástica para películas não orientadas feitas de certos interpolímeros inventivos e copolímeros aleatórios tradicionais. Para a mesma densidade, os interpolímeros

inventivos apresentam recuperações elásticas substancialmente mais altas.

[054] Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm uma resistência à tração acima de 10 MPa, preferivelmente uma resistência à tração \geq 11 MPa, mais preferivelmente uma resistência à tração \geq 13 MPa e/ou um alongamento na ruptura de pelo menos 600 por cento, mais preferivelmente pelo menos 700 por cento, de maneira altamente preferível de pelo menos 800 por cento, e o mais preferivelmente de pelo menos 900 por cento a uma taxa de separação de cruzeta de 11 cm/minuto.

[055] Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm (1) um módulo de armazenamento a 25°C, G' (25°C), e um módulo de armazenamento a 100°C G' (100°C) de 1 a 50, preferivelmente de 1 a 20, mais preferivelmente de 1 a 10; e/ou (2) uma deformação permanente por compressão a 70°C de menos que 80 por cento, preferivelmente de menos que 70 por cento, especialmente de menos que 60 por cento, menos que 50 por cento, ou menos que 40 por cento, até uma deformação permanente por compressão de 0 por cento.

[056] Em ainda outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina têm um calor de fusão de menos que 85 J/g e/ou uma resistência de bloqueio de pelotas igual a ou menor que 4800 Pa (100 libras/pé²), preferivelmente igual a ou menor que 2400 Pa (50 libras/pé²), especialmente igual a ou menor que 240 Pa (5 libras/pé²), e tão baixo quanto 0 Pa (0 libras/pé²).

[057] Em algumas concretizações, os copolímeros em multibloco possuem um PDI ajustando-se à distribuição de Flory ao invés de uma distribuição de Poisson. Os copolímeros

são adicionalmente caracterizados por terem tanto uma distribuição de bloco polidispersa e uma distribuição de tamanho de bloco polidispersa quanto uma distribuição mais provável de distribuição de comprimentos de blocos. Copolímeros em multibloco preferidos são aqueles compreendendo 4 ou mais blocos ou segmentos incluindo blocos terminais. Mais preferivelmente, os copolímeros incluem pelo menos 5, 10 ou 20 blocos ou segmentos incluindo blocos terminais.

[058] O teor de comonômero poderá ser medido usando qualquer técnica adequada, com técnicas baseadas em espectroscopia de ressonância magnética nuclear ("NMR") sendo preferidas. Ademais, para polímeros ou misturas de polímeros tendo curvas de TREF relativamente amplas, o polímero desejavelmente é primeiro fracionado usando TREF a frações cada qual tendo uma faixa de temperatura eluída de 10°C ou menos. Isto é, cada fração eluída tem uma janela de temperatura de coleção de 10°C ou menos. Usando esta técnica, os ditos interpolímeros em bloco têm pelo menos uma tal fração tendo um teor molar de comonômero mais alto que uma correspondente fração do interpolímero comparável.

[059] Em um outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos (i.é, pelo menos dois blocos) ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero bloqueado), mais preferivelmente um copolímero em multibloco, o dito interpolímero em bloco tendo um pico (mas não apenas uma fração molecular) que elui entre

40°C e 130°C (mas sem coletar e ou isolar frações individuais), caracterizado pelo dito pico ter um teor de comonômero estimado por espectroscopia de infravermelho quando expandido usando um cálculo de área de largura máxima/meio máximo (FWHM), um teor de comonômero molar médio mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento mais alto, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento mais alto, que o pico de um interpolímero de etileno aleatório comparável à mesma temperatura de eluição e expandido usando um cálculo de área de largura máxima/meio máximo (FWHM), sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável possui 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 daqueles do interpolímero bloqueado. Preferivelmente, a M_w/M_n do interpolímero comparável também está dentro de 10 por cento em peso daquele do interpolímero bloqueado e/ou o interpolímero comparável tem um teor de comonômero total dentro de 10 daquele do interpolímero bloqueado. O cálculo de largura total/meio máximo (FWHM) é baseado na razão de área de resposta de metila para metileno [CH_3/CH_2] do detector de infravermelho do ATREF, sendo que o pico mais alto (maior) é identificado a partir da linha base, e então a área de FWHM é determinada. Para uma distribuição medida usando um pico de ATREF, a área de FWHM é definida como a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos determinados à esquerda e à direita do pico de ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando uma linha horizontal até a linha base que intersecta as porções direita e esquerda da curva de ATREF. Uma curva de calibração para teor de comonômero é feita usando copolímeros de

etileno/ α -olefina aleatórios, plotando a razão de teor de comonômero por NMR contra FWHM do pico de TREF. Para este método por infravermelho, a curva de calibração é gerada para o mesmo tipo de comonômero de interesse. O teor de comonômero de pico de TREF do polímero inventivo poderá ser determinado referenciando esta curva de calibração usando sua razão de área de metila:metileno $[CH_3/CH_2]$ do pico de TREF.

[060] O teor de comonômero poderá ser medido usando qualquer técnica adequada, com técnicas baseadas em espectroscopia de ressonância magnética nuclear sendo preferidas. Usando esta técnica, os ditos interpolímeros bloqueados possuem um teor de comonômero mais alto que um correspondente interpolímero comparável.

[061] Preferivelmente, para interpolímeros de etileno e 1-octeno, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração de TREF eluindo entre 40°C e 130°C maior que ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 20,07$, mais preferivelmente maior que ou igual à quantidade de $(-0,2013)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição pico de TREF sendo comparada, medido em °C.

[062] A figura 4 mostra graficamente uma concretização dos interpolímeros em bloco de etileno e 1-octeno onde uma plotagem do teor de comonômero contra a temperatura de eluição de 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 mostrada por uma linha pontilhada. Também são mostrados teores de comonômero para frações de diversos interpolímeros de etileno/1-octeno em bloco da invenção (copolímeros em multibloco). Todas as

frações do interpolímero em bloco possuem teores de 1-octeno substancialmente mais altos que qualquer das linhas a temperaturas de eluição equivalentes. Este resultado é característico do interpolímero inventivo e acredita-se que seja devido à presença de blocos diferenciados dentro das cadeias de polímero, tendo tanto natureza cristalina quanto amorfa.

[063] A figura 5 exhibe graficamente a curva de TREF e o teor de comonômero de frações de polímero para o exemplo 5 e comparativo F a serem discutidos abaixo. O pico eluindo de 40 a 130°C, preferivelmente de 60°C a 95°C para ambos os polímeros é fracionado em três partes, cada parte eluindo ao longo de uma faixa de temperatura de menos que 10°C. Dados efetivos para o exemplo 5 são representados por triângulos. Aquele entendido no assunto apreciará que uma curva de calibração apropriada poderá ser construída para interpolímeros compreendendo diferentes comonômeros e uma linha usada como comparação ajustada aos valores de TREF obtidos a partir de interpolímeros comparativos dos mesmos monômeros, preferivelmente copolímeros aleatórios feitos usando um metaloceno ou outra composição de catalisador homogênea. Os interpolímeros inventivos são caracterizados por um teor molar de comonômero maior que o valor determinado a partir da curva de calibração à mesma temperatura de eluição, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior.

[064] Adicionalmente aos aspectos e propriedades descritos aqui, os polímeros inventivos poderão ser caracterizados por uma ou mais características adicionais. Em um aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de

olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em propriedades físicas ou químicas (interpolímero bloqueado), mais preferivelmente um copolímero em multibloco, o dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado usando incrementos de TREF, caracterizado pela dita fração ter um teor molar de comonômero mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento, mais preferivelmente pelo menos 10, 15, 20 ou 25 por cento ou maior, que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s), preferivelmente é(são) o(s) mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade, e teor molar de comonômero (com base em todo o polímero) dentro de 10 por cento daqueles do interpolímero bloqueado. Preferivelmente, a M_w/M_n do interpolímero comparável também está dentro de 10 por cento daquela do interpolímero bloqueado e/ou o interpolímero comparável tem um teor de comonômero total dentro de 10 por cento daquele do interpolímero bloqueado.

[065] Preferivelmente, os interpolímeros acima são interpolímeros de etileno e pelo menos uma α -olefina, especialmente aqueles interpolímeros tendo uma densidade de polímero global de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm³, e mais especialmente para polímeros tendo mais que cerca de 1 por cento em peso molar de comonômero, o interpolímero bloqueado tendo um teor de comonômero da fração de TREF eluindo

entre 40 e 130°C maior que ou igual à quantidade de $(-0,1356)T + 13,89$, mais preferivelmente maior que ou igual à quantidade de $(-0,1356)T + 14,93$, e o mais preferivelmente maior que ou igual à quantidade de $(-0,2013)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de ATREF pico da fração sendo comparada, medida em °C.

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

[067] Em ainda um outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente contendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizada por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (polímero bloqueado), mais preferivelmente um polímero em multibloco, o dito interpolímero em bloco tendo uma fração molar que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando incrementos de TREF, caracterizado por cada fração ter um teor de comonômero de pelo menos 6 por cento molares, tendo um ponto de fusão maior que cerca de 100°C. Para aquelas frações tendo um teor de comonômero de cerca de 3 por cento molares a cerca de 6 por

cento molares, cada fração tendo um ponto de fusão de DSC de cerca de 110°C ou superior. Mais preferivelmente, as ditas frações de polímero tendo pelo menos 1 por cento molar de monômero, têm um ponto de fusão por DSC que corresponde à equação:

$$T_m \geq (-5,5926)(\text{moles \% de comonômero na fração}) + 135,90.$$

[068] Em ainda um outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades de monômero polimerizadas diferindo em propriedades químicas ou físicas (interpolímero bloqueado), mais preferivelmente um copolímero em multibloco, o dito interpolímero em bloco tendo uma fração molar que elui entre 40°C e 130°C quando fracionado usando incrementos de TREF, caracterizado por cada fração ter uma temperatura de eluição de ATREF maior que ou igual a cerca de 76°C, ter uma entalpia de fusão (calor de fusão) conforme medida por DSC correspondendo à equação:

$$\text{Calor de Fusão (J/g)} \leq (3,1718)(\text{temp. de eluição ATREF em } ^\circ\text{C}) - 136,58.$$

[069] Os interpolímeros em bloco inventivos têm uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionados usando incrementos de TREF, caracterizados por cada fração ter uma temperatura de ATREF entre 40°C e menos que cerca de 76°C, ter uma entalpia de fusão (calor de fusão) conforme medida por DSC correspondendo à equação:

$$\text{Calor de Fusão (J/g)} \leq (1,1312)(\text{temp. de eluição ATREF em } ^\circ\text{C}) + 22,97.$$

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

[070] A composição de comonômero do pico de TREF poderá

ser medida usando um detector de infravermelho IR4 comercialmente disponível da Polymer Char, Valencia, Espanha (<http://www.polymerchar.com>).

[071] O "modo composição" do detector é equipado com um sensor de medição (CH_2) e um sensor de composição (CH_3) que são filtros de infravermelho de banda estreita fixa na região de $2800\text{--}300\text{ cm}^{-1}$. O sensor de medição detecta os carbonos do metileno (CH_2) no polímero (que se relaciona diretamente à concentração do polímero na solução) enquanto o sensor de composição detecta os grupos metila (CH_3) do polímero. A razão 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 resposta é calibrada com padrões de copolímero de etileno alfa-olefina conhecidos.

[072] O detector quando usado com um instrumento de ATREF provê tanto um sinal de resposta de concentração (CH_2) quanto de composição (CH_3) do polímero eluído durante o processo de TREF. Uma calibração específica de polímero poderá ser criada medindo a razão de área do CH_3 para CH_2 para polímeros com teor de comonômero conhecido (preferivelmente medido por NMR). O teor de comonômero de um pico de ATREF de um polímero poderá ser estimado aplicando uma calibração de referência da razão das áreas para a resposta individual de CH_3 e CH_2 (i.é, a razão CH_3/CH_2 contra teor de comonômero).

[073] A área dos picos poderá ser calculada usando um cálculo de largura total/meio máximo (FWHM) após aplicar as linhas base apropriadas para integrar as respostas de sinal individuais do cromatograma de TREF. O cálculo de largura total/meio máximo é baseado na razão de área de resposta de metila para metileno [CH_3/CH_2] do detector de infravermelho

de ATREF, sendo que o pico mais alto (maior) é identificado da linha base, e então a área de FWHM é determinada. Para uma distribuição medida usando um pico de ATREF, a área de FWHM é definida como a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos determinados à esquerda e à direita do pico de ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando uma linha horizontal até a linha base que intersecta as porções direita e esquerda da curva de ATREF.

[074] A aplicação de espectroscopia de infravermelho para medir o teor de comonômero de polímeros neste método de ATREF-infravermelho é, em princípio, semelhante àquele de sistemas de GPC/FTIR conforme descritos nas seguintes referências: Markovitch, 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, ambas as quais sendo aqui integralmente incorporadas por referência.

[075] Em outras concretizações, o interpolímero de etileno/ α -olefina inventivo é caracterizado por um índice de bloco médio, ABI, que é 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 de bloco médio, ABI, é a média ponderal do índice de bloco ("BI") para cada uma das frações obtidas por TREF preparativo de 20°C e 110°C, com um incremento de 5°C':

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

onde BI_i é o índice de bloco para a i ésima fração do interpolímero de etileno/ α -olefina obtido por TREF preparativo, e w_i é a percentagem em peso da i ésima fração.

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

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

onde T_x é a temperatura de eluição de ATREF preparativo para a i ésima fração (preferivelmente expressa em Kelvin), P_x é a fração molar de etileno para a i ésima fração, que também poderá ser medida por NMR ou IR conforme descrito acima. P_{AB} é a fração molar do etileno para todo o interpolímero de etileno/ α -olefina (antes do fracionamento), que também poderá ser medida por NMR ou IR. T_A e P_A são a temperatura de eluição e a fração molar do etileno para "segmentos duros" puros (que se referem aos segmentos cristalinos do interpolímero). Como uma aproximação de primeira ordem, os valores de T_A e P_A são ajustados àqueles para um homopolímero de polietileno de alta densidade, se os valores efetivos para os "segmentos duros" não estiverem disponíveis. Para cálculos realizados aqui, T_A é 372°K, P_A é 1.

[077] T_{AB} é a temperatura ATEF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de P_{AB} . T_{AB} poderá ser calculada a partir da seguinte equação:

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

onde α e B são duas constantes que poderão ser determinadas por calibração usando um número de copolímeros aleatórios

conhecidos. Deverá ser notado que α e B poderão variar de instrumento para instrumento. Ademais, necessitar-se-ia criar as suas próprias curvas de calibração com a composição de interesse e também em uma faixa de peso molecular semelhante como as frações. Existe um ligeiro efeito por peso molecular. Se a curva de calibração for obtida a partir de faixas de peso molecular semelhantes, tal efeito poderá ser essencialmente negligenciável. Em algumas concretizações, copolímeros de etileno aleatórios satisfazem à seguinte relação:

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

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

[078] Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração de TREF preparativo, poderá ser calculado o índice de bloco médio ponderal, ABI, para todo o polímero. Em algumas concretizações, ABI será maior que zero, mas menor que cerca de 0,3, ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em algumas concretizações, ABI será maior que cerca de 0,3 e até cerca de 1,0. Preferivelmente, ABI deverá ser 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, ABI será de cerca de 0,3 a cerca de 0,9, de cerca de 0,3 a cerca de 0,8, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,7, de cerca de 0,3 a cerca de 0,6, de cerca de 0,3 a cerca de 0,5, ou de cerca de

0,3 a cerca de 0,4. Em algumas concretizações, ABI será na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 1,0, de cerca de 0,5 a cerca de 1,0, 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.

[079] Uma outra característica do interpolímero de etileno/ α -olefina é que o interpolímero de etileno/ α -olefina compreende pelo menos uma fração de polímero que possa ser obtida por TREF, sendo que a fração tem um índice de bloco maior que cerca de 0,1 a até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. Em algumas concretizações, a fração de polímero terá um índice de bloco maior que cerca de 0,6 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,7 a cerca de 1,0, maior que cerca de 0,8 a até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,9 e até cerca de 1,0. Em outras concretizações, a fração de polímero possuirá um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,2 e até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,4 e até cerca de 1,0. Em ainda outras concretizações, a fração de polímero terá um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,2 e até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 0,5, ou maior que cerca de 0,4 e até cerca de 0,5. Em ainda outras concretizações, a fração de polímero terá um índice de bloco maior que cerca de 0,2 e até cerca de 0,9, maior que cerca de 0,3 e até cerca de 0,8, maior que cerca de 0,4 e até cerca de 0,7, ou maior cerca de 0,5 e até cerca de 0,6.

[080] Para copolímeros de etileno e uma α -olefina, os polímeros inventivos preferivelmente possuem (1) um PDI de

pelo menos 1,3, mais preferivelmente pelo menos 1,5, mais preferivelmente pelo menos 1,7, ou pelo menos 2,0, e o mais preferivelmente pelo menos 2,6, até um valor máximo de 5,0, mais preferivelmente até um 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 , de menos que -25°C , mais preferivelmente menos que cerca de -30°C , e/ou (5) apenas uma T_m .

[081] Ademais, os polímeros inventivos poderão ter, isoladamente ou em combinação com outras propriedades divulgadas aqui, um módulo de armazenamento, G' , tal que o $\log (G')$ seja maior ou igual a 400 kPa, preferivelmente maior que ou igual a 1,0 MPa, a uma temperatura de 100°C . Ademais, os polímeros inventivos possuem um módulo de armazenamento relativamente plano como uma função da temperatura em uma faixa de 0 a 100°C (ilustrado na figura 6) que é característico de copolímeros em bloco, e anteriormente desconhecido para um copolímero de olefina, especialmente um copolímero de etileno e uma ou mais α -olefinas alifáticas C_3 - C_8 . (Pelo termo "relativamente plano" neste contexto significa que o \log de G' (em Pascals) decresce de menos que uma ordem de grandeza entre 50 e 100°C , preferivelmente entre 0 e 100°C).

[082] Os interpolímeros inventivos poderão ser adicionalmente caracterizados por uma profundidade de penetração por análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 90°C bem como um módulo flexional de cerca de 20 MPa (3 kpsi) a 90 MPa (13 kpsi). Alternativamente, os interpolímeros inventivos poderão ter

uma profundidade de penetração por análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de 104°C bem como um módulo flexional de pelo menos 20 MPa (3 kpsi). Eles poderão ser caracterizados por terem uma resistência à abrasão (ou perda de volume) de menos que 90 mm³. A figura 7 mostra a TMA (1 mm) contra o módulo flexional para os polímeros inventivos comparativamente com outros polímeros conhecidos. Os polímeros inventivos têm um balanço de flexibilidade-resistência térmica significativamente melhor que os outros polímeros.

[083] Adicionalmente, os interpolímeros de etileno/ α -olefina poderão ter um índice de fusão, I_2 , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferivelmente de 0,01 a 1000 g/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 têm um índice de fusão, I_2 , de 0,01 a 10 g/10 minutos, de 0,5 a 50 g/10 minutos, de 1 a 30 g/10 minutos, de 1 a 6 g/10 minutos, ou de 0,3 a 10 g/10 minutos. Em certas concretizações, o índice de fusão para os polímeros de etileno/ α -olefina é de 1 g/10 minutos, 3 g/10 minutos ou 5 g/10 minutos.

[084] Os polímeros poderão ter pesos moleculares, M_w , de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol, preferivelmente de 1000 g/mol a 1.000.000 g/mol, mais preferivelmente de 10.000 g/mol a 500.000 g/mol, e especialmente de 10.000 g/mol a 300.000 g/mol. A densidade dos polímeros inventivos poderá ser de 0,80 a 0,99 g/cm³ e preferivelmente para polímeros compreendendo etileno de 0,85 g/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 de 0,867 a 0,910 g/cm³.

[085] O processo para fazer os polímeros foi divulgado nos seguintes pedidos de patente: pedido de patente provisório U.S. nº 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; pedido de patente provisório U.S. nº 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; pedido de patente provisório U.S. nº 60/662.939, depositado em 17 de março de 2005; pedido de patente provisório U.S. nº 60/662.938, depositado em 17 de março de 2005; pedido de patente PCT nº PCT/US2005/008916, depositado em 17 de março de 2005; pedido de patente PCT nº PCT/US2005/008915, depositado em 17 de março de 2005; pedido de patente PCT nº PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005, todos os quais sendo aqui integralmente incorporados por referência. Por exemplo, um tal método compreende contatar etileno e opcionalmente um ou mais monômeros polimerizáveis por adição diferentes de etileno sob condições de polimerização por adição com uma composição de catalisador compreendendo:

a mistura ou produto de reação obtido combinando:

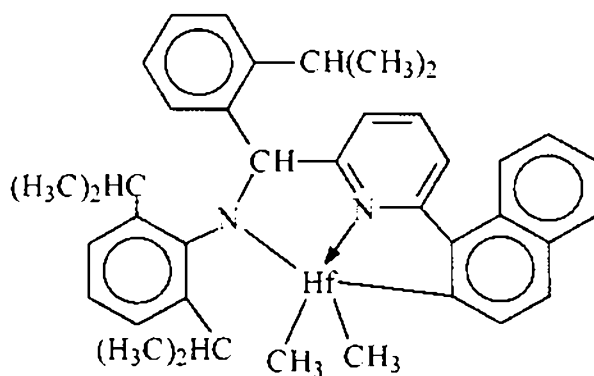
(A) um primeiro catalisador de polimerização de olefina tendo um alto índice de incorporação de comonômero,

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

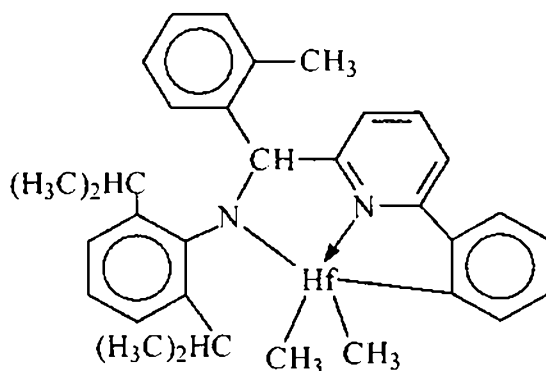
(C) um agente de translado de cadeia.

[086] Catalisadores e agentes de translado de cadeia representativos são conforme segue.

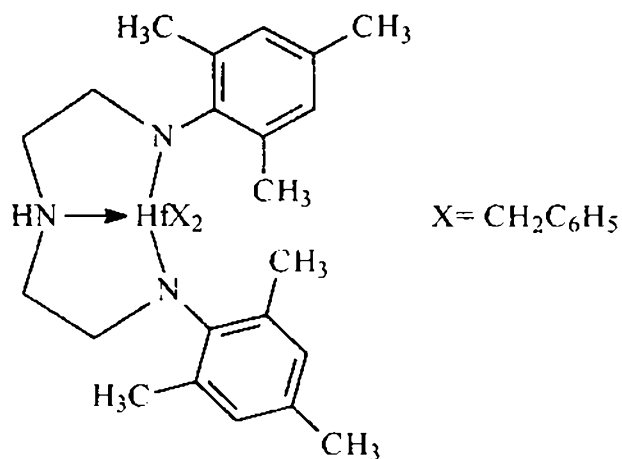
[087] Catalisador (A1) é [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)]háfnio dimetila, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, pedido de patente U.S. nº de série 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



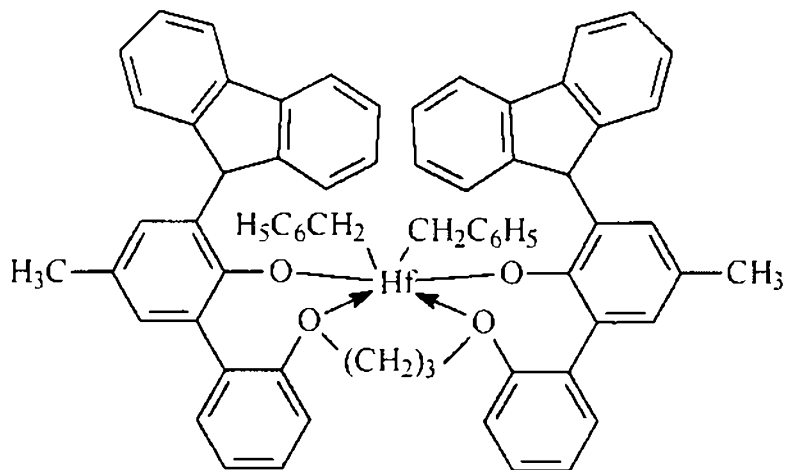
[088] Catalisador (A2) é [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-metilfenil)(1,2-fenilen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)] háfnio dimetila, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, pedido de patente U.S. nº de série 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



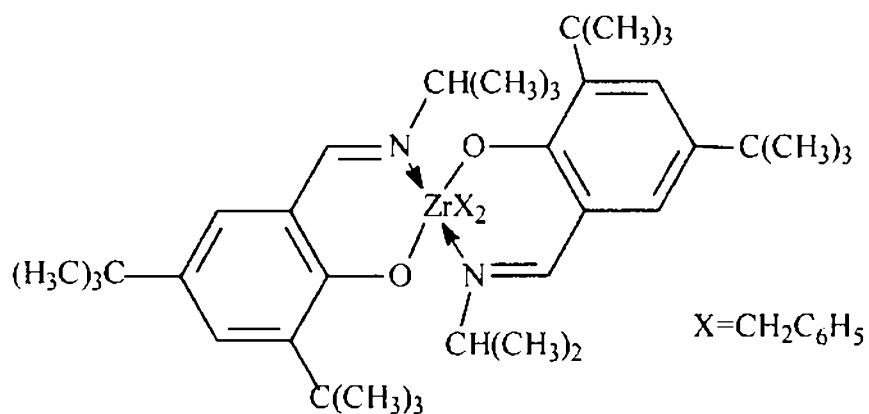
[089] Catalisador (A3) é bis[N,N'-(2,4,6-tri(metilfenil) amido)etilenodiamina]háfnio dibenzila.



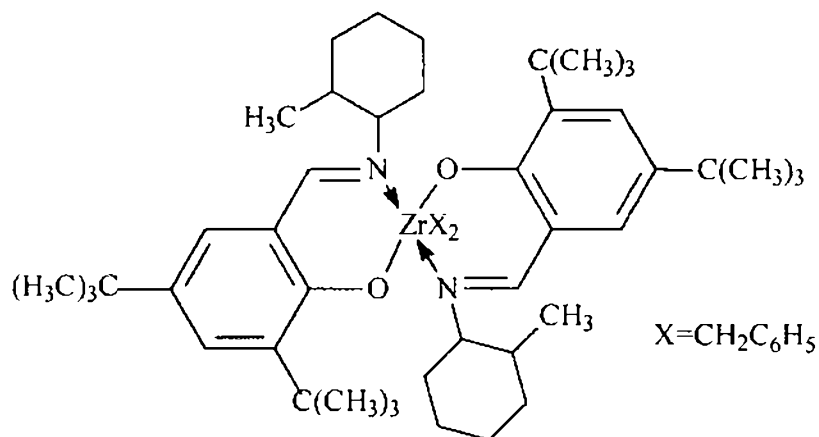
[090] Catalisador (A4) é bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zircônio (IV) dibenzila, preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004 0010103.



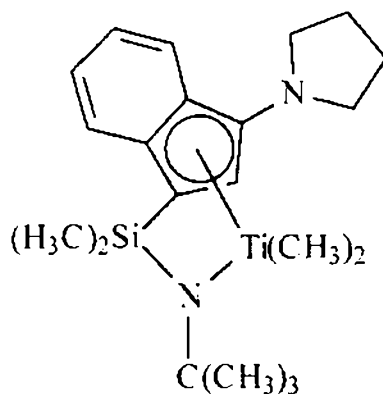
[091] Catalisador (B1) é 1,2-bis-(3,5-di-*t*-butilfenileno) (1-(*N*-(1-metiletil)imino) metil) (2-oxoil) zircônio dibenzila



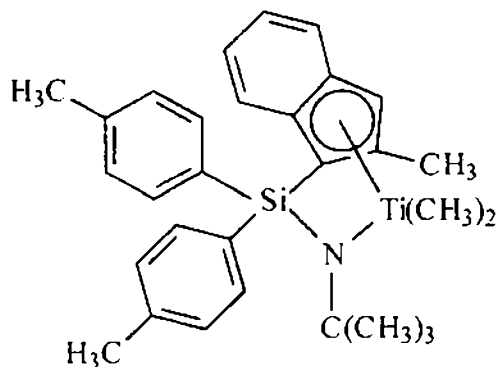
[092] Catalisador (B2) é 1,2-bis-(3,5-di-*t*-butilfenileno) (1-(*N*-(2-metilciclohexil) imino) metil) (2-oxoil) zircônio dibenzila



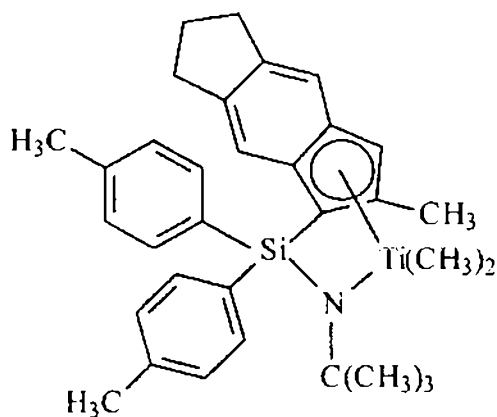
[093] Catalisador (C1) é (*t*-butilamido) dimetil (3-*N*-pirrolil-1,2,3,3a,7a- η -inden-1-il) silanotitânio dimetila preparado substancialmente de acordo com as técnicas da patente U.S. nº 6.268.444.



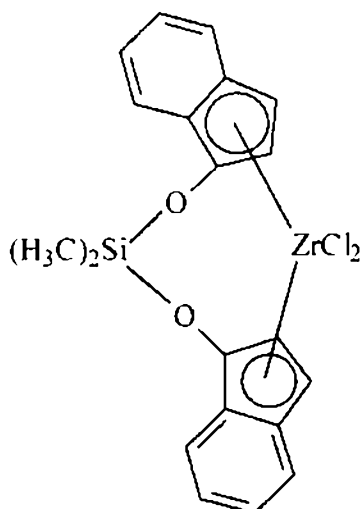
[094] Catalisador (C2) é (t-butilamido)di(4-metilfenil(2-metil-1,2,3,3a,7a- η -inden-1-il)silanotitânio dimetila preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos da patente US-A-2003/004286



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



[096] Catalisador (D1) é dicloreto de bis(dimetildissiloxano) (indeno-1-il) zircônio, comercialmente disponível da Sigma-Aldrich:



[097] Agentes de traslado. Os agentes de traslado empregados incluem dietilzinco, di(i-butil)zinco, di(n-hexil)zinco, trietilalumínio, trioctilalumínio, trietilgálio, i-butil alumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilalumínio di(piridina-2-metóxido), bis(n-octadecil)i-butilalumínio, i-butilalumínio bis(di(n-pentil)amida), n-octilalumínio bis(2,6-di-t-butilfenóxido), n-octilalumínio di(etil)(1-naftil)amida), etilalumínio bis(t-butildimetilsilóxido), etilalumínio di(bis(trimetilsilil)amida), etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida), etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida), n-octilalumínio bis(dimetil(t-butil)silóxido), etilzinco (2,6-difenifenóxido), e etilzinco (t-butóxido).

[098] Preferivelmente, o processo acima toma a forma de um processo em solução contínuo para formar copolímeros em bloco, especialmente copolímeros em multibloco, preferivelmente copolímeros em multibloco lineares de dois ou mais monômeros, mais especialmente etileno e uma α -olefina C₄₋₂₀, usando múltiplos catalisadores que sejam capazes de

interconversão. Isto é, os catalisadores são quimicamente distintos. Sob condições de polimerizações em solução contínua, o processo é idealmente adequado para a polimerização de misturas de monômeros segundo altas conversões de monômero. Sob estas condições de polimerização, o translado do agente de translado de cadeia para o catalisador torna-se favorável comparado ao crescimento de cadeia, e copolímeros em multibloco, especialmente copolímeros em multibloco lineares, são formados com alta eficiência.

[099] Os interpolímeros inventivos poderão ser diferenciados de copolímeros aleatórios, misturas físicas de polímeros, e copolímeros em bloco convencionais, preparados por adição sequencial de monômero, catalisadores fluxionais, técnicas de polimerização viva aniônica ou catiônica. Em particular, comparado com um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e mesmo teor de monômero a cristalinidade ou módulo equivalente, os interpolímeros inventivos tem resistência térmica melhor (mais alta), conforme medida por ponto de fusão, temperatura de penetração TMA mais alta, mais alta carga de ruptura a altas temperaturas, e/ou mais alto módulo de armazenamento de torção a altas temperaturas conforme determinada por análise mecânica dinâmica. Comparativamente com um copolímero aleatório compreendendo os mesmos monômeros e teor de monômero, os interpolímeros inventivos têm deformação permanente por compressão mais baixa, particularmente em altas temperaturas, mais baixo relaxamento de tensão, resistência à deformação por fluência mais alta, resistência mais alta à rasgadura, maior resistência de blocagem, formação mais rápida devido à temperatura de

cristalização (solidificação) mais alta, recuperação mais alta (particularmente em temperaturas elevadas), melhor resistência à abrasão, força retrativa mais alta, e melhor aceitação de óleos e cargas.

[100] Os interpolímeros inventivos também exibem uma relação única de cristalização e distribuição de ramificação. Isto é, os interpolímeros inventivos apresentam uma diferença relativamente grande entre a temperatura pico mais alta medida usando CRYSTAF e DSC como uma função do calor de fusão, especialmente comparado com copolímeros aleatórios compreendendo os mesmos monômeros e níveis de monômero ou misturas físicas de polímeros, tais como uma mistura de um polímero de alta densidade e um copolímero de densidade mais baixa, a uma densidade global equivalente. Acredita-se que esta característica única dos interpolímeros inventivos se deva à distribuição única do comonômero em blocos dentro da cadeia polimérica principal. Em particular, os interpolímeros inventivos poderão compreender blocos alternantes com diferentes teores de comonômero (incluindo blocos de homopolímero). Os interpolímeros inventivos também poderão compreender uma distribuição em número e/ou tamanho de blocos de diferente densidade ou teor de comonômero, que seja uma distribuição do tipo de Schultz-Flory. Ademais, os interpolímeros inventivos também um único ponto de fusão pico e perfil de temperatura de cristalização que é substancialmente independente de densidade, módulo, e morfologia do polímero. Em uma concretização preferida, a ordem microcristalina dos polímeros demonstra esferulitos e lamelas que são distinguíveis dos copolímeros em bloco aleatórios, mesmo com valores de PDI que sejam menores que

1,7, ou até menores que 1,5, abaixo até menores que 1,3.

[101] Ademais, os interpolímeros inventivos poderão ser preparados usando técnicas para influenciar o grau ou nível de blocagem ("blockiness"). Isto é a quantidade de comonômero e comprimento de cada bloco ou segmento de polímero que poderá ser alterado controlando a proporção e o tipo dos catalisadores e agente de translado bem como a temperatura da polimerização, e outras variáveis da polimerização. Um benefício surpreendente deste fenômeno é a descoberta de que à medida que o grau de presença de blocos aumenta, as propriedades óticas, propriedades de resistência à rasgadura, e recuperação em altas temperaturas do polímero resultante são melhoradas. Em particular, a névoa decresce, enquanto que as propriedades de limpidez, resistência à rasgadura, e recuperação em altas temperaturas aumentam à medida que o número médio de blocos no polímero aumenta. Selecionando combinações de agentes de translado e catalisadores tendo a desejada habilidade de transferência de cadeia (altas taxas de translado com baixos níveis de terminação de cadeia) outras formas de terminação de polímeros são eficazmente suprimidas. Consequentemente, pouca ou nenhuma eliminação de β -hidreto é observada na polimerização de misturas de comonômeros de etileno/ α -olefina de acordo com concretizações da invenção, e os blocos cristalinos resultantes são altamente, ou substancialmente completamente, lineares, possuindo pouca ou nenhuma ramificação de cadeia longa.

[102] Polímeros com terminações de cadeia altamente cristalinas poderão ser seletivamente preparados de acordo com concretizações da invenção. Em aplicações de elastômeros,

reduzir a quantidade relativa de polímero que termina com um bloco amorfo reduz o efeito diluidor intramolecular em regiões cristalinas. Este resultado poderá ser obtido escolhendo-se agentes de translado de cadeia e catalisadores tendo a resposta apropriada a hidrogênio ou outros terminantes de cadeia. Especificamente, se o catalisador que produz polímeros altamente cristalinos for mais suscetível a terminações de cadeia (tal como pelo uso de hidrogênio) que o catalisador responsável por produzir o segmento de polímero menos cristalino (tal como através de incorporação de comonômero, régio-erro, ou formação atática mais altos), então os segmentos de polímero altamente cristalinos vão preferencialmente ocupar as porções terminais do polímero. Os grupos terminantes resultantes não só serão cristalinos, mas, quando da terminação, o sítio de catalisador formador de polímero altamente cristalino estará novamente disponível para a re-iniciação da formação de polímero. Daí, o polímero inicialmente formado será outro segmento de polímero altamente cristalino. Consequentemente, ambas as extremidades do copolímero em multibloco serão preferencialmente altamente cristalinos.

[103] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina usados nas concretizações da invenção serão 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 poderão adicionalmente compreender uma diolefina C_4-C_{18} e/ou um alquenilbenzeno. Comonômeros insaturados adequados úteis para polimerizar com etileno incluem, por exemplo, monômeros etilenicamente insaturados, dienos conjugados ou não

conjugados, polienos, alquênilbenzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem α -olefinas C_3 - C_{20} tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e assemelhados. 1-Buteno e 1-octeno são especialmente preferidos. Outros monômeros adequados incluem estireno, estirenos halo- ou alquil-substituídos, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (p. ex., ciclopenteno, ciclohexeno e cicloocteno).

[104] Conquanto interpolímeros de etileno- α -olefina sejam polímeros preferidos, outros polímeros de etileno/olefina também poderão ser usados. Olefinas, conforme usado aqui, refere-se a uma família de compostos baseados em hidrocarbonetos insaturados com pelo menos uma ligação carbono-carbono. Dependendo da seleção de catalisadores, qualquer olefina poderá ser usada em concretizações da invenção. Preferivelmente, olefinas adequadas são compostos C_3 - C_{20} alifáticos ou aromáticos compreendendo insaturação vinílica, bem como compostos cíclicos, tais como ciclobuteno, ciclopenteno, díciclopentadieno, e norborneno, incluindo, mas não limitados a, norborneno substituído na posição 5 ou 6 com grupos hidrocarbila ou ciclohidrocarbila C_1 - C_{20} . Também incluídas estão misturas de tais olefinas bem como misturas de tais olefinas com compostos de diolefina C_4 - C_{40} .

[105] Exemplos de monômeros de olefina incluem, mas não estão limitados a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno,

vinilciclohe-xano, norbornadieno, etilideno norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, diciclopentadieno, cicloocteno, dienos C_4-C_{40} , incluindo, mas não limitados a, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras α -olefinas C_4-C_{40} , e assemelhados. Em certas concretizações, a α -olefina é propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma combinação destes. Não obstante qualquer grupo hidrocarboneto contendo vinila poder potencialmente ser usado em concretizações da invenção, aspectos práticos tais como disponibilidade de monômero, custo, e a habilidade de convenientemente remover monômero não reagido do polímero resultante poderão se tornar problemáticos na medida em que o peso molecular do monômero se torne demasiadamente alto.

[106] Os processos de polimerização descritos aqui são bem adequados para a produção de polímeros de olefina compreendendo monômeros aromáticos de monovinilideno, incluindo estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, t-butil estireno, e assemelhados. Em particular, interpolímeros compreendendo etileno e estireno poderão ser preparados seguindo os ensinamentos aqui. Opcionalmente, poderão ser preparados copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma alfa-olefina C_3-C_{20} , opcionalmente contendo um dieno C_4-C_{20} tendo propriedades melhoradas.

[107] Monômeros de dieno não conjugados adequados poderão ser um dieno de hidrocarboneto de cadeia linear, cadeia ramificada, ou cíclica tendo 6 a 15 átomos de carbono. Exemplos de dienos não conjugados adequados incluem, mas não estão limitados a, dienos acíclicos de cadeia linear, tais como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-

decadieno, dienos acíclicos de cadeia ramificada, tais como 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, e isômeros mistos de dihidromiriceno, e dihidroocineno, dienos alicíclicos de anel único, tais como 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, e 1,5-ciclododecadieno; e dienos de anéis múltiplos alicíclicos fusionados ou em ponte, tais como tetrahydroindeno, metil tetrahydroindeno, dicitopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquênil, alquilideno, cicloalquênil e cicloalquilideno norbornenos, tais como 5-metileno-2-norborneno (MNB); 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-propênil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, e norbornadieno. Dos dienos tipicamente usados 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 dicitopentadieno (DCPD). Os dienos especialmente preferidos são 5-etilideno-2-norborneno (ENB) e 1,4-hexadieno (HD).

[108] Uma classe de polímeros desejáveis que poderão ser feitos de acordo com concretizações da invenção são interpolímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina C_3 - C_{20} , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno. α -Olefinas preferidas para uso nesta concretização da presente invenção são designados pela fórmula $CH_2=CHR^*$, onde R^* é um grupo alquila linear ou ramificado com 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de α -olefinas adequadas incluem, mas não estão limitadas a, propileno, isobutileno, 1-butenos, 1-penteno, 1-hexeno, 4-

metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente preferida é o propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente referidos como polímeros de EP ou EPDM. Dienos adequados para uso na preparação de tais polímeros, especialmente polímeros tipo de EPDM em multibloco, incluem dienos cíclicos ou policíclicos, de cadeia linear ou ramificada, conjugados ou não conjugados, compreendendo de 4 a 20 átomos de carbono. Dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, dicitclopentadieno, ciclohexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno particularmente preferido é o 5-etilideno-2-norborneno.

[109] Uma vez que os polímeros contendo dieno compreendem segmentos ou blocos alternantes contendo quantidades maiores ou menores do dieno (incluindo nenhum) e α -olefina (incluindo nenhuma), a quantidade total de dieno e α -olefina poderá ser reduzida sem perda de propriedades subsequentes do polímero. Isto é, uma vez que os monômeros de dieno e α -olefina são preferencialmente incorporados a um tipo de bloco do polímero ao invés de uniformemente ou aleatoriamente ao longo do polímero, eles são mais eficientemente utilizados e subsequentemente a densidade de reticulação do polímero poderá ser melhor controlada. Tais elastômeros reticuláveis e os produtos curados apresentam propriedades vantajosas, incluindo carga de ruptura mais alta e melhor recuperação elástica.

[110] Em algumas concretizações, os interpolímeros inventivos feitos com dois catalisadores incorporando diferentes quantidades de comonômero têm uma razão em peso de blocos assim formados de 95:5 a 5:95. Os polímeros

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

[111] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina poderão ser funcionalizados incorporando pelo menos um grupo funcional na sua estrutura de polímero. Grupos funcionais exemplificativos poderão incluir, por exemplo, ácidos carboxílicos mono- e di-funcionais etilenicamente insaturados, anidridos de ácidos carboxílicos mono- e di-funcionais etilenicamente insaturados, sais destes e ésteres destes. Tais grupos funcionais poderão ser enxertados em um interpolímero de etileno/ α -olefina, ou poderão ser copolimerizados 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 U.S. nºs 4.762.890, 4.927.888, e 4.950.541, as divulgações destas

patentes sendo aqui integralmente incorporadas por referência. Um grupo funcional particularmente útil é anidrido málico.

[112] A quantidade de grupo funcional presente no interpolímero funcional poderá variar. Tipicamente, o grupo funcional poderá estar presente em um interpolímero funcionalizado tipo copolímero em uma quantidade de pelo menos cerca de 1,0 por cento em peso, pelo menos cerca de 5 por cento em peso, e mais preferivelmente pelo menos cerca de 7 por cento em peso. O grupo funcional estará tipicamente presente em um interpolímero funcionalizado tipo copolímero em uma quantidade de menos que cerca de 40 por cento em peso, preferivelmente menos que cerca de 30 por cento em peso, e mais preferivelmente menos que cerca de 25 por cento em peso.

[113] A quantidade de interpolímero de etileno/ α -olefina na composição de polímero divulgada aqui poderá ser tanta ou tão pouca para se obter as propriedades desejadas. Por exemplo, aplicações típicas poderão requerer de cerca de 5% p/p a cerca de 95% p/p, de cerca de 10% p/p a cerca de 95% p/p, de cerca de 20% p/p a cerca de 95% p/p, de cerca de 30% p/p a cerca de 95% p/p, de cerca de 40% p/p a cerca de 95% p/p, de cerca de 50% p/p a cerca de 95% p/p, ou de cerca de 60% p/p a cerca de 95% p/p do peso total da composição. Em algumas concretizações, a quantidade de interpolímero de etileno/ α -olefina na composição de polímero é de cerca de 70% p/p a cerca de 75% p/p, com base no peso total da composição de polímero.

Polipropileno

[114] As composições de polímeros compreendem pelo menos um polipropileno que poderá melhorar ou modificar

propriedades, por exemplo, a resistência de fundido, das composições de polímeros. Qualquer polipropileno conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser usado para preparar as composições divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de polipropilenos incluem polipropilenos aleatórios, incluindo polipropileno de baixa densidade (PPBD), polipropileno de alta densidade (PPAD), polipropileno de alta resistência de fundido (PP-ARF), polipropileno de alto impacto (PPAI), propileno isotático (PPi), polipropileno sindiotático (PPs) e assemelhados, e combinações desses. Em algumas concretizações, o polipropileno é um polipropileno com resistência de fundido relativamente alta. Em outras concretizações, o polipropileno é um polipropileno ramificado.

[115] Em concretizações adicionais, o polipropileno tem uma taxa de fluxo de fundido de, I_2 , de cerca de 0,01 a cerca de 2000 g/10 min., de cerca de 0,01 a cerca de 1000 g/10 min., de cerca de 0,01 a cerca de 500 g/10 min., ou de cerca de 0,01 a cerca de 100 g/10 min., medida com uma carga de 2,16 kg a 230°C, de acordo com ASTM 1238. Em certas concretizações, o polipropileno tem uma taxa de fluxo de fundido de cerca de 1 a cerca de 100 g/10 minutos, de cerca de 2 a cerca de 75 g/10 minutos, de cerca de 3 a cerca de 50 g/10 minutos, medida com uma carga de 2,16 kg a 230°C de acordo com ASTM D 1238. Em outras concretizações, a taxa de fluxo de fundido, I_2 , para o polipropileno, é de pelo menos cerca de 0,5 g/10 min., pelo menos cerca de 1 g/10 min., pelo menos cerca de 3 g/10 min., pelo menos cerca de 5 g/10 min., pelo menos cerca de 7,5 g/10 min., pelo menos cerca de 10 g/10 min, pelo menos cerca de 15 g/10 min., ou pelo menos 20

g/10 min., medida com uma carga de 2,16 kg a 230°C, de acordo com ASTM 1238.

[116] Em concretizações adicionais, polipropilenos ramificados frequentemente têm um valor de tg de delta a 0,1 radiano por segundo de menos que cerca de 2,5, preferivelmente menos que cerca de 1,5, mais preferivelmente menos que cerca de 1,0. Conforme aquele entendido no assunto irá apreciar, a tg de delta geralmente se refere à elasticidade de um material e é a razão do módulo de perda para o módulo de armazenamento. Geralmente, quanto maior o módulo de armazenamento, mais baixo é tg de delta e mais elástico é o material. Evidentemente, que mais elasticidade poderá estar relacionada com peso molecular mais alto e maior ramificação. As medições de tg de delta são geralmente feitas usando um instrumento Advanced Rheometrics Expansion System (ARES) da Rheometric Scientific tendo diam. de 25 mm. Placas paralelas com folga de aprox. 0,002 polegada no modo de cisalhamento do oscilador com as placas paralelas a uma deformação de 15%, um transdutor de 2000 gramas e uma purga de nitrogênio. As medições são tomadas em 5 pontos por década de 0,1 a 100 radianos por segundo a 190°C. Outros detalhes são encontrados abaixo intitulados "DMA". Alguns exemplos de polipropilenos de ARF ou polipropilenos ramificados incluem PROFAX® PF 814, comercialmente disponível da Basell Polyolefins, Elkton, MD; INSPIRE® HMS da The Dow Chemical Company, Midland, MI; e DAPLOY® WB260HMS da Borealis, Kongens Lyngby, Dinamarca. Alguns polipropilenos de ARF ou polipropilenos ramificados poderão ser obtidos por métodos conhecidos, tais como aqueles descritos por D.Graebeling, *"Synthesis of Branched Polypropylene by a Reactive Extrusion*

Process", Macromolecules, 35(12), 4602-4610 (2002); Langston et al., "One-pot process of preparing long chain branched polypropylene using C[2]-symmetric metallocene complex and a *T* reagent", Macromolecules, 38(14), 5849-5853, (2005); e patentes U.S. nºs 6.599.985 e 6.875.826, todos os quais sendo aqui incorporados por referência.

[117] A quantidade de polipropileno na composição de polímero varia por aplicação. Tipicamente, a quantidade poderá ser de cerca de 5% p/p a cerca de 95% p/p. Em algumas concretizações, a quantidade de polipropileno na composição de polímero é de cerca de 10% p/p a cerca de 90% p/p, de cerca de 15% p/p a cerca de 85% p/p, de cerca de 20% p/p a cerca de 75% p/p ou de 25% p/p a cerca de 70% p/p, com base no peso total da composição de polímero. Em outras concretizações, a composição de polímero compreende o interpolímero de etileno/ α -olefina e o polipropileno em uma proporção de cerca de 10:1, cerca de 5:1, cerca de 3:1, cerca de 1:1, cerca de 1:3, cerca de 1:5 ou cerca de 1:10 em peso. Em concretizações adicionais, a quantidade do polipropileno na composição de polímero é de cerca de 10% p/p, cerca de 20% p/p, cerca de 25% p/p, cerca de 30% p/p, cerca de 40% p/p, ou cerca de 50% p/p, com base no peso total da composição de polímero. Em certas concretizações, a quantidade de polipropileno na composição de polímero é de cerca de 20% p/p a cerca de 25% p/p, com base no peso total da composição de polímero.

Aditivos

[118] Opcionalmente, as composições de polímeros divulgadas aqui poderão compreender pelo menos uma composição de aditivos para fins de melhorar e/ou controlar propriedades

de processabilidade, aparência, químicas e/ou mecânicas, das composições de polímeros. Aditivos para plásticos convencionais conhecidos daquele medianamente entendido no assunto poderão ser úteis nas composições de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de aditivos adequados para a composição de aditivos incluem agentes desmoldantes, polissiloxanos, agentes de deslizamento, plastificantes, óleos, antioxidantes, estabilizantes de UV, colorantes e pigmentos, cargas, lubrificantes, agentes anti-névoa, adjuvantes de fluxo, agentes de acoplamento, agentes reticulantes, agentes nucleantes, tensoativos, solventes, retardadores de chamas, agentes antiestáticos, antimicrobianos, agentes contra arranhões e danos, e combinações destes. Em algumas concretizações, as composições de polímeros não compreenderão um polissiloxano, um agente de deslizamento, um plastificante, um óleo, um antioxidante, um estabilizante de UV, um agente reticulante, um agente nucleante, um tensoativo, um solvente, um retardador de chamas, um agente antiestático, um anti-microbiano, um agente contra arranhões e danos, ou uma combinação de dois ou mais dos aditivos. Em concretizações adicionais, as composições de polímeros não compreenderão nenhum aditivo.

[119] A quantidade de aditivo depende dos polímeros empregados, das aplicações desejadas, e do tipo de aditivo. Tipicamente quando aditivos são empregados, a quantidade total dos aditivos poderá variar de mais que 0% p/p até cerca de 50% p/p, de cerca de 0,001% p/p a cerca de 40% p/p, de 0,01% p/p a cerca de 30% p/p, de cerca de 0,1% p/p a cerca de 20% p/p, de cerca de 0,5% p/p a cerca de 10% p/p ou de cerca de 1% p/p a cerca de 5% p/p, com base no peso total da

composição de polímero. Alguns aditivos de polímeros foram descritos em Zweifel Hans, et al., "*Plastics and Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição (2001), que é aqui integralmente incorporado por referência.

[120] Opcionalmente, as composições de polímeros divulgadas aqui compreendem pelo menos um aditivo de polissiloxano. Qualquer polissiloxano que (1) possa prover melhoramentos de processamento tais como melhor preenchimento de moldes, menos torque na extrusora, lubrificação interna, desmoldagem, e processamento mais rápido, e/ou (2) possa modificar características superficiais, tais como maior lubrificidade, menos deslizamento, coeficiente de atrito mais baixo, e maior resistência a arranhões e danos poderá ser usado. Em algumas concretizações, o polissiloxano é ou compreende um polissiloxano de alto peso molecular. Em concretizações adicionais, o polissiloxano é ou compreende um polidilaquilsiloxano de peso molecular ultra alto. Alguns exemplos não limitativos de polidialquilsiloxanos adequados incluem polidilaquilsiloxanos tendo um grupo alquila C₁₋₄, tais como polidiletilsiloxanos, polidietilsiloxanos, polimetiletilsiloxanos, polidipropilsiloxanos, e polidibutilsiloxanos. Em certas concretizações, o aditivo de polissiloxano é ou compreende uma mistura de um polidialquilsiloxano de ultra alto peso molecular e uma poliolefina, tal como polietileno, polipropileno ou uma combinação destes. Alguns exemplos não limitativos de tais misturas de polissiloxanos incluem de lotes padrão da série DOW CORNING® MB50, tais como DOW CORNING® MB50-001, MB50-002, MB50-313, MB50-314, e MB50-321, todos os quais comercialmente

disponíveis da Dow Corning Corporation, Midland. MI.

[121] Em outras concretizações, o polissiloxano é ou compreende um polissiloxano líquido. Alguns exemplos não limitativos de polissiloxanos líquidos incluem polidilaquilsiloxanos de baixo peso molecular, polialquilfenilsiloxanos de baixo peso molecular, e óleos de siloxano modificados, tais como óleos de siloxano modificados com olefina, óleos de silicone modificados com poliéter, óleos de silicone modificados com olefina/poliéter, óleos de silicone modificados com epóxi, e óleos de silicone modificados com álcool.

[122] Em algumas concretizações, o aditivo de polissiloxano é ou compreende um polidialquilsiloxano tendo uma viscosidade de cerca de 100.000 a cerca de 1.000.000. Em concretizações adicionais, o aditivo de polissiloxano é ou compreende um polidialquilsiloxano tendo uma viscosidade de 1.000.000 a 10.000.000 de centistokes. Em certas concretizações, o aditivo de polissiloxano é ou compreende um polidialquilsiloxano tendo uma viscosidade de cerca de 10.000.000 a cerca de 50.000.000 de centistokes.

[123] Quando usado, a quantidade de aditivo de polissiloxano na composição de polímero poderá ser de cerca de 0,1% p/p a cerca de 5,0% p/p, com base no peso total da composição de polímero. Em outras concretizações, a quantidade de aditivo de polissiloxano na composição de polímero é de cerca de 0,15% p/p a cerca de 0,4% p/p, com base no peso total da composição de polímero. Em algumas concretizações, as composições de polímeros não compreendem um polissiloxano.

[124] Em algumas concretizações, as composições de

polímeros divulgadas aqui opcionalmente compreendem um colorante ou pigmento que poderá mudar a aparência das composições de polímeros aos olhos humanos. Qualquer colorante ou pigmento conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionado às composições de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de colorantes ou pigmentos incluem pigmentos orgânicos, tais como óxidos metálicos, tais como óxido de ferro, óxido de zinco, e dióxido de titânio, óxidos de metais mistos, negro-de-fumo, pigmentos orgânicos, tais como antraquinonas, antrantonas, azo e monoazo compostos, arilamidas, benzimidazolonas, lagos de BONA dicetopirrólo pirróis, dioxazinas, diazo compostos, compostos de diarileto, flavantronas, indantronas, isoindolinonas, isoindolinas, complexos metálicos, sais de monoazo, naftóis, β -naftóis, naftol AS, lagos de naftol, perilenos, perinonas, ftalocianinas, pirantronas, quinacridonas, e quinoftalonas, e combinações destes. Quando usado, a quantidade de colorante ou pigmento na composição de polímero poderá ser de cerca de mais que 0 até cerca de 10% p/p, de cerca de 0,1 até cerca de 5% p/p, de cerca de 0,25 a cerca de 3% p/p, com base no peso total da composição de polímero. Em algumas concretizações, as composições de polímeros não compreendem um colorante ou pigmento. Alguns colorantes e/ou pigmentos típicos foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics and Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª- edição, Capítulo 15, páginas 813-882, que é aqui incorporado por referência.

[125] Opcionalmente, as composições de polímeros divulgadas aqui poderão compreender um plastificante. Em

geral, o plastificante é um composto químico que pode aumentar a flexibilidade e abaixar a temperatura de transição vítrea de polímeros. Qualquer plastificante conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionado às composições de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de plastificantes incluem óleos parafínicos, abietatos, adipatos, sulfonatos de alquila, azelatos, benzoatos, parafinas cloradas, citratos, epóxidos, glicol éteres, e seus ésteres, glutaratos, óleos de hidrocarbonetos, isobutiratos, oleatos, derivados de pentaeritritol, fosfatos, ftalatos, ésteres, polibutenos, ricinoleatos, sebacatos, sulfonamidas, tri- e piromelitados, derivados de bifenila, estearatos, diésteres de difurano, plastificantes contendo flúor, ésteres do ácido hidroxibenzóico, adutos de isocianato, compostos aromáticos de anéis múltiplos, derivados de produtos naturais, nitrilas, plastificantes baseados em siloxanos, produtos baseados em alcatrão, e combinações destes. Quando usado, a quantidade de plastificante na composição de polímero poderá ser de maior que 0 a cerca de 15% p/p, de cerca de 0,5 a cerca de 10% p/p, de cerca de 1 a cerca de 5% p/p, do peso total da composição de polímero. Alguns plastificantes foram descritos em George Wypych, *"Handbook of Plasticizers"*, Chem-Tec Publishing, Toronto-Scarborough, Ontario (2004), que é aqui incorporado por referência.

[126] Em algumas concretizações, as composições de polímeros divulgadas aqui opcionalmente compreendem um antioxidante que poderá evitar a oxidação dos componentes do polímero e aditivos orgânicos nas composições de polímeros. Qualquer antioxidante conhecido por aquele medianamente

entendido no assunto poderá ser adicionado às composições de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de antioxidantes adequados incluem aminas aromáticas ou impedidas tais como difenilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- α -naftilamina substituída com alquila ou aralquila, p-fenileno diaminas alquiladas, tetrametil-diaminodifenilamina e assemelhados; fenóis, tais como 2,6-di-t-butil-4-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); fenóis modificados com acroíla; octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxicinamato (p.ex., IRGANOX^{MR} 1076, comercialmente disponível da Ciba-Geigy); fosfitos e fosfonitos; hidroxilaminas; derivados de benzofuranona; e combinações destes. Quando usado, a quantidade do antioxidante na composição de polímero poderá ser de cerca de maior que 0 a cerca de 5% p/p, de cerca de 0,0001 a cerca de 2,5% p/p, de cerca de 0,001 a cerca de 1% p/p ou de cerca de 0,001 a cerca de 0,5% p/p, com base no peso total da composição de polímero. Em algumas concretizações, as composições de polímeros não compreendem um antioxidante. Alguns antioxidantes foram descritos em Zweifel Hans et al., "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª Edição, Capítulo 1, páginas 1-140 (2001), que é aqui incorporado por referência.

[127] Em outras concretizações, as composições de polímeros divulgadas aqui opcionalmente compreendem um estabilizante de UV que poderá evitar ou reduzir a degradação das composições de polímeros por radiações de UV. Qualquer estabilizante de UV conhecido daquele medianamente entendido

no assunto poderá ser adicionado às composições de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de estabilizantes de UV adequados incluem benzofenonas, benzotriazóis, aril ésteres, oxanilidas, éster acrílicos, formamidinas, negro-de-fumo, aminas impedidas, extintores ("quenchers") de níquel, aminas impedidas, antioxidantes fenólicos, sais metálicos, compostos de zinco e combinações destes. Quando usado, a quantidade de estabilizante de UV na composição de polímero poderá ser de maior que 0 até cerca de 5% p/p, de 0,01 até cerca de 3% p/p. de cerca de 0,1 até cerca de 2% p/p, ou de cerca de 0,1 até cerca de 1% p/p do peso total da composição de polímero. Em algumas concretizações, as composições de polímeros não compreendem um estabilizante de UV. Alguns estabilizantes de UV foram descritos em Zweifel Hans, et al., *"Plastics and Additives Handbook"*, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 2, linhas 141-426 (2001), que é aqui incorporado por referência.

[128] Opcionalmente, as composições de polímeros divulgadas aqui poderão compreender uma carga que poderá ser usada para ajustar, dentre outros, o volume, peso, custos, e/ou desempenho técnico. Qualquer carga conhecida daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionada às composições de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de cargas adequadas incluem talco, carbonato de cálcio, giz, sulfato de cálcio, sílica, vidro, sílica pirogênica, mica, wollastonita, feldspato, silicato de alumínio, silicato de cálcio, alumina, alumina hidratada, tal como alumina trihidratada, microesferas de vidro, microesferas cerâmicas, microesferas termoplásticas, pó de mármore, pó de cimento, óxido de magnésio, hidróxido de

magnésio, óxido de antimônio, óxido de zinco, sulfato de bário, dióxido de titânio, titanatos e combinações destes. Em algumas concretizações, a carga é sulfato de bário, talco, carbonato de cálcio, sílica, vidro, fibra de vidro, alumina, dióxido de titânio, ou uma mistura destes. Em outras concretizações, a carga é talco, carbonato de cálcio, sulfato de bário, fibra de vidro, ou uma mistura destes. Quando usada, a quantidade de carga na composição de polímero poderá ser de cerca de mais que 0 até cerca de 80% p/p. de cerca de 0,1 até cerca de 60% p/p. de cerca de 0,5 até cerca de 40% p/p, de cerca de 1 p/p até cerca de 30% p/p, ou de cerca de 10 até cerca de a cerca de 40% p/p do peso total das composição de polímero. Em algumas concretizações, as composições de polímeros não compreendem uma carga. Algumas cargas foram divulgadas na patente U.S. nº 6.103.803 e em Zweifel Hans, et al., *"Plastics and Additives Handbook"*, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 17, linhas 901-948 (2001), que é aqui incorporado por referência.

[129] Opcionalmente, as composições de polímeros poderão compreender um lubrificante. Em geral, o lubrificante poderá ser usado, dentre outros, para modificar a reologia das composições de polímeros fundidas, para melhorar o acabamento superficial de artigos moldados, e/ou para facilitar a dispersão de cargas ou pigmentos. Qualquer lubrificante conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionado às composições de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de lubrificantes incluem álcoois graxos e seus ésteres de ácidos dicarboxílicos, ésteres de ácidos graxos de álcoois de cadeia curta, ácidos graxos,

amidas de ácidos graxos, sabões metálicos, ésteres de ácidos graxos oligoméricos, ésteres de ácidos graxos de álcoois de cadeia longa, ceras de lignita, ceras de polietileno, ceras de polipropileno, ceras de parafina naturais ou sintéticas, fluorpolímeros e combinações destes. Quando usado, a quantidade de lubrificante na composição de polímero poderá ser de mais que 0 até cerca de 5% p/p, de cerca de 0,1 a cerca de 4% p/p, de cerca de 0,1 a cerca de cerca de 3% p/p do peso total da composição de polímero. Em algumas concretizações, as composições de polímeros não compreendem um lubrificante. Alguns lubrificantes adequados foram divulgados em Zweifel Hans, et al., "*Plastics and Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 5, linhas 511-552 (2001), que é aqui incorporado por referência.

[130] Opcionalmente, as composições de polímeros divulgadas aqui poderão compreender um agente antiestático. Geralmente, o agente antiestático poderá aumentar a condutividade das composições de polímeros e evita o acúmulo de carga estática. Qualquer agente antiestático conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionado às composições de polímeros divulgadas aqui. Exemplos não limitativos de agentes antiestáticos incluem cargas condutivas (p.ex., negro-de-fumo, partículas metálicas, e outras partículas condutoras) ésteres de ácidos graxos (p.ex., monoestearato de glicerol), alquilaminas etoxiladas, dietanolamidas, álcoois etoxilados, sulfonatos de alquila, fosfatos de alquila, sais de amônio quaternário, alquilbetaínas, e combinações destes. Quando usado, a quantidade de agente antiestático na composição de polímero

poderá ser de cerca de maior que 0 até cerca de 5% p/p, de cerca de 0,01 até cerca de 3%, ou de cerca de 0,1 até cerca de 2% p/p do peso total da composição de polímero. Alguns agentes antiestáticos adequados foram divulgados em Zweifel Hans, et al., *"Plastics and Additives Handbook"*, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 10, linhas 627-646 (2001), que é aqui incorporado por referência.

[131] Em concretizações adicionais, as composições de polímeros divulgadas aqui opcionalmente contêm um agente reticulante que poderá ser usado para aumentar a densidade de reticulação das composições de polímeros. Conforme usado aqui, "agente reticulante" significa qualquer meio que reticule as composições de polímeros. Portanto, os agentes reticulantes poderão ser compostos químicos, mas não o são necessariamente. Exemplos não limitativos de agentes reticulantes conforme usados aqui também incluem radiação por feixe de elétrons, irradiação beta, irradiação gama, irradiação corona, compostos de alila e radiação UV com ou sem peróxidos orgânicos catalisadores de reticulação p.ex., peróxidos de alquila, peróxidos de alila, peroxiésteres, peroxicarbonatos, peróxidos de diacila, peroxicetais e peróxidos cíclicos) e silanos (p.ex., viniltrimetoxissilano, viniltriethoxissilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, viniltriacetoxissilano, vinilmetildimetoxissilano, e 3-metacrilooiloxipropiltrimetoxissilano). As patentes U.S. n^{os} 6.803.014 e 6.667.351 divulgam métodos de irradiação com feixe de elétrons que poderão ser usados em concretizações da invenção. Quando usado, a quantidade de um composto como agente reticulante poderá ser de cerca de maior que 0 até

cerca de 20% p/p, de cerca de 0,1 até cerca de 15% p/p, ou de cerca de 1 a cerca de 10% p/p do peso total da composição de polímero. Em algumas concretizações, as composições não compreendem um agente reticulante. Alguns agentes reticulantes adequados foram divulgados em Zweifel Hans, et al., "*Plastics and Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, Capítulo 14, linhas 725-812 (2001), que é aqui incorporado por referência.

[132] Em concretizações adicionais, as composições de polímeros divulgadas aqui opcionalmente compreendem um coagente ou agente de acoplamento. Tais coagentes ou agentes de acoplamento poderão ser empregados com os agentes reticulantes mencionados acima. Qualquer coagente ou agente de acoplamento adequado conhecido daquele medianamente entendido no assunto poderá ser adicionado às composições de polímeros descritas aqui. Exemplos não limitativos de agentes adequados incluem aqueles baseados em compostos de acrilato, compostos de alila, etc.

Preparação das Composições de polímeros

[133] Os ingredientes das composições de polímeros, i.é, o interpolímero de etileno/ α -olefina, o polipropileno, e os aditivos opcionais, poderão ser misturados ou mesclados usando métodos conhecidos daquele medianamente entendido no assunto, preferivelmente métodos que provejam uma distribuição substancialmente homogênea do polipropileno e/ou dos aditivos no interpolímero de etileno/ α -olefina. Exemplos não limitativos de métodos de mistura incluem mistura a seco, mistura sob fusão, mistura em solvente, extrusão, e assemelhados.

[134] Em algumas concretizações, dispositivos de

misturação física que provejam misturação dispersiva, mistura distributiva ou uma combinação de misturações dispersiva e distributiva poderão ser usados. Exemplos não limitativos de métodos em batelada incluem aqueles métodos usando equipamentos de misturação BRABENDER® (p.ex., BRABENDER PREP CENTER®, comercialmente disponível da W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, N.J.) ou equipamento de misturação interna e misturação com rolos BANBURY® (comercialmente disponível da Farrel Company, Ansonia, Conn.). Exemplos não limitativos de métodos contínuos incluem extrusão com rosca simples, extrusão com rosca dupla, extrusão com rosca única alternante, e extrusão de rosca simples e cilindro com pinos ("pin barrel"). Em algumas concretizações, os aditivos poderão ser adicionados à extrusora através de uma moega de alimentação ou tremonha de alimentação durante a extrusão do interpolímero de etileno/ α -olefina, a poliolefina ou a composição de polímero. A misturação ou mesclagem de polímeros por extrusão foi descrita em C. Rauwendaal, "Polymer Extrusion", Hanser Publishers, New York, NY, páginas 322-334, que é aqui incorporada por referência.

Aplicações das composições de polímeros

[135] As composições de polímeros divulgadas aqui poderão ser usadas para manufaturar placas ou folhas ou rolos plásticos que poderão ser usados para preparar diversos artigos termoformados para os mercados automotivos, da construção civil, médico, comidas e bebidas, elétrico, eletrodomésticos, máquinas de escritório, e de bens de consumo. Em algumas concretizações, as placas compreendendo as composições de polímeros são termoformadas em artigos de

interior tais como painéis ou peles decorativas provendo estética superficial, sem tinta a automóveis ou outros veículos de transporte. Em outras concretizações, as folhas compreendendo as composições de polímeros são termoformadas em artigos exteriores, tais como painéis de para-choques, estribos, capôs, painéis de teto, painéis de caminhões e trailers, tais como garras, e tampas extremas para automóveis e veículos utilitários. Em concretizações adicionais, as placas compreendendo as composições de polímeros são usadas para substituir aço, alumínio, compósitos reforçados com vidro, e plásticos em diversas aplicações para os mercados automotivos, da construção civil, médico, de alimentos e bebidas, elétrico, de eletrodomésticos, de máquinas de escritório, e de consumo.

[136] As composições de polímeros poderão ser transformadas em placas ou folhas ou rolos por processos de polímeros conhecidos, tais como extrusão (p.ex., extrusão de folhas e extrusão de perfis), moldagem por injeção, sobremoldagem por injeção, moldagem, e moldagem rotacional. Em geral, a extrusão é um processo pelo qual um polímero é propelido continuamente ao longo de uma rosca através de regiões de alta temperatura e pressão onde ele é fundido e compactado, e finalmente forçado através de uma matriz. A extrusora poderá ser uma extrusora de rosca simples, uma extrusora de roscas múltiplas, uma extrusora de disco, ou uma extrusora de êmbolo. Os polímeros de extrusão foram descritos por C. Rauwendaal, *"Polymer Extrusion"*, Hanser Publishers, New York, NY (1986); e M.J.Stevens, *"Extruder Principals and Operation"*, Ellsevier Applied Science Publishers, Nova York, NY (1985), ambos os quais sendo aqui integralmente

incorporados por referência.

[137] A moldagem é geralmente um processo pelo qual um polímero é fundido e conduzido para um molde, que é o inverso do formato desejado, para formar peças com o desejado formato e tamanho. A moldagem poderá ser assistida por pressão ou sem pressão. A moldagem de polímeros é descrita em Hans-Georg Elias *"An Introduction to Plastics"*, Wiley-VCH, Weinhei, Alemanha, págs 161-163 (2003), que é aqui incorporado por referência.

[138] A moldagem rotacional é um processo geralmente usado para produzir produtos plásticos ocos. Usando operações de pós-moldagem adicionais, componentes complexos podem ser produzidos tão eficazmente quanto por outras técnicas de moldagem e extrusão. A moldagem rotacional difere de outros métodos de processamento pelo fato de os estágios de aquecimento, fusão, conformação e resfriamento ocorrerem todos após o polímero ser colocado no molde, daí nenhuma pressão externa sendo aplicada durante a formação. A moldagem rotacional de polímeros foi descrita em Glenn Beall, *"Rotational Molding: Design, Materials & Processing"*, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (1998), que é aqui integralmente incorporado por referência.

[139] Em algumas concretizações, as composições de polímeros são extrudadas a placas, folhas ou rolos que poderão ser subsequentemente usados para preparar diversos artigos por termoformação ou outros processos plásticos conhecidos daqueles entendidos no assunto. As placas ou folhas ou rolos extrudados poderão ter uma construção de camada única ou de camadas múltiplas. Geralmente, as(os) placas, folhas ou rolos extrudadas(os) poderão ter uma

espessura de cerca de 0,354 mm a cerca de 2,54 cm (0,01 polegada a 1,0 polegada), de cerca de 1,27 mm a cerca de 1,91 cm (0,05 polegada a cerca de 0,75 polegada), ou de cerca de 2,54 cm a cerca de 1,27 cm (0,01 polegada a 0,5 polegada).

[140] As(Os) placas, folhas ou rolos extrudadas(os) em geral poderão ser usadas(os) para fazer diversos artigos termoformados pelo processo de termoformação. A termoformação é a prensagem ou a compressão de um material flexível, tal como placas termoplásticas, ao formato final. O material flexível poderá ser aquecido por infravermelho, gás natural, ou outros aquecedores ou estufas até sua temperatura de formação. Então, ele poderá ser estirado sobre ou para dentro de um molde de temperatura controlada, de superfície única. Os moldes poderão ser gravados com padrões variando de finos a grosseiros, para simular uma aparência artificial ou natural ou granular. O material flexível é retido contra a unidade superficial do molde até seu resfriamento. A peça formada é então aparada do material flexível. Existem diversas categorias de termoformação, incluindo vacuum-forming, formação sob pressão, formação de folhas duplas, formação de cortinas, sopro livre, e dobradura de folha simples. Diversos processos de termoformação são divulgados em livros tais como L. Throne, *"Understanding Thermoforming"*, Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, OH, 1999; e J.L. Throne *"Technology of Thermmoforming"*, Hanser Verlag, Munique, 1996, ambos sendo aqui incorporados por referência.

[141] Processos de formação diferentes de processos de termoformação convencionais também são adequados para a manufatura de artigos das composições de polímeros divulgadas aqui. Eles incluem variações, tais como pré-amolecer a folha

extrudada até temperaturas abaixo temperatura de fusão final, cortando regiões lisas (i.é, brancos) da folha, transferir os brancos por gravidade ou meios mecânicos para dentro de moldes casados pelo que os brancos são conformados ao artigo por calor e pressão. Equipamentos de prensagem de papelão convencionais e correspondentes ferramentas de formação são opcionalmente modificados para produzir artigos desta invenção.

[142] O processo de termoformação poderá ser executado a uma temperatura superior à temperatura de amolecimento das composições de polímeros divulgadas aqui. Em algumas concretizações, a temperatura de termoformação é de cerca de 80°C a cerca de 300°C, de cerca de 100°C a cerca de 280°C, de cerca de 140°C a cerca de 240°C. Em outras concretizações, a temperatura de termoformação é de cerca de 160°C a cerca de 220°C.

[143] Em algumas concretizações, as composições de polímeros divulgadas aqui poderão ser usadas para fazer películas ou artigos ocos tais como recipientes plásticos por meio de moldagem por sopro. O processo inclui posicionar um polímero amolecido no centro de um molde, inflar o polímero contra as paredes do molde com um pino de sopro, e solidificar o produto por resfriamento. Existem três tipos gerais de moldagem por sopro: moldagem por sopro com extrusão, moldagem por sopro com injeção, e moldagem por sopro com estiramento. A moldagem por sopro com injeção poderá ser usada para processar polímeros que não possam ser extrudados.

[144] A moldagem por sopro com estiramento poderá ser usada para polímeros difíceis de soprar cristalinos e

cristalizáveis, tais como o polipropileno. A moldagem por sopro de polímeros foi descrita por Norman C. Lee, *"Understanding Blow Molding"*, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (2000), sendo aqui incorporado na íntegra por referência.

[145] Os seguintes exemplos são apresentados para exemplificar concretizações da invenção. Todos os valores numéricos são aproximados. Quando faixas numéricas são dadas, deverá 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 entendidos como características necessárias à invenção.

EXEMPLOS

Métodos de Ensaio

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

[147] Método de GPC para Amostras 1-4 e A-C

[148] Um robô manuseador de líquido automatizado equipado com um conjunto de agulhas aquecidas a 160°C é usado para adicionar suficiente 1,2,4-triclorobenzeno estabilizado com 300 ppm de Ionol para cada amostra de polímero secada para dar uma concentração final de 30 mg/mL. Uma pequena haste agitadora de vidro é colocada em cada tubo e as amostras são aquecidas a 160°C durante 2 horas em um agitador orbital aquecido girando a 250 rpm. A solução de polímero concentrada é então diluída até 1 mg/mL usando o robô manuseador de líquido automatizado e o conjunto de agulhas aquecidas a 160°C.

[149] Um sistema de GPC Symyx Rapid é usado para

determinar os dados de peso molecular para cada amostra. Um conjunto de bomba Gilson 350 ajustado para uma taxa de fluxo de 2,0 mL/min é usado para bombear 1,2-diclorobenzeno purgado com hélio estabilizado com 300 ppm de Ionol como a fase móvel através de três colunas Plgel de 10 micrometros (μm) Mixed B 300 mm x 7,5 mm colocadas em série e aquecidas a 160°C. Um Detector Polymer Labs ELS 1000 é usado com o conjunto de Evaporador ajustado em 250°C, o Nebulizador ajustado em 165°C, e a taxa de fluxo de nitrogênio a 1,8 SLM a uma pressão de 400–600 kPa (60–80 psi) de N₂. As amostras de polímero são aquecidas a 160°C e cada amostra é injetada em um laço de 250 μL usando o robô de manuseio de líquido e uma agulha aquecida. Uma análise em série das amostras de polímero usa dois laços chaveados ("switched loops") e injeções sobrepostas ("overlapping injections") são usadas. Os dados de amostra são coletados e analisados. Os dados das amostras são coletados e analisados usando o software Symyx Epoch^{MR}. Os picos são manualmente integrados e as informações de peso molecular, reportadas não corrigidas contra uma curva de calibração padrão de poliéster.

Método CRYSTAF Padrão

[150] Distribuições de ramificações são determinadas por Análise de Fracionamento por Cristalização (CRYSTAF) usando uma unidade CRYSTAF 200 comercialmente disponível da PolymerChar, Valencia, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66 mg/mL) durante 1 h e estabilizadas a 95°C durante 45 minutos. As temperaturas de amostragem variam de 95 a 30°C a uma taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Um detector de infravermelho é usado para medir as concentrações da solução de polímero. A concentração solúvel

cumulativa é medida à medida que o polímero cristaliza enquanto a temperatura é reduzida. A derivada analítica do perfil cumulativo reflete a distribuição de ramificação de cadeia curta do polímero.

[151] A temperatura de pico CRYSTAF e a área são identificadas pelo módulo de análise de pico incluído no software CRYSTAF (Versão 2001.b, PolymerChar, Valencia, Espanha). A rotina de busca do pico de CRYSTAF identifica uma temperatura pico como um máximo na curva 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 são com a temperatura limite de 70°C e os parâmetros de extrapolação acima da temperatura limite de 0,1, e abaixo da temperatura limite de 0,3.

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

[152] Os resultados de Calorimetria de Varredura Diferencial são determinados usando um DSC TAI modelo Q1000 equipado com um acessório de resfriamento RCS e um auto-amostrador. Um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 mL/min é usado. A amostra é pressionada para dentro de uma película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e então resfriada ao ar até a temperatura ambiente (25°C). 3-10 mg de material são então cortados em discos com 6 mm de diâmetro, precisamente pesados, colocados em uma panela de alumínio leve (cerca de 50 mg), em seguida fechada e recravada. O comportamento térmico da amostra é investigado com o seguinte perfil de temperatura. A amostra é rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotérmica durante 3 minutos para remover qualquer histórico térmico prévio. 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. Em seguida, a amostra é aquecida até 15°C a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As curvas de resfriamento e segundo aquecimento são registradas.

[153] O pico de fusão de DSC é medido como o máximo em taxa de fluxo de calor (W/g) com relação à linha base linear traçada entre -30°C e o fim da fusão. O calor de fusão é medido como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o fim da fusão usando uma linha base linear.

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

[154] O sistema cromatográfico de permeação de gel consiste ou de um instrumento Polymer Laboratories Model PL-210 ou de um Polymer Laboratories Model PL-220. A coluna e os compartimentos do carrossel são operados a 140°C . São usadas três colunas Mixed-B de 10 micra da Polymer Laboratories. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras são preparadas a uma concentração de 0,1 grama de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). As amostras são preparadas agitando ligeiramente durante 2 horas a 160°C . O volume de injeção usado é de 100 microlitros e a taxa de fluxo é de 1,0 mL/minuto.

[155] A calibração do conjunto de colunas de GPC é realizada com 21 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, arrançados em 6 misturas de "coquetéis" com pelo menos uma década de separação entre pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno são preparados com 0,025 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais a ou maiores que 1.000.000, e com

0,05 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com agitação suave durante 30 minutos. As misturas com padrões estreitos são processados primeiro e de maneira a reduzir o componente de maior peso molecular para minimizar a degradação. Os pesos moleculares pico dos padrões de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno usando a seguinte equação (conforme descrita por Williams e Ward, J. Poly, Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968): $M_{\text{polietileno}} = 0,431(M_{\text{poliestireno}})$.

[156] Cálculos de peso molecular equivalente de polietileno são realizados usando o software Viscotek TriSec Versão 3.0.

Deformação Permanente por Compressão

[157] A deformação permanente por compressão é medida de acordo com ASTM D 395. A amostra é preparada empilhando discos circulares com 25,4 mm de diâmetro de 3,2 mm, 2,0 mm, e 0,25 mm de espessura até uma espessura total de 12,7 mm ser alcançada. Os discos são cortados de placas de 12,7 cm x 12,7 cm moldadas por compressão com uma prensa aquecida sob as seguintes condições: pressão zero durante 3 min a 190°C, seguido de 86 MPa durante 2 min a 190°C, seguido de resfriamento dentro da prensa com água fria corrente a 86 MPa.

Densidade

[158] Amostras para medições de densidade são preparadas de acordo com ASTM D 1928. As medições são feitas dentro de uma hora da prensagem da amostra usando ASTM D792, Método B.

Flexional/Módulo Secante/Módulo de Armazenamento

[159] Amostras são moldadas por compressão usando ASTM D

1928. As medições são feitas dentro de uma hora diferença prensagem usando ASTM D792, Método B.

Propriedades óticas

[160] Películas com 0,4 mm de espessura são moldados por compressão usando uma prensa aquecida (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de politetrafluoretileno, aquecidas a 190°C a 380 kPa (55 psi) durante 3 min, seguido de 1,3 MPa durante 3 min, e então 2,6 MPa durante 3 min. A película é então resfriada na prensa com água fria corrente a 1,3 MPa durante 1 min. As películas moldadas por compressão são usadas para medições óticas, comportamento trativo, recuperação, e relaxamento de tensões.

[161] A limpidez é medida usando um BYK Gardner Haze-gard conforme especificado em ASTM D 1746.

[162] O brilho a 45° é medido usando um BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45° conforme especificado em ASTM D-2457.

[163] A névoa interna é medida usando o BYK Gardner Haze-gard com base em ASTM D 1003 Procedimento A. O óleo mineral é aplicado à superfície da película para remover arranhões superficiais.

Propriedades Mecânicas - Trativo, Histerese, e Rasgadura

[164] O comportamento de tensão-deformação sob tensão uniaxial é medido usando corpos de ensaio de microtração de acordo com ASTM D 1708. As amostras são estiradas com um Instron até 500% min⁻¹ a 21°C. A resistência à tração e o alongamento na ruptura são reportados como uma média de 5 corpos de ensaio.

[165] A histerese a 100% e 300% é determinada a partir de um carregamento cíclico a deformações de 100% e 300% usando

corpos de ensaio de microtração de acordo com ASTM D 1708 com um instrumento Instron^{MR}. A amostra é carregada e descarregada a 267% min⁻¹ por 3 ciclos a 21°C. Os experimentos cíclicos a 300% e 80°C são conduzidos usando uma câmara ambiental. No experimento a 80°C, a amostra é deixada equilibrar durante 45 minutos à temperatura de ensaio antes do ensaio. No experimento cíclico a 300% de deformação a 21°C, a tensão retrativa a 150% de deformação do primeiro ciclo de descarregamento é anotada. O percentual de recuperação para todos os experimentos é calculado a partir do primeiro ciclo de descarregamento usando a deformação na qual a carga retornou à linha base. O percentual de recuperação é definido como:

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

onde ϵ_f é a deformação tomada de um carregamento cíclico e ϵ_s é a deformação quando a carga retorna à linha base durante o primeiro ciclo de descarregamento.

[166] O relaxamento de tensão é medido a 50 por cento de deformação e 37°C durante 12 horas usando um instrumento Instron^{MR} equipado com uma câmara ambiental. A geometria de calibre era de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Após equilibrar a 37°C durante 45 min na câmara ambiental, a amostra foi estirada a 50% 333% min⁻¹. A tensão foi registrada como uma função do tempo para 12 horas. O relaxamento de tensão percentual após 12 horas foi calculado usando a fórmula:

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

onde L_0 é a carga a 50% de deformação no tempo 0 e L_{12} é a carga a 50% de tensão após 12 horas.

[167] Experimentos de rasgadura entalhada trativa são realizados em amostras tendo uma densidade de $0,88 \text{ g/cm}^3$ ou menos usando um instrumento Instron^{MR}. A geometria consiste de uma seção de calibre de 76 mm x 13 mm x 0,4 mm com um entalhe de 2 mm cortado na amostra na metade do comprimento do corpo de ensaio. A amostra é estirada a 508 mm min^{-1} a 21°C até se romper. A energia de rasgamento é calculada como a área sob a curva de tensão-alongamento até a deformação na carga máxima. É reportada uma média de pelo menos 3 corpos de ensaio.

TMA

[168] A Análise Mecânica Térmica (Temperatura de Penetração) é conduzida em discos moldados por compressão com 30 mm de diâmetro x 3,3 mm de espessura, formados a 180°C e pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados bruscamente ao ar. O instrumento usado é um TMA 7, marca comercialmente disponível da Perkin-Elmer. No ensaio, uma sonda com uma ponta 1,5 mm de raio (PN N519-0416) é aplicada ao disco de amostra com uma força de 1 N. A temperatura é aumentada a 5°C/min desde 25°C . A distância de penetração da sonda é medida como uma função da temperatura. O experimento termina quando a sonda penetrou 1 mm na amostra.

DMA

[169] A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) é medida em discos moldados por compressão formados em uma prensa aquecida a 180°C a uma pressão de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados na prensa a 90°C/min . Os ensaios são conduzidos usando um reômetro de deformação controlada ARES (TA Instruments) equipado com adaptadores em balanço duplos

para ensaios de torção.

[170] Uma placa de 1,5 mm é prensada e cortada como uma barra com dimensões de 32x12 mm. A amostra é fixada em ambas as pontas por garras separadas por 10 mm (separação de garras (ΔL) e submetida a sucessivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). A cada temperatura o módulo de torção G' é medido a uma frequência angular de 10 rad/s, a amplitude de deformação sendo mantida entre 0,1 por cento e 4 por cento para assegurar que o torque seja suficiente e que a medição permaneça no regime linear.

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

Índice de Fusão

[172] O índice de fusão, ou I_2 , é medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/2,16 kg para polímeros baseados em polietileno. O índice de fusão, ou I_{10} para polietileno é também às vezes medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/10 kg. A taxa de fluxo de fundido para o polipropileno é tipicamente medida de acordo com ASTM 1238, Condição 230°C/2,16 kg.

ATREF

[173] A análise por fracionamento por eluição em temperatura crescente analítico (ATREF) é conduzida usando o método descrito na patente U.S. nº 4.798.081 e Wilde; L, Ryle, T.R.; Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.: *Determination of*

Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym Sci., 20 , 441-455 (1982), que são aqui integralmente incorporados por referência. A composição a ser analisada é dissolvida em triclorobenzeno e deixada cristalizar em uma coluna contendo um suporte inerte (granalha de aço inoxidável) lentamente reduzindo a temperatura até 20°C a uma taxa de resfriamento de 0,1°C/min. A coluna é equipada com um detector de infravermelho. Uma curva de cromatograma de ATREF é então gerada eluindo a amostra de polímero cristalizada da coluna lentamente aumentando a temperatura do solvente (triclorobenzeno) eluindo de 20 a 120°C a uma taxa de 1,5°C/min.

Análise de NMR de C¹³

[174] As amostras são preparadas adicionando aproximadamente 3 g de uma mistura a 50/50 de tetracloreetano-d²/ortodiclorobenzeno a 0,4 g de amostra em um tubo de NMR de 10 mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo o tubo e seu conteúdo até 150°C. Os dados são coletados usando um espectrômetro JEOL ECLIPSE^{MR} 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity PLUS^{MR} de 400MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância de C¹³ de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos usando 4000 transientes por arquivo de dados com um retardo de repetição de pulso de 6 segundos. Para alcançar um sinal-para-ruído mínimo para análise quantitativa, arquivos de dados múltiplos são adicionados em conjunto. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de 32K pontos de dados. As amostras são analisadas a 130°C em uma sonda de banda larga de 10 mm. A incorporação de comonômero é determinada usando o método de tríade de Randall (Randall, J.C, JMS-Ver. Macrom.

Chem. Phys., C29, 201-317 (1989), que é aqui integralmente incorporado por referência.

Fracionamento de Polímero por TREF

[175] O fracionamento por TREF em grande escala é realizado dissolvendo 15-209 g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) agitando durante 4 horas a 160°C. A solução de polímero é forçada por nitrogênio a 100 kPa (15 psig) para uma coluna de aço de 7,6 cm x 12 cm (3 polegadas por 4 pés) carregado com uma mistura a 60:40 (v:v) de contas de vidro de qualidade técnica, esféricas com 600 - 425 μm (malha 30 - 40) (comercialmente disponíveis da Potters Industries, HC Box 20, Brownwood, TX, 76801) e granalha de corte de arame de aço inoxidável com diâmetro de 0,7 mm (0,028") (comercialmente disponíveis da Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY 14120). A coluna é imersa em uma camisa de óleo termicamente controlada, inicialmente ajustada em 160°C. A coluna é primeiramente resfriada balisticamente até 125°C, então lentamente resfriada até 20°C a 0,04°C por minuto e mantida durante uma hora. TCB fresco é introduzido a cerca de 65 mL/min enquanto a temperatura é aumentada a 0,167°C por minuto.

[176] Porções de aproximadamente 2000 mL de eluente da coluna de TREF preparativa são coletadas em um coletor de frações aquecido, de 16 estações. O polímero é concentrado em cada fração usando um evaporador rotativo até cerca de 50 a 100 mL da solução de polímero permanecer. As soluções concentradas são deixadas em repouso da noite para o dia antes de adicionar excesso de metanol, filtrar, e enxaguar (aprox. 300-500 mL de metanol incluindo o enxague final). A etapa de filtração é realizada em uma estação de filtração

assistida por vácuo de 3 posições usando papel de filtro de 5,0 μm revestido com politetrafluoretileno (comercialmente disponível da Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750). As frações filtradas são secadas da noite para o dia em uma estufa a vácuo a 60°C e pesadas em uma balança analítica antes de ensaios adicionais.

Resistência de Fundido (MS)

[177] A resistência de fundido (MS) é medida usando um reômetro capilar adaptado com uma matriz com 2,1 mm de diâmetro, matriz de 20:1 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 2,54 cm/minuto (1 polegada/minuto). A temperatura de ensaio padrão é de 190°C. A amostra é extraída uniaxialmente para um conjunto de nipes aceleradores localizados 100 mm abaixo da matriz com uma aceleração de 2,4 mm/seg². A força trativa requerida é registrada como uma função da velocidade de tomada dos rolos de nipe. A força trativa máxima obtida durante o ensaio é definida como a resistência de fundido. No caso do fundido de polímero exibir ressonância de tomada, a resistência trativa antes do surgimento da ressonância de tomada foi adotada como resistência de fundido. A resistência de fundido é registrada em centiNewtons ("cN").

Catalisadores

[178] O termo "da noite para o dia", caso usado, 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 comercialmente disponíveis sob a designação comercial Isopar

E[®], da ExxonMobil Chemical Company. Caso o nome de algum composto aqui não coincida com a sua representação estrutural, a representação estrutural prevalecerá. A síntese de todos os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos de verificação foram realizados em uma atmosfera de nitrogênio seco usando técnicas de caixa seca. Todos os solventes usados eram de grau HPLC e foram secados antes do seu uso.

[179] MMAO refere-se a metilalumoxano modificado, um metilalumoxano modificado com triisobutilalumínio comercialmente disponível da Akzo-Nobel Corporation.

[180] A preparação do catalisador (B1) foi conduzida conforme segue.

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

[181] 3,5-Di-t-butilsalicilaldeído (3,00 g) é adicionado a 10 mL de isopropilamina. A solução rapidamente se torna amarelo vivo. Após agitar lentamente à temperatura ambiente, durante 3 horas, voláteis são removidos sob vácuo para [produzir um sólido cristalino, amarelo vivo (97 por cento de rendimento)].

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

[182] Uma solução de (1-metiletil) (2-hidróxi-3,5-di (t-butil)fenil)imina (605 g, 2,2 mmoles) 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 lentamente durante 30 min. Solvente é removido sob pressão reduzida para produzir o produto desejado na forma de um sólido marrom avermelhado.

[183] A preparação do catalisador (B2) é conduzida conforme segue.

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

[184] 2-Metilciclohexilamina (8,44 mL, 64,0 mmoles) é dissolvida em metanol (90 mL), e di-t-butilsalicilaldeído (10,00 g, 42,67 mmoles) é adicionado. A mistura reagente é agitada lentamente 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 pressão reduzida. O rendimento é de 11,17 g de um sólido amarelo. A NMR de H^1 é consistente com o produto desejado como uma mistura de isômeros.

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

[185] Uma solução de (1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63 g, 23,2 mmoles) em 200 mL de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de $Zn(CH_2Ph)_4$ (5,28 g, 11,6 mmoles) em 600 mL de tolueno. A solução amarelo escura resultante é agitada lentamente durante 1 hora a 25°C. A solução é adicionalmente diluída com 680 mL de tolueno para dar uma solução tendo uma concentração de 0,00783 M.

[186] Cocatalisador 1 Uma mistura de sais metildi(alquil C_{14-18})amônio de borato de tetraquis(pentafluorfenila) (daqui por diante borato de armeenio), preparada pela reação de uma triálquilamina (Armeen^{MR} M2HT, comercialmente disponível da Akzo-Nobel, Inc.), HCl e $Li[B(C_6F_5)_4]$, substancialmente conforme divulgado na patente U.S. nº 5.919.9883, ex. 2.

[187] Cocatalisador 2 Sal de alquil (C_{14-18})dimetilamônio de bis(tris(pentafluorfenil)-alumano)-2-undecilimidazolida misto, preparado de acordo com a patente U.S. nº 6.395.671, ex. 16.

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

Exemplos 1-4, Comparativo A-C

Condições Gerais de Polimerização Paralela de Alta Velocidade

[189] As polimerizações são conduzidas usando um reator de polimerização paralelo (PPR), de alta velocidade de produção, comercialmente disponível da Symyx Technologies, Inc., e operado substancialmente de acordo com as patentes U.S. nºs 6.248.540, 6.030.917, 6,362.309, 6.306.658 e 6.316.663. Copolimerizações de etileno são conduzidas a 130°C e 1,4 MPa (130°C) com etileno sob demanda usado 1,2

equivalente de cocatalisador 1 com base no catalisador total usado (1,1 equivalentes quando MMAO está presente). Uma série de polimerizações são conduzidas em um reator de pressão paralelo (PPR) constituído de 48 células de reator individuais em um arranjo de 6 x 8 que são providos com um tubo de vidro pré-pesado. O volume de trabalho em cada célula de reator é de 6000 μ L. Cada célula tem temperatura e pressão controladas com agitação provida por pás agitadoras individuais. O gás de monômero e o gás de resfriamento rápido são canalizados diretamente para a unidade de PPR e controlados por válvulas automáticas. Reagentes líquidos são roboticamente adicionados a cada célula de reator através de seringas e o solvente de reservatório são alcanos mistos. A ordem de adição é alcanos mistos (4 mL), etileno, comonômero de 1-octeno (1 mL), cocatalisador 1, ou mistura de cocatalisador 1/MMAO, agente de translado, e catalisador ou mistura de catalisadores. Quando uma mistura de cocatalisador 1 e MMAO ou uma mistura de dois catalisadores é usada, os reagentes são pré-misturados em um pequeno frasco imediatamente antes da adição ao reator. Não obstante um reagente ser omitido em um experimento, a ordem de adição acima é mantida. As polimerizações são conduzidas durante aproximadamente 1-2 minutos, até consumos de etileno predeterminados serem atingidos. Após resfriamento rápido com CO, os reatores são resfriados e os tubos de vidro descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade secadora centrífuga/vácuo, e secados durante 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e o peso da tara dá o rendimento líquido em polímero. Os resultados estão contidos na tabela 1. Na tabela 1 e outros locais no pedido,

compostos comparativos são indicados por um asterisco (*).

[190] Os exemplos 1-4 demonstram a síntese de copolímeros em bloco lineares pela presente invenção conforme evidenciados pela formação de um copolímero essencialmente monomodal com MWD muito estreitado DEZ está presente e um produto com distribuição de peso molecular ampla, bimodal (uma mistura de polímeros separadamente produzidos) na ausência de DEZ. Devido ao fato de que o catalisador (A1) ser conhecido por incorporar mais octeno que o catalisador (B1), os diferentes blocos ou segmentos 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)	Ag. Transl. (μmol)	Rendimento (g)	M _n	M _w /M _n	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 cadeias C₆ ou superior por 1000 carbonos

² Distribuição bimodal de peso molecular

[191] Poderá ser visto que os polímeros produzidos de acordo com a invenção têm uma polidispersidade (M_w/M_n) relativamente estreita e um teor de copolímero em bloco maior (trímero, tetrâmero, ou superior) que polímeros preparados na ausência do agente de translado.

[192] Dados caracterizantes adicionais para os polímeros da tabela 1 são determinados com referência às figuras. Mais especificamente, os resultados de DSC e ATREF mostram o seguinte:

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

[194] A curva de DSC para o polímero do exemplo 2 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 109,7 com um calor de fusão de 214,0°C J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 46,2°C com uma área de pico de 57,0 por cento. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 63,65°C.

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

[196] A curva de DSC para o exemplo comparativo A* mostra um ponto de fusão (T_m) de 90,0°C com um calor de fusão de 86,7 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 48,5°C com uma área de pico de 29,4 por cento. Ambos estes valores são consistentes com uma resina que seja

baixa de densidade. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 41,8°C.

[197] A curva de DSC para o comparativo B mostra um ponto de fusão (T_m) de 129,8°C com um calor de fusão de 237,0 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 82,4°C com uma área pico de 83,7 por cento. Ambos estes valores são consistentes com uma resina que seja alta em densidade. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 47,4°C.

[198] A curva de DSC para o comparativo C mostra um ponto de fusão (T_m) de 125,3°C com um calor de fusão de 143,0 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 81,8°C com uma área pico de 34,7 por cento e um pico cristalino mais baixo em 52,4°C. A separação entre estes dois picos é consistente com a presença de um polímero com alta cristalinidade e um com baixa cristalinidade. A diferença entre a T_m por DSC e a $T_{CRYSTAF}$ é de 43,5°C.

Exemplos 5-19, Comparativos D*-F*, Polimerização em Solução Contínua, Catalisador A1/B2 + DEZ

[199] Polimerizações em solução contínuas são realizadas em um reator de autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos (Isopar^{MR} E comercialmente disponível da ExxonMobil Chemical Company), etileno a 1,22 kg/hora (2,70 lbs/hora), 1-octeno, e hidrogênio (quando usado) são supridos a um reator de 3,8 L equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida por um controlador de fluxo de massa. Uma bomba de diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão do reator. Na descarga da bomba, uma

corrente lateral é tomada para prover fluxos de limpeza para as linhas de catalisador e cocatalisador 1 e o agitador de reator. Estes fluxos são medidos por fluxômetros de massa Micro-Motion e controlados por válvulas de controle ou por ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente remanescente é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (quando usado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para fornecer hidrogênio ao reator conforme necessidade. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada com o uso de um trocador de calor antes da entrada do reator. Esta corrente entra pelo fundo do reator. As soluções componentes do catalisador são medidas usando bombas e fluxômetros e são combinadas com o solvente de lavagem de catalisador e introduzidas no fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 3,45 MPa (500 psig) com agitação vigorosa. Produto é removido das linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são seguidas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida pela adição de uma pequena quantidade de água para dentro da linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando a mistura através de um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida passando através de um trocador de calor antes da desvolatilização. O produto de polímero é recuperado por extrusão usando uma extrusora desvolatilizadora e um pelletizador resfriado a água. Detalhes de processo e resultados estão contidos na tabela 2. Propriedades de polímero selecionadas são providas na tabela 3.

Tabela 2 Detalhes de Processo para a Preparação de Polímeros Exemplificativos

Ex.	C ₈ H ₁₆ (kg/h)	Solv. (kg/h)	H ₂ (cm ³ /min)	T (°C)	Ct. A1 (ppm)	Fluxo Ct. A1 (kg/h)	Ct. B2 (ppm)	Fluxo Ct. B2 (kg/h)	Conc. DEZ (%)	Fluxo DEZ (kg/h)	Conc. Coct. (%)	Fluxo Coct. (kg/h)	[C ₂ H ₄] / [DEZ] ⁴	Taxa Poli ⁵ (kg/h)	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	71,4	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	90,31	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	90,22
19	0,32	"	"	122	71,1	0,06	"	"	"	0,09	1743	0,08	367	1,16	90,74	8,4	106,0

● Comparativo, não é exemplo da inv

¹ cm³/min padrões

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

³bis-(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 percentual de conversão de etileno no reator
⁷ eficiência, kg de polímero/g M onde g M = g Hf + g Zr

Tabela 3 Propriedades de Polímeros Exemplificativos

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 - T _{CRYSTAF} (°C)	Área Pico CRYSTAF (%)
D*	0,8627	1,5	10,0	6,5	110.000	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	109.600	53.300	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	129.600	28.700	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	4,2	114	80	30	83	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	43	73	57
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 é exemplo da invenção.

[200] Os polímeros resultantes são testados por DSC e ATREF conforme nos exemplos anteriores. Os resultados são conforme segue.

[201] A curva de DSC para o polímero do exemplo 5 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 119,6°C com um calor de fusão de 60,0 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 47,6°C com uma área de pico de 59,5 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 72,0°C.

[202] A curva de DSC para o polímero do exemplo 6 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 115,2°C com um calor de fusão de 60,4 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 44,2°C com uma área de pico de 62,7 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 71,0°C.

[203] A curva de DSC para o polímero do exemplo 7 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 121,3°C com um calor de fusão de 69,1 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 49,2°C com uma área de pico de 29,4 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 72,1°C.

[204] A curva de DSC para o polímero do exemplo 8 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 123,5°C com um calor de fusão de 67,9 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 80,1°C com uma área de pico de 12,7 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 43,4°C.

[205] A curva de DSC para o polímero do exemplo 9 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 124,6°C com um calor de fusão de 73,5 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 80,8°C com uma área de pico de 16,0 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 43,8°C.

[206] A curva de DSC para o polímero do exemplo 10 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 115,6°C com um calor de

fusão de 60,7 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 40,9°C com uma área de pico de 52,4 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 74,7°C.

[207] A curva de DSC para o polímero do exemplo 11 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 113,6°C com um calor de fusão de 70,4 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 39,6°C com uma área de pico de 25,2 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 74,1°C.

[208] A curva de DSC para o polímero do exemplo 12 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 113,2°C com um calor de fusão de 48,9 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico igual a ou acima de 30°C. (A $T_{CRYSTAF}$ para fins de cálculos adicionais é daí ajustada em 30°C). O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 83,2°C.

[209] A curva de DSC para o polímero do exemplo 13 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 114,4°C com um calor de fusão de 49,4 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 33,8°C com uma área de pico de 7,7 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 84,4°C.

[210] A curva de DSC para o polímero do exemplo 14 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 120,8°C com um calor de fusão de 127,9 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 72,9°C com uma área de pico de 92,2 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 47,9°C.

[211] A curva de DSC para o polímero do exemplo 15 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 114,3°C com um calor de fusão de 36,2 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 32,3°C com uma área de pico de 9,8 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 82,0°C.

[212] A curva de DSC para o polímero do exemplo 16 mostra

um pico com um ponto de fusão (T_m) de 116,6°C com um calor de fusão de 44,9 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 48,0°C com uma área de pico de 65,0 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 68,6°C.

[213] A curva de DSC para o polímero do exemplo 17 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 116,0°C com um calor de fusão de 47,0 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 43,1°C com uma área de pico de 56,8 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 72,9°C.

[214] A curva de DSC para o polímero do exemplo 18 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 120,5°C com um calor de fusão de 141,8 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 70,0°C com uma área de pico de 94,0 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 50,5°C.

[215] A curva de DSC para o polímero do exemplo 19 mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 124,8°C com um calor de fusão de 174,8 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 79,9°C com uma área de pico de 87,9 por cento. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 45,0°C.

[216] A curva de DSC para o polímero do comparativo D mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 37,3°C com um calor de fusão de 31,6 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF não mostra nenhum pico igual a ou acima de 30°C. Ambos estes valores são consistentes com uma resina que é baixa em densidade. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 7,3°C.

[217] A curva de DSC para o polímero do comparativo E mostra um pico com um ponto de fusão (T_m) de 124,0°C com um calor de fusão de 179,3 J/g. A correspondente curva de CRYSTAF mostra o pico mais alto em 79,3°C com uma área de pico de 94,6 por cento. Ambos estes valores são consistentes

com uma resina que é alta em densidade. O delta entre a T_m por DSC e $T_{CRYSTAF}$ é de 44,6°C.

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

Ensaaios de Propriedades Físicas

[219] Amostras dos polímeros são avaliadas para propriedades físicas tais como propriedades de resistência em altas temperaturas, conforme evidenciado por ensaios de temperatura por TMA, resistência de blocagem de pelotas, recuperação de altas temperaturas, deformação permanente por altas temperaturas, e razão de módulo de armazenamento, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$. Diversos polímeros comercialmente disponíveis estão incluídos nos ensaios: o exemplo comparativo G* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY®, comercialmente disponível da The Dow Chemical Company), o exemplo comparativo H* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear, elastomérico (AFFINITY® EG8100, comercialmente disponível da The Dow Chemical Company), o exemplo comparativo I* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY® PL1840, comercialmente disponível da The Dow Chemical Company), o exemplo comparativo J* é um copolímero em tribloco de estireno/butadieno/estireno hidrogenado (KRATON^{MR} G1652, comercialmente disponível da KRATON

Polymers), o exemplo comparativo K* é um vulcanizado termoplástico (TPV, uma mistura de poliolefinas contendo disperso na mesma um elastômero reticulado). Os resultados são mostrados na tabela 4.

Tabela 4 Propriedades Mecânicas em Alta Temperatura

Ex.	Penetração TMA-1 mm (°C)	Res. Bloc. Pelotas kPa (lb/pé ²)	G' (25°C/ G' (100°C)	Recup. Def. 300% (80°C) (por cento)	Def. Perman. (70°C) (por cento)
D*	51	–	9	Falhou	–
E*	130	–	18	–	–
F*	70	6,8 (141)	9	Falhou	100
5	104	0 (0)	6	81	49
6	110	–	5	–	52
7	113	–	4	84	43
8	111	–	4	Falhou	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	22,2 (463)	89	Falhou	100
H*	70	10,2 (213)	29	Falhou	100
I*	111	–	11	–	–
J*	107	–	5	Falhou	100
K*	152	–	3	–	40

[220] Na tabela 4, o exemplo comparativo F* (que é uma mistura física dos dois polímeros resultantes de polimerizações simultâneas usando catalisadores A1 e B1) tem uma temperatura de penetração 1 mm de cerca de 70°C, enquanto que os exemplos 5 a 9 têm uma temperatura de penetração 1 mm de 100°C ou maior. Ademais, os exemplos 10 a 19 todos têm uma temperatura de penetração 1 mm de cerca de 85°C, com a

maioria tendo uma temperatura de penetração 1 mm maior que 90°C ou até maior que 100°C. Isto mostra que os novos polímeros têm uma estabilidade dimensional melhor em temperaturas mais altas comparativamente com uma mistura física. O comparativo J* (um SEBS comercial) tem uma boa temperatura TMA 1 mm de cerca de 107°C, mais tem uma deformação permanente (temperatura alta 70°C) muito pobre de cerca de 100 por cento e também falhou na recuperação (a amostra quebrou) durante uma alta temperatura (80°C), recuperação de deformação a 300%. Portanto, os polímeros exemplificados têm uma combinação única de propriedades não disponíveis mesmo em alguns elastômeros termoplásticos de alto desempenho, comercialmente disponíveis.

[221] Semelhantemente, a tabela 4 mostra uma baixa (boa) razão de módulo de armazenamento, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$, para os polímeros inventivos de 6 ou menos, enquanto que uma mistura física (comparativo F*) tem um módulo de armazenamento de 9 e um copolímero de etileno-octeno aleatório (comparativo G*) de densidade semelhante tem uma razão de módulo de armazenamento uma ordem de grandeza maior (89). É desejável que a razão de módulo de armazenamento de um polímero seja tão próxima quanto possível de 1. Tais polímeros não serão relativamente afetados pela temperatura, e artigos manufaturados feitos de tais polímeros poderão ser utilmente empregados ao longo de uma faixa de temperatura mais ampla. Esta característica de baixa razão de módulo de armazenamento e independência de temperatura é particularmente útil em aplicações de elastômeros tais como formulações adesivas sensíveis à pressão.

[222] Os dados na tabela 4 também demonstram que os

polímeros da invenção possuem resistência de blocagem de pelotas melhorada. Em particular, o exemplo 5 tem uma resistência de blocagem de pelotas de 0 MPa, significando que ele é livremente fluente sob as condições testadas, comparativamente com os comparativos F e G que apresentam considerável blocagem. A resistência de blocagem é importante uma vez que o transporte a granel de polímeros tendo altas resistências de blocagem poderá resultar no produto aglutinar ou grudar no armazenamento ou transporte, resultando em propriedades de manuseio pobres.

[223] A deformação permanente por compressão em altas temperaturas (70°C) para os polímeros inventivos é geralmente boa, significando geralmente menos que cerca de 80 por cento, preferivelmente menos que cerca de 70 por cento e especialmente menos que cerca de 60 por cento. Em contraste, os comparativos F*, G*, H* e J*, todos apresentam uma deformação permanente por compressão a 70°C de 100 por cento (o valor máximo possível, indicando nenhuma recuperação). Uma boa deformação permanente por compressão em altas temperaturas é especialmente necessária para aplicações tais como gaxetas, perfis de janelas, o-rings, e assemelhados.

Tabela 5 Propriedades Mecânicas à Temperatura Ambiente

Ex .	Módul o Flex. (MPa)	Módulo Trativ o (MPa)	Resist . Trativ a (MPa)	Along. Ruptur a (%)	Resist . Trativ a (MPa)	Along. Ruptur a (%)	Abrasã o Perda Vol. (mm ³)	Trat. Entalh . Resit. Rasg. (MPa)	Recup. Deform a 100% 21°C (%)	Recup. Deform a 300% 21°C (%)	Tensão Retrat.a 150% Def. (kPa)	Deform . Perman . 21°C (%)	Relax. Tensão a 50% Deform .
D*	12	5	-	-	10	1074	-	-	91	83	760	-	-
E*	895	589	-	-	31	1029	-	-	-	-	-	-	-
F*	57	46	-	-	12	824	93	339	78	65	400	42	-
5	30	24	14	951	16	1116	48	-	87	74	790	14	33
6	33	29	-	-	14	938	-	-	-	75	861	13	-
7	44	37	15	846	14	854	39	-	82	73	810	20	-
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	-
9	43	38	-	-	12	823	-	-	-	-	-	25	-
10	23	23	-	-	14	902	-	-	86	75	860	12	-
11	30	26	-	-	16	1090	-	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	-	1247	91	75	700	17	-
13	16	14	-	-	13	814	-	691	91	-	-	21	-
14	212	160	-	-	29	857	-	-	-	-	-	-	-
15	18	14	12	1127	10	1573	-	2074	89	83	770	14	-
16	23	20	-	-	12	968	-	-	88	83	1040	13	-
17	20	18	-	-	13	1252	-	1274	13	83	920	4	-
18	323	239	-	-	30	808	-	-	-	-	-	-	-
19	706	483	-	-	36	871	-	-	-	-	-	-	-
G*	15	15	-	-	17	1000	-	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	-	-	15	829	-	569	87	60	380	23	-
I*	210	147	-	-	29	697	-	-	-	-	-	-	-
J*	-	-	-	-	32	609	-	-	93	96	1900	25	-
K*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-

[224] ¹ Testado a 51 cm/minuto ² Medido a 38°C durante 12 horas.

[225] A tabela 5 mostra resultados de propriedades mecânicas para os novos polímeros bem como para diversos polímeros comparativos em temperaturas ambiente. Poderá ser visto que os polímeros inventivos têm boa resistência à abrasão quando testados de acordo com ISO 4649, geralmente mostrando uma perda de volume de menos que cerca de 90 mm³, preferivelmente menos que 80 mm³, e especialmente menos que cerca de 50 mm³. Neste ensaio, números mais altos indicam perda mais alta de volume e, conseqüentemente, menor resistência à abrasão.

[226] A resistência à rasgadura conforme medida por resistência de rasgadura entalhada trativa dos polímeros inventivos é geralmente de 1000 mJ ou maior, conforme mostrado na tabela 5. A resistência à rasgadura dos polímeros inventivos poderá ser tão alta quanto 3000 mJ, ou mesmo tão alta quanto 5000 mJ. Polímeros comparativos geralmente têm resistências à rasgadura não maiores que 750 mJ.

[227] A tabela 5 também mostra que os polímeros da invenção têm melhor tensão retrativa a uma deformação de 150 por cento (demonstrada pelos valores de tensão retrativa mais altos) que algumas das amostras comparativas. Os exemplos comparativos F*, G* e H* têm valores de tensão retrativa a 150 por cento de deformação de 400 kPa ou menos, enquanto que os polímeros inventivos têm valores de tensão retrativa a 150 por cento de deformação de 500 kPa (ex. 11) até tão alta quanto 1100 kPa (ex. 17). Polímeros tendo valores de tensão retrativa mais que 150 por cento seriam bastante úteis para aplicações elásticas, tais como fibras e panos elásticos, especialmente panos não tecidos. Outras aplicações incluem fraldas, itens de higiene, e aplicações em cintas para

vestimentas médicas, tais como tiras e fitas elásticas.

[228] A tabela 5 também mostra que o relaxamento de tensão (a 50 por cento de deformação) também é melhorado (menor) para os polímeros inventivos em comparação, por exemplo, com o comparativo G*. Um menor relaxamento de tensão significa que o polímero retém sua força melhor em aplicações tais como fraldas e outras vestes onde a retenção de propriedades ao longo de períodos de tempo extensos com temperaturas corpóreas seja desejada. Ensaio Ótico

Tabela 6 Propriedades Óticas dos Polímeros

Ex.	Névoa Interna (%)	Limpidez (%)	Brilho (%)
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

[229] As propriedades óticas reportadas na tabela 6 são baseadas em películas moldadas por compressão substancialmente faltas de orientação. As propriedades óticas dos polímeros poderão ser variadas ao longo de amplas faixas, devido à variação em tamanho de cristalitos, resultante da variação na quantidade de agente de translado de cadeia

empregada na polimerização.

Extrações de Copolímeros em Multibloco

[230] Estudos de extração dos polímeros dos exemplos 5, 7 e comparativo E* são conduzidos. Nos experimentos, a amostra de polímero é pesada em um cone extrator de vidro fritado e colocado em um extrator tipo Kumagawa. O extrator com a amostra é purgado com nitrogênio, e um frasco redondo de 500 mL é carregado com 350 mL de éter dietílico. O frasco é então ajustado no extrator. O éter é aquecido enquanto sendo agitado. O tempo é anotado quando o éter começa a condensar dentro do cone, e a extração é deixada prosseguir sob nitrogênio durante 24 horas. Neste tempo, o aquecimento é interrompido e a solução é deixada resfriar. Qualquer éter permanecendo no extrator é retornado ao frasco. O éter no frasco é evaporado sob vácuo à temperatura ambiente, e os sólidos resultantes são purgados à secura com nitrogênio. Qualquer resíduo é transferido para uma garrafa pesada usando sucessivas lavagens com hexano. As lavagens com hexano combinadas 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 à secura com nitrogênio.

[231] Um segundo frasco de fundo redondo carregado com 350 mL de hexano é então conectado ao extrator. O hexano é aquecido ao refluxo com agitação e mantido no refluxo durante 24 horas após notar-se o hexano começando a condensar no cone. O aquecimento é então interrompido e o frasco é deixado resfriar. Qualquer hexano restando no extrator é transferido de volta ao frasco. O hexano é removido por evaporação sob vácuo à temperatura ambiente, e qualquer resíduo remanescendo

no frasco é transferido para uma garrafa pesada usando sucessivas lavagens com hexano. O hexano no frasco é evaporado com purga de nitrogênio, e o resíduo é secado a vácuo da noite para o dia a 40°C.

[232] A amostra de polímero remanescente no cone após as extrações é transferida do cone para uma garrafa pesada e secada a vácuo da noite para o dia a 40°C. Os resultados são mostrados na tabela 7.

Tabela 7

Amostra	Peso (g)	Solúveis em Éter (g)	Solúveis em Éter (%)	C ₈ Moles por cento ¹	Solúveis em Hexano (g)	Solúveis em Éter (%)	C ₈ Moles por cento ¹	Resíduo C ₈ por cento
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 NMR de C¹³

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

[233] 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, Inc.), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (quando usado) são combinados e alimentados a um reator de 27 galões. As alimentações ao reator são medidas por controladores de fluxo de massa. A temperatura da corrente de alimentação é controlada com o uso de um trocador de calor refrigerado com glicol antes de entrar no reator. As soluções de componentes do catalisador são medidas usando bombas e medidores de fluxo de massa. O reator é operado cheio de líquido a uma pressão de aproximadamente 550 psig. Na saída do reator, água e aditivo são injetados na solução de polímero. A água hidrolisa os

catalisadores, e interrompe as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida como 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 subaquático de pelotas.

[234] Detalhes de processo e resultados estão contidos nas tabelas 8 e 8(a). Propriedades de polímeros selecionados são providas nas tabelas 9 e 9(a).

Tabela 8: Condições de Polimerização para Polímeros 19a-j

Ex.	C ₂ H ₄ lb/h	C ₂ H ₄ lb/h	Solv.	H ₂ cm ³ / min	T °C	¹ Conc. Cat.A1 ppm	Fluxo Cat.A 1 ppm	² Conc. Cat.B2 ppm	Fluxo Cat.B2 ppm	Conc. DEZ % p/p	Fluxo DEZ ppm	Conc. Cocat 1 ppm	Fluxo Cocat 1 lb/h	Conc. Cocat 2 ppm
19A	55,29	32,03	323,03	101	120	600	0,25	200	0,42	3,0	0,70	4500	0,65	525
19B	53,95	28,96	325,3	577	120	600	0,25	200	0,55	3,0	0,24	4500	0,63	525
19C	55,53	30,97	324,37	550	120	600	0,216	200	0,609	3,0	0,69	4500	0,61	525
19D	54,83	30,58	326,33	60	120	600	0,22	200	0,63	3,0	1,39	4500	0,66	525
19E	54,95	31,73	326,75	251	120	600	0,21	200	0,61	3,0	1,04	4500	0,64	525
19F	50,43	34,80	330,33	124	120	600	0,20	200	0,60	3,0	0,74	4500	0,52	
19G	56,25	33,08	325,61	188	120	600	0,19	200	0,59	3,0	0,54	4500	0,51	525
19H	50,15	34,87	318,17	58	120	600	0,21	200	0,66	3,0	0,70	4500	0,52	525
19I	55,02	34,02	323,59	53	120	600	0,44	200	0,74	3,0	1,72	4500	0,70	525
19J	7,46	9,04	50,6	47	120	150	0,22	76,7	0,36	6,5	0,19	–	–	–

Tabela 8 (continuação)

Ex.	Fluxo lb/h	⁴ Zn ppm	⁵ Taxa lb/h	Conversão ⁶ % p/p	Pol. % p/p	Efic. ⁵
19A	0,33	248	83,94	88,0	17,28	297
19B	0,11	90	80,72	88,1	17,2	295
19C	0,33	246	84,13	88,9	17,16	293
19D	0,66	491	82,56	88,1	17,07	280
19E	0,49	368	84,11	88,4	17,43	288
19F	0,35	257	85,31	87,5	17,09	319
19G	0,16	194	83,72	87,5	17,34	333
19H	0,70	299	83,21	88,0	17,46	312
19I	1,65	600	86,63	88,0	17,6	275
19J	–	–	–	–	–	–

Tabela 8(a): Condições de Polimerização para Polímero 19k

Ex.	C ₂ H ₄ lb/h	C ₂ H ₄ lb/h	Solv.	H ₂ cm ³ /min	T °C	¹ Conc. Cat.	Fluxo AlCat.	² Conc. AlCat.	Fluxo B2Cat.	Conc. B2	Fluxo DEZ	Conc. DEZ	Fluxo Cocat
						ppm	ppm	ppm	ppm	% p/p	ppm	1	ppm
19k	37,7436,1	697	120	495	0,663	100	0,638	14994	0,883	3997	0,893		

Fluxo 1 lb/h	Cocat 2 ppm	Conc. 2 lb/h	Fluxo 2 lb/h	Cocat 2 lb/h	⁴ Zn em Polím ppm	⁵ Taxa Polim lb/h	Conver- são ⁶ % p/p	Pol. % p/p	Efic. ⁵
1282	94,1	88,7	17,7	241					

¹ cm³/min padrão

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

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

⁴ ppm no produto final calculado por balanço de massa

⁵ taxa de produção de polímero

⁶ peso por cento de conversão de etileno no reator

⁷ eficiência, kg polímero/g M onde gM = gHf + gZ

Tabela 9 Propriedades Físicas dos Polímeros

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)	TCRYSTAF (°C)	T _m TCRYSTAF (°C)	Área Pico CRYSTAF (% p/p)
19g	0,8649	0,9	6,4	7,1	135.000	64.800	2,1	26	120	92	30	90	90
19h	0,8654	1,0	7,0	7,1	131.600	66.900	2,0	26	118	88	-	-	-
	0,877	0,5	3,9	7,2	144.500	69.400	2,1	48	120	99	89	31	17

Tabela 9A Índice Médio de Blocos para Polímeros

Exemplificativos

Exemplo	Zn/C ₂ ²	BI Médio
Polímero F	0	0
Polímero 8	0,56	0,59
Polímero 19a	1,3	0,62
Polímero 5	2,4	0,52
Polímero 19b	0,56	0,54
Polímero 19h	3,15	0,59

¹ Informações adicionais referentes ao cálculo dos índices de bloco para diversos polímeros conforme divulgado no pedido de patente U.S. nº de série 11/376.835, intitulado "Ethylene- α -Olefin Block Interpolymers" depositado em 15 de março de 2006, no nome de Colin I.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al., e cedido à Dow Global Technologies Inc., a divulgação do qual é aqui integralmente incorporada por referência.

² $Zn/C_2 \cdot 1000 = (\text{concentração da corrente de alimentação de Zn}) / (1000000) M_w \text{ de Zn} / (\text{alimentação total de etileno} \cdot (\text{taxa de conversão de etileno fracionária } 1) / M_w \text{ etileno}) \cdot 1000$. Favor notar que "Zn" em " $Zn/C_2 \cdot 1000$ " refere-se à quantidade de zinco no dietil zinco ("DEZ") usada no processo de polimerização, e "C₂" refere-se à quantidade de etileno usada no processo de polimerização.

[236] A seguinte tabela descreve as designações de polipropileno usadas nos exemplos.

Designação do Polipropileno	
POE-1	um elastômero de propileno para usos especiais de alta resistência de fundido, 0,875 g/cm ³ , MI<0,5 a 190°C (I ₂), tg delta a 0,1 rad/s de 1,25, comercialmente disponível da The Dow Chemical Company.
PP-2	PRO-FAX PF814 comercialmente disponível da Basell Polyolefins Inc., é um homopolímero de PP de alto ponto de fusão para usos especiais, MFR de 2.5 (230°C, g/10 min), tg delta a 0,1 rad/s de 1,3.
PP-3	resina Daploy WB130HMS comercialmente disponível da Borealis, um polímero baseado em propileno, estruturalmente isomérico, MFR de 2.1 (230°C, g/10 min), tg delta a 0,1 rad/s de 1,3.
PP-4	PRO-FAX SR256M, um copolímero aleatório grau extrusão de PP, MFR de 2 (230°C, g/10 min), tg delta a 0,1 rad/s de 4,5, comercialmente disponível da Basell Polyolefins Inc.
PP-5	D114.00 Polímero de Desempenho Desenvolvimental comercialmente disponível da The Dow Chemical Company que é um polipropileno copolímero modificado com azida com 14% de borracha de etileno-propileno e uma tg delta a 0,1 rad/s de 1,6.
PP-6	D6D83K, copolímero de polipropileno aleatório grau extrusão, MR de 1,9 (230°C, g/10 min), densidade 0,9 g/cm ³ , comercialmente disponível da The Dow Chemical Company.

Exemplo 20 e Exemplo Comparativo L

[238] Composições de polímeros do exemplo 20 e exemplo comparativo L foram preparadas misturando a respectiva lista de ingredientes conforme mostrada na tabela 10 abaixo. Os ingredientes foram misturados para formar o exemplo 20 e o exemplo comparativo L pelo seguinte método de formulação. A mistura sob fusão das formulações foi realizada usando uma extrusora de rosca dupla corrotativa Coperion ZSK25 com um jogo de roscas de médio cisalhamento. As condições do

cilindro e da matriz foram ajustadas em 50 lb/h, com as seguintes temperaturas de zonas: Zona 1 era 140°C, Zonas 2-7 eram 200°C, e a zona 8, na matriz era 180°C.

Tabela 10

	Ex. Comparativo L	Exemplo 20
POE-1	73,1	0
PP-2	24,4	24,4
MB50-002	0,5	0,5
Concentrado cinza Americhem	2,0	2,0
OBC	0	73,1

Nota: MB50-002 é uma formulação contendo 50% polímero de siloxano de peso molecular ultra alto disperso em homopolímero de polietileno (PEBD) disponível da Dow Corning Corporation, Midland, MI; Concentrado Cinza Americhem é um colorante da Americhem, Cuyahoga Falls, OH; e OBC é o polímero exemplo 19k acima que é um interpolímero de etileno/ α -olefina tendo uma densidade de 0,877 g/cm³ e um índice de fusão de 0,5 preparado de acordo com o procedimento geral de preparação para o polímero exemplo 19k acima.

[239] Folhas extrudadas exemplo 21 e exemplo comparativo M foram preparadas a partir do exemplo 21 e do exemplo comparativo L, respectivamente, por extrusão de acordo com o seguinte procedimento. O fio formulado picado em pelotas foi extrudado em uma extrusora Killion equipada com uma matriz de 24 polegadas. As janelas da matriz foram ajustadas para dar folhas com 40 mils de espessura. A linha de folhas operou a uma velocidade de 3,6 pés/min. Com temperatura de rolo superior, central e inferior de 40°C, 40°C e 30°C, respectivamente.

[240] As folhas extrudadas do exemplo 21 e do exemplo comparativo M foram termoformadas em folhas a 160°C, 170°C,

180°C, 190°C, 200°C, e 220°C, respectivamente, pelo seguinte procedimento. As folhas foram termoformadas usando um termoformador Lamco equipado com 12 aquecedores controlados individualmente por quartzo, superiores e inferiores. Um pirômetro de infravermelho foi posicionado no fundo da estufa para monitorar a temperatura da superfície da folha. As folhas foram conformadas por vacuum forming sobre uma ferramenta macho, a uma temperatura designada.

[241] As resistências à arranhadura das folhas extrudadas e termoformadas foram medidas de acordo com uma modificação do Método de Ensaio Padrão para Avaliação de Resistência à Arranhadura de Revestimentos Poliméricos e Plásticos Usando uma Máquina Arranhadora Instrumentada ASTM D7027-05. As resistências à arranhadura foram medidas usando uma máquina de ensaio de arranhadura Texas A&M descrita em "A new test methodology for evaluating scratch resistance of polymers", por Wong, G.T. Lim, Moyse, J.N. Reddy, e H.J. Sue, Wear, Vol. 256, págs. 1214-1227 (2004), que é aqui incorporado por referência.

[242] A máquina de ensaio de arranhadura está ilustrada esquematicamente na figura 11. O dispositivo de ensaio de arranhadura é construído com a capacidade de executar ensaios de passadas simples, de passadas múltiplas, de carga constante, de velocidade constante, de carga crescente e de velocidade crescente com o potencial de operar sob diversas temperaturas ambientes. A unidade de ensaio de arranhadura compreende um motor servo-acionado que aciona a ponta ou estilete arranhador com velocidades constantes ou linearmente variadas. Para velocidades constantes, o estilete pode se deslocar em uma faixa de 0 a 400 mm/s. Para velocidades

linearmente crescentes, o estilete pode se mover desde uma velocidade zero até uma velocidade pico de 400 mm/s. Uma gama de estiletes arranhadores pode ser projetada para o dispositivo de ensaio de arranhadura para realizar ensaios de passada simples e de passadas múltiplas. O estilete arranhador padrão é uma ponta esférica com 1 mm de diâmetro, compreendida de aço Grau 10 ou melhor. O dispositivo de ensaio é projetado para conduzir ensaios com cargas de molas controladas por cargas, com uma faixa de cargas de 0 - 100 N e uma sensibilidade de célula de carga de 0,01 N. O dispositivo de ensaio também é equipado com funções sensoriais e de aquisição de dados para registrar dados de ensaio vitais durante os ensaios, tais como a força tangencial atuando sobre o estilete com uma precisão de 0,1 N para uma faixa de cargas de até 1000 N. Os dados adquiridos para profundidade, posição horizontal e velocidade do estilete têm precisões de 5 μm , 10 $\mu\text{m/s}$, respectivamente. Durante os ensaios, os dados de ensaios são alimentados a um computador externo para armazenagem e processamento. Parâmetros de ensaio, tais como passadas de arranhadura, comprimento de arranhadura, e velocidade do etilete, são controlados por um microprocessador embarcado alojado em uma unidade de instrumentação.

[243] O ensaio ASTM D7027-05 modificado usado aqui foi conduzido aproximadamente à temperatura ambiente e 50% de umidade relativa usando uma velocidade de arranhadura de 50 mm por segundo, um comprimento de arranhadura de 80 mm. A carga foi aumentada linearmente de 1 a 20 N e a taxa de coleta de dados foi de 1000 pontos por segundo. Os dados de resistência à arranhadura do exemplo 21 e do exemplo

comparativo M estão listados na tabela 11A abaixo. Os dados mostram que a resistência à arranhadura do exemplo 21 é mais alta que aquela do exemplo comparativo M.

Tabela 11A

	Ex. Comparativo M	Exemplo 21
Carga no surgimento de esbranquiçamento por arranhão visível	7 N	Nenhuma até 20 N de carregamento

[244] As imagens digitais das arranhaduras foram obtidas usando um scanner flatbed EPSON Perfection 4990 PHOTO. Usando o software da EPSON, imagens foram escaneadas em cor usando o Home Mode com resolução de 1600 dpi. As amostras foram avaliadas com base no ponto no qual era observado um esbranquiçamento por tensão, ou outro dano superficial significativo. Para quantificar o desempenho de resistência à arranhadura desses materiais, foi reportada a carga normal no surgimento de esbranquiçamento por arranhão.

[245] Uma imagem digital do exemplo 21 e exemplo comparativo M após o ensaio de resistência à arranhadura mostra que o exemplo 21 não exibe nenhum sinal de esbranquiçamento até uma carga de 20 N, enquanto que o exemplo comparativo M exibe esbranquiçamento por arranhão com uma carga de 7 N. Ademais, o exemplo 21 exibe uma redução significativa no grau de danos visíveis ao longo do incidente de arranhão. Devido à penetração do estilete arranhador na pele de TPO macia, poderá ser observada uma ligeira mudança no brilho no arranhão do exemplo 21, entretanto nenhum esbranquiçamento por arranhão físico foi observado.

[246] O brilho das folhas extrudadas e termoformadas foi medido de acordo com o seguinte método. O brilho da folha a um ângulo de incidência de 60° foi medido antes e após a

termoformação de acordo com o padrão ASTM D2457.

[247] Os dados de brilho das amostras estão listados na tabela 11B abaixo. Os dados mostram que o brilho das folhas extrudadas e termoformadas do exemplo 21 é mais baixo que aquele do exemplo comparativo M.

Tabela 11B

	Exemplo Comparativo M	Exemplo 21
Brilho inicial da folha extrudada	68,6	16,7
Brilho após termoformado a 160°C	10,9	3,8
Brilho após termoformado a 170°C	9,5	3,9
Brilho após termoformado a 180°C	14,2	3,4
Brilho após termoformado a 190°C	11,6	5,0
Brilho após termoformado a 200°C	–	4,2
Brilho após termoformado a 220°C	16,0	4,4

[248] Luz Refletida sob Nomarski. Pequenos pedaços de aproximadamente 10 mm cada do exemplo 21 e do exemplo comparativo M foram cortados e colocados em um slide de vidro. Os slides foram colocados em um revestidor aspersionador e revestidos com um plasma de ouro paládio durante aproximadamente 30 segundos para aumentar a refletividade adesão superfícies. Um microscópio de pesquisa Olympus Vanox foi usado sob contraste de interferência de Nomarski refletido para fazer uma imagem da superfície topográfica das folhas antes e depois do tratamento térmico a 160°C, 170°C, 180°C, 190°C, 200°C e 220°C, respectivamente. Imagens (conforme mostradas nas figuras 8A-D) foram capturadas usando uma lente objetiva de 20X para cada uma das amostras e registradas digitalmente usando uma câmera digital Nikon DXM-1200.

[249] As micrografias do exemplo 21 e do exemplo comparativo M mostram que as folhas extrudadas e termoformadas do exemplo 21 têm padrões superficiais de maior

escala comparativamente com as folhas extrudadas e termoformadas do exemplo comparativo M. Estes padrões de maior escala das folhas do exemplo 21 causam uma maior aspereza superficial (vide os dados de aspereza superficial nas tabelas 12-16 abaixo). Descobriu-se que quanto maior aspereza superficial, menor é o brilho. De fato, quando comparando a amostra extrudada com a amostra termoformada (i.é, comparando as figuras 8A com 8B e 8C com 8D), pode ser visto que a escala de tamanho destes padrões superficiais nas micrografias óticas aumenta após o tratamento térmico. Isto poderá ser devido à aspereza aumentada após o tratamento térmico que conduz a abaixar o brilho superficial.

[250] Microscopia de Transmissão Eletrônica. Barras moldadas por injeção das composições de polímeros exemplo 20 e exemplo comparativo M foram aparadas de maneira tal que seções pudessem ser coletadas na pele e paralelo à orientação. As amostras aparadas foram crio-polidas antes do manchamento para remover seções dos blocos a menos 60°C para evitar sujar as fases de elastômeros. Os blocos crio polidos foram manchados com o vapor de uma solução aquosa a 2% de tetróxido de rutênio durante 3 h à temperatura ambiente. A solução de manchamento foi preparada pesando 0,2 g de hidrato de cloreto de rutênio (III) ($\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$) em uma garrafa de vidro com uma tampa rosqueada e adicionando 10 mL de solução aquosa a 5,25% de hipoclorito de sódio ao pote. As amostras foram colocadas no pote de vidro usando uma lâmina de vidro tendo fita adesiva de dupla face. As amostras foram colocadas viradas para baixo na pele de interesse de maneira tal que a pele ficasse protegida pela fita. A lâmina foi colocada na garrafa de maneira tal a suspender os blocos cerca de 1

polegada acima da solução de manchamento. Seções de aproximadamente 100 nanômetros de espessura foram coletadas à temperatura ambiente usando uma faca de diamante sobre um microtomo Leica EM UC6 e colocadas em grelhas de TREM virgens de malha 400 para observação. Imagens foram coletadas em um JEOL JEM-1230 operado a uma tensão aceleradora de 100kV e coletadas em câmeras digitais Gatan-791 e 794. As imagens foram pós-processadas usando Adobe Photoshop 7.0.

[251] As figuras 9A e 9B mostram domínios duros de polipropileno dispersados na matriz de interpolímero de etileno/ α -olefina que é caracterizada como uma morfologia lamelar associada com os domínios de segmento duro dobrados em corrente (setas). Em contraste, a mistura de polipropileno/POE-1 mostra que os domínios duros de polipropileno dispersados na matriz de POE-1 são caracterizados como uma morfologia granular ou de "micela franjada" (figuras 9C e D). Após a termoformação, a estrutura lamelar no interpolímero de etileno/ α -olefina torna-se mais grosseira (figura 9B) e acredita-se que isto contribua para o menor brilho observado na mistura etileno/ α -olefina/polipropileno.

[252] Perfilometria 2D. A perfilometria foi obtida em um perfilômetro de estilete KLA-Tencor P-15 usando uma ponta de diamante com 2 μ m de raio (cone de 60 graus) e uma carga de 0,5 miligrama. Perfis em linha em 2D foram coletados como uma sequência e alinhados paralelamente à direção de extrusão. Linhas de 5 mm tem (10) foram espaçadas 0,5 mm entre si. Cada linha consistia de 2500 pontos amostrados a 50 pts/seg (50 segundos por linha). Os dados de linha foram coletados usando um filtro cortador de comprimento de onda ("wavelength cutoff

filter”) com 800 μm de comprimento. Repartem-se assim os dados da linha bruta (“raw line”) em dois perfis: um para aspereza e um para ondulação (vide figura 10). A aspereza superficial do exemplo 21 e do exemplo comparativo M antes e após a termoformação são mostradas nas tabelas 12-16 abaixo.

[253] Os resultados de perfilometria nas tabelas 12-16 mostraram que todos os parâmetros de aspereza (R_a , R_q , R_{z10} , R_p , Revestimento) mostraram um aumento seguindo a termoformação com a grandeza de aspereza relativa da mistura de interpolímero de etileno/ α -olefina/ polipropileno sendo substancialmente maior que aquela da mistura de polipropileno/PP 1.

Tabela 12

R_a (nm)	Ex. Comp. M	Ex. Comp. M (T)	Exemplo 21	Exemplo 21 (T)
Média	82,0	763,1	512,4	2985,4
D. P.	19,8	54,7	63,5	203,0
Mín.	59,2	674,8	401,4	2684,7
Máx.	118,5	845,8	603,4	3402,7
Faixa	59,3	171,0	202,0	718,1

Nota: R_a = desvio médio aritmético dos valores absolutos do perfil de aspereza da linha média ou linha central. Também conhecida como aspereza média de linha central (CLA). A linha central divide os perfis de maneira tal que todas as áreas acima da mesma sejam iguais às áreas abaixo da mesma.

Tabela 13

R_q (nm)	Ex. Comp. M	Ex. Comp. M (T)	Exemplo 21	Exemplo 21 (T)
Média	144,4	978,9	727,6	3698,9
D. P.	56,8	89,1	91,4	232,2
Mín.	88,9	852,8	570,0	3435,2
Máx.	281,9	1099,9	848,5	4249,5
Faixa	193,0	247,1	278,5	814,3

[254] Nota: R_q = desvio da raiz mínima quadrada ou média geométrica do perfil de aspereza a partir da linha média

medida na extensão de amostragem.

Tabela 14

Rz ₁₀ (nm)	Ex. Comp. M	Ex. Comp. M (T)	Exemplo 21	Exemplo 21 (T)
Média	1064,6	5003,2	4471,8	16499,1
D. P.	325,2	788,9	592,8	1124,8
Mín.	674,1	4172,0	3526,5	15094,0
Máx.	1740,1	6447,8	52532,6	18643,5
Faixa	1065,9	2275,8	1706,1	3549,6

Nota: Rz₁₀ = diferença de altura média entre os 5 vales mais altos e os 5 mais profundos dentro da extensão de amostragem medida a partir de uma linha paralela até a linha média.

Tabela 15

Rp (nm)	Ex. Comp. M	Ex. Comp. M (T)	Exemplo 21	Exemplo 21 (T)
Média	1097	3314	1713	10555
D. P.	757	1967	1352	1714
Mín.	379	2043	778	8441
Máx.	2444	8780	5077	13815
Faixa	2066	6737	4299	5374

Nota: Rp = a distância entre a linha média e o pico mais alto ao longo da extensão de amostragem.

Tabela 16

Rv (nm)	Ex. Comp. M	Ex. Comp. M (T)	Exemplo 21	Exemplo 21 (T)
Média	1019	3200	4488	10147
D. P.	594	546	926	1581
Mín.	507	2301	3027	7891
Máx.	2377	4082	6077	13294
Faixa	1870	1781	3051	5403

Nota: Rv = a distância entre a linha média e o vale mais profundo ao longo da extensão de amostragem.

Exemplos 22-25

[255] Composições de polímeros exemplos 22-25 foram preparadas misturando a respectiva lista de ingredientes mostrada na tabela 17 abaixo. Os ingredientes foram misturados para formar os exemplos 22-25 pelo método de

formulação a seguir. A misturação sob fusão das formulações foi realizada usando uma extrusora de rosca dupla corrotativa Coperion ZSC equipada com um jogo de roscas de médio cisalhamento. As condições do cilindro e da matriz foram ajustadas em 50 lb/h, com as seguintes temperaturas de zonas: Zona 1 era 140°C, Zonas 2-7 eram 200°C, e a zona 8, na matriz era 180°C.

Tabela 17

	Exemplo 22	Exemplo 23	Exemplo 24	Exemplo 25
OBC	73,1	73,1	73,1	73,1
PP-3	24,4			
PP-6		24,4		
PP-2			24,4	
PP-5				24,4
Cor	2,0	2,0	2,0	2,0
PDMS	0,5	0,5	0,5	0,5

Nota: OBC é o polímero exemplo 19k acima que é um interpolímero de etileno/ α -olefina tendo uma densidade de 0,877 g/cm³ e um índice de fusão de 0,5 preparado de acordo com o procedimento geral de preparação para o polímero exemplo 19k acima.

[256] Folhas extrudadas dos exemplos 22-25 foram preparadas por extrusão de acordo com o seguinte procedimento. O fio formulado picado em pelotas foi extrudado em uma extrusora Killion equipada com uma matriz de 24 polegadas. As janelas da matriz foram ajustadas para dar folhas com 40 mils de espessura. A linha de folhas operou a uma velocidade de 3,6 pés/min. Com temperatura de rolo superior, central e inferior de 40°C, 40°C e 30°C, respectivamente.

[257] As folhas extrudadas dos exemplos 22-25 foram termoformadas em folhas a 160°C, 170°C, 180°C, e 190°C pelo seguinte procedimento. As folhas foram termoformadas usando um termoformador Lamco equipado com 12 aquecedores

controlados individualmente por quartzo, superiores e inferiores. Um pirômetro de infravermelho foi posicionado no fundo da estufa para monitorar a temperatura da superfície da folha. As folhas foram conformadas por vacuum forming sobre uma ferramenta macho, a uma temperatura designada.

[258] O brilho das folhas extrudadas e termoformadas foi medido de acordo com o seguinte método. O brilho de folha a um ângulo de incidência de 60° foi medido antes e após a termoformação de acordo com o padrão ASTM D2457. Os dados de brilho (%) estão listados na tabela 18 abaixo. Os dados mostram que o polipropileno ramificado exibe um brilho mais baixo.

Tabela 18

	Exemplo 22	Exemplo 23	Exemplo 24	Exemplo 25
Brilho inicial folha extrudada	3,2	10,6	3,5	4,6
Brilho após termoformar a 160°C	3,2	17,1	3,0	4,4
Brilho após termoformar a 170°C	2,9	21,6	3,1	5,1
Brilho após termoformar a 180°C	2,7	21,1	3,2	4,8
Brilho após termoformar a 190°C	3,0	15,7	3,3	5,0

Exemplos Comparativos P e T

[259] Os exemplos comparativos P e T foram preparados misturando a respectiva lista de ingredientes conforme mostrado na tabela 19 abaixo. Os ingredientes foram misturados para formar os exemplos comparativos P e T pelo seguinte método de formulação. A mistura sob fusão das formulações foi realizada usando uma extrusora de rosca dupla corrotativa Coperion ZSK25 com um jogo de roscas de médio cisalhamento. As condições do cilindro e da matriz foram ajustadas em 50 lb/h, com as seguintes temperaturas de zonas: Zona 1 era 140°C, Zonas 2-7 eram 200°C, e a zona 8, na matriz era 180°C.

Tabela 19

	Ex. Comp. P	Ex. Comp. T
POE-1	73,1	46,9
PP-2	24,4	15,6
CaCO ₃		20
óleo		15
Concentrado cinza Americhem	2	2
MB50-002	0,5	0,5

[260] Nota: Concentrado Cinza Americhem é um colorante da Americhem, Cuyahoga Falls, OH; MB50-002 é uma formulação contendo 50% polímero de siloxano de peso molecular ultra alto disperso em homopolímero de polietileno (PEBD) disponível da Dow Corning Corporation, Midland, MI.

[261] Os exemplos comparativos P e T foram avaliados para propriedades físicas tais como o ensaio de penetração TMA, taxas de fluxo de fundido I₂ e I₁₀, dureza Shore A, densidade, resistência trativa, alongamento na direção de máquina, resistência à rasgadura na direção de máquina Matriz C, deformação permanente por compressão. Os resultados de ensaios são apresentados na tabela 20.

Tabela 20

Propriedades	Ex. Comp. P	Ex. Comp. t
I ₂ a 190°C	0,45	1,58
I ₁₀ a 190°C	12,82	36,42
DSC Tcrystaf (°C)	133,9	128
Penetração 1 mm - TMA (°C)	128,00	110
Resistência de fundido (cN)	8	6
Resistência de fundido (mm/s)	160	175
Densidade (g/cm ³)	0,9	1,01
Shore A	84	74
TYrativa (DM, N/mm ²)	6,7	3,7
Alongamento (DM)	400	330
Rasgadura matriz C (DM)	38,4	25,2
Deformação permanente por compressão (22 h a 25°C), %	39,7	24,26

[262] As viscosidades complexas dos exemplos comparativos P e T também foram testados pelo Analisador de Processo de Borracha (RPA-2000) da Alpha Technologies, Akron, OH. Os resultados de testes são mostrados na tabela 21. Os dados mostram que a viscosidade complexa (unidades de Pa.segundos) decresce com o aumento da taxa de cisalhamento (unidades de segundos recíprocos).

Tabela 21

Taxa	Ex. P	Ex.T
0,01	74454	31987
0,02	44041	19288
0,03	40383	16551
0,05	32274	14602
0,15	16630	7266
0,3	11122	5049
0,75	6497	3105
1,51	4275	2096
3,01	2880	1495
7,53	1672	895
12,01	1266	705
15,07	111	616
18,04	998	564

[263] A viscosidade capilar (unidades Pa.segundos) dos exemplos comparativos P e T a diferentes taxas de cisalhamento (unidades de segundos recíprocos) também foi medida por um reômetro capilar a 190°C. Os resultados de viscosidade capilar são apresentados na tabela 22.

Tabela 22

Taxa de cisalhamento	Ex. Comp. P	Ex.Comp. T
99,9936	1099,24	978,099
149,99	887,534	496,804
249,984	669.315	326,694
399,974	509,925	247,333
630,029	377,035	188,053
1000,05	280,274	141,652
1500,02	216,167	105,931
2499,96	153,154	78,5195
3999,97	108,086	56,4835

Exemplos 26-35

[264] Os exemplos 26-35 foram composições de polímeros inventivas preparadas por misturação sob fusão da respectiva lista de ingredientes conforme mostrada na tabela 23 abaixo. A misturação sob fusão das formulações foi realizada usando uma extrusora de rosca dupla corrotativa equipada com um jogo de roscas de médio cisalhamento.

Tabela 23

	Ex. 33	Ex. Comp. T
OBC, IF 0,5	46,9	
PP-2		
MB50-002	0,5	
CaCO ₃	20	
Óleo	15	
Concentrado cinza Americhem	2	

[265] Nota: OBC é o polímero exemplo 19k acima que é um interpolímero de etileno/ α -olefina tendo uma densidade de 0,877 g/cm³ e um índice de fusão de 0,5 preparado de acordo com o procedimento geral de preparação para o polímero exemplo 19k acima; PEBD é um polietileno de baixa densidade 6621 tendo um índice de fusão de 0,47 g/10 in (ASTM D1238), uma densidade de 0,919 g/cm³ (ASTM D792) comercialmente disponível da The Dow Chemical Company, Midland, MI; MB50-002 é uma formulação pelletizada contendo 50% polímero de siloxano de peso molecular ultra alto disperso em homopolímero de polietileno (PEBD) disponível da Dow Corning Corporation, Midland, MI; Concentrado Cinza Americhem é um colorante da Americhem, Cuyahoga Falls, OH.

[266] O exemplo 33 mostra 4,4% de brilho (60 graus), enquanto que o exemplo comparativos T mostra 30% de brilho, abaixando assim (i.é, melhorando) o brilho das formulações da invenção.

[267] Os exemplos 26-34 foram testados para T_m e T_{crystaf} conforme determinadas por calorimetria de varredura

diferencial (DSC) bem como taxas de fluxo de fundido I_2 e I_{10} , densidade, dureza Shore A, resistência trativa na direção de máquina, alongamento na ruptura, resistência à rasgadura Matriz C na direção de máquina, deformação permanente por compressão, brilho a 60° e índice de pseudoplasticidade. Os resultados de ensaios são apresentados na tabela 24 e na tabela 25.

Tabela 24

	Ex. 33	Ex. Comp. T
DSC Tm (°C)	119/153	
DSC Tcrystaf (°C)	107/122	
I_2 a 190°C	2,24	
I_{10} a 190°C	29,34	
Densidade (g/cm ³)	1,01	
Shore A	73	
Trativa (DM, N/mm ²)	9,33	
Alongamento na ruptura (%)	925	
Rasg. Matriz C (DM, N/mm)	45,7	
Deform. Perm. % (23h a 23°C)	33,18	
Brilho 60° (%)	4,4	

[268] O exemplo 29 e o exemplo comparativo P também foram testados para brilho de folha a 60° e brilho de folha a 60° após termoformação a temperaturas de 160°C, 170°C, 180°C, 190°C e 220°C. Os resultados são apresentados na tabela 25.

Tabela 25

		Ex. 29	Ex. Comp. P
Brilho de folha a 60°		16,7	68,6
Brilho de folha a 60° após termoformação a diferentes temperaturas	160°C	3,8	10,9
	170°C	3,9	9,5
	180°C	3,4	14,2
	190°C	5	11,6
	220°C	4,4	16

[269] Perfis de extrusão foram feitos a partir de um exemplo comparativo de Santoprene, exemplo 32, e exemplo comparativo T. Imagens Nomarski refletidas das superfícies

exteriores dos perfis extrudados são mostradas nas figuras 12-14, respectivamente. As imagens foram obtidas de uma maneira semelhante àquela do exemplo 21 e do exemplo comparativo M descritos acima. As micrografias mostram que o perfil de extrusão do exemplo 32 apresenta padrões superficiais de tamanho de escala maior (e, daí, menos brilho) comparativamente com o exemplo comparativo T.

[270] 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 individual é representativa de todos os aspectos 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 incluirão, ou estarão substancialmente livres de, quaisquer compostos ou etapas não enumerados aqui. Variações e modificações das concretizações descritas existem. Finalmente, qualquer número divulgado aqui deverá ser entendido como aproximado, independentemente de ser ou não usada a palavra "cerca de" ou "aproximadamente" na descrição do número. As reivindicações apenas pretendem cobrir todas essas modificações e variação enquanto que caindo dentro da abrangência da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polímero, caracterizada pelo fato de compreender:

(i) pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina é um interpolímero em múltiplos blocos de etileno/ α -olefina tendo uma ou mais das seguintes propriedades antes da reticulação:

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

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

(b) uma M_w/M_n de 1,7 a 3,5, e exibir 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 de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

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

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

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

(c) tem uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300 por cento de deformação elástica e 1 ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e uma densidade d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem a relação a seguir, quando o interpolímero de etileno/ α -olefina estiver substancialmente isento de fase

reticulada:

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

(d) um teor de comonômero de uma fração por TREF que elui entre 40°C e 130°C, maior que ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 21,07$ onde T é o valor numérico da temperatura de eluição pico da fração de TREF sendo comparada, medida em °C; ou

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

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

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

(ii) um polipropileno tendo um valor de tg de delta a 0,1 radiano por segundo de menos que 2,5; e

(iii) de 0,1% em peso a 1,0% em peso de um polidialquilsiloxano de peso molecular ultra-alto tendo um grupo alquila C_{1-4} .

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma M_w/M_n de 1,7 a 3,5 em 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:

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

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser

definido por uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300 por cento de deformação elástica e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e uma densidade d , em gramas por centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de Re e d satisfazem a relação a seguir, quando o interpolímero de etileno/ α -olefina estiver substancialmente isento de fase reticulada:

$$Re > 1491 - 1629(d).$$

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, sendo que a fração tem um índice de bloco de pelo menos 0,5 até 1 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que 1,3.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter um índice de bloco médio maior que zero até 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que 1,3.

6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de o polipropileno ter um valor $\tan \delta$ de delta a 0,1 radiano por segundo de menos que 1,5.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de o polipropileno ter um valor de $\tan \delta$ de delta a 0,1 radiano por segundo de menos que 1,0.

8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de o polipropileno ser selecionado dentre um polipropileno ramificado, um polipropileno tendo uma resistência de fundido de pelo menos

5 cN a 100 mm/s, e um polipropileno tendo uma taxa de fluxo de fundido de pelo menos 0,5 g/10 minutos medida com uma carga de 2,16 kg a 230°C de acordo com ASTM D 1238.

9. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de compreender, adicionalmente, pelo menos uma composição aditiva, sendo a composição aditiva selecionada do grupo consistindo de um colorante ou pigmento, um agente de resistência a arranhões ou danos, um plastificante, um óleo, um antioxidante, um estabilizante de UV, uma carga, um lubrificante, um agente anti-embaçante, um adjuvante de fluxo, um agente de acoplamento, um agente reticulante, um agente nucleante, um tensoativo, um solvente, um retardador de chamas, um agente antiestático, um antimicrobiano, ou uma combinação destes.

10. Artigo moldado termoformado, caracterizado pelo fato de ser formado pela composição de polímero, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, e sendo que:

(1) dito artigo termoformado tem um brilho a 60 graus na superfície de menos que 9,0%; ou

(2) dito artigo, após ser submetido à ASTM D7027-05, em uma carga igual a ou menor que 20 N, e a uma velocidade de arranhadura de 50 mm/s, não exhibe nenhum esbranquiçamento por arranhadura substancial sobre sua superfície; e

(3) pode ser ambos (1) e (2).

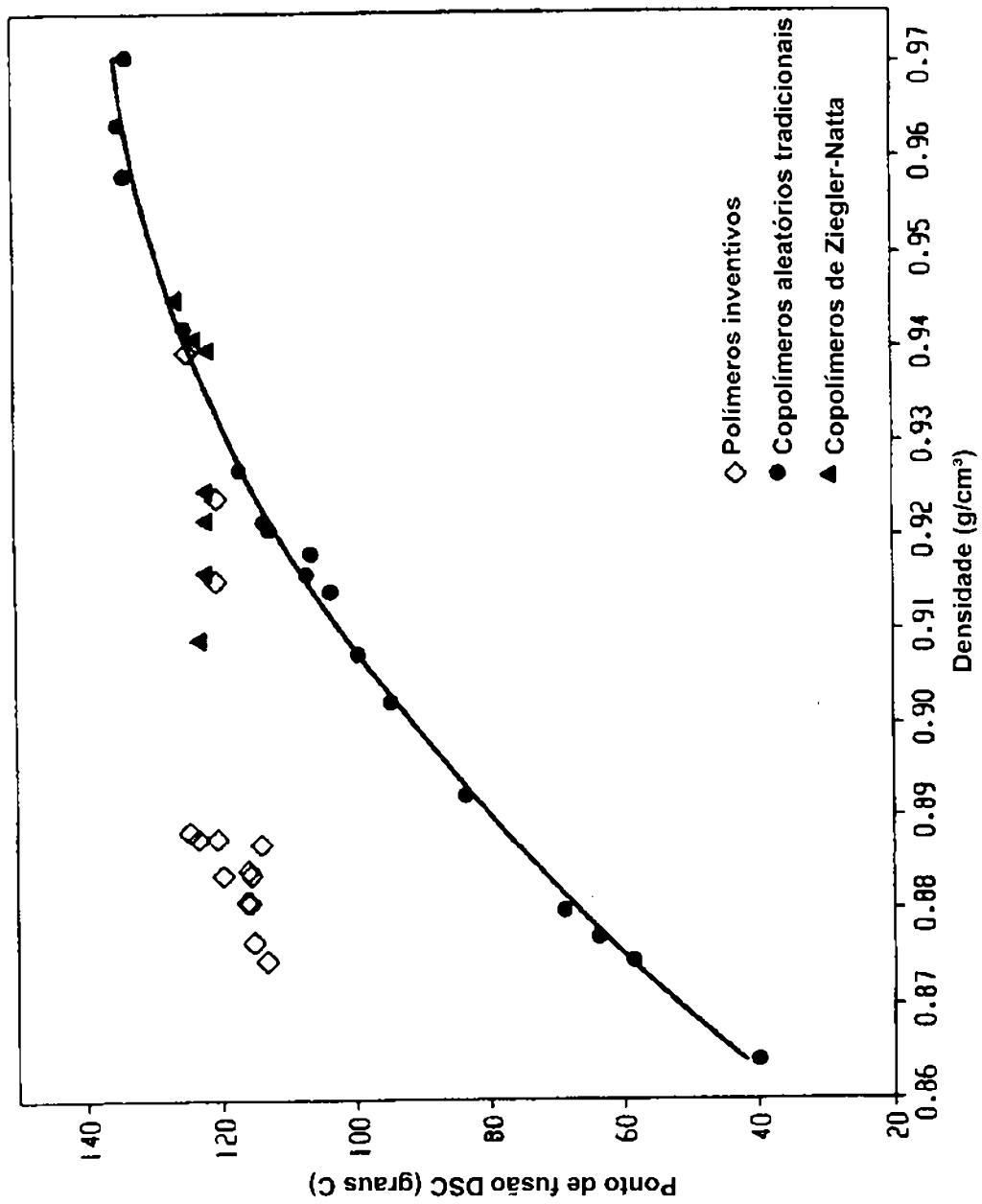


FIG.1

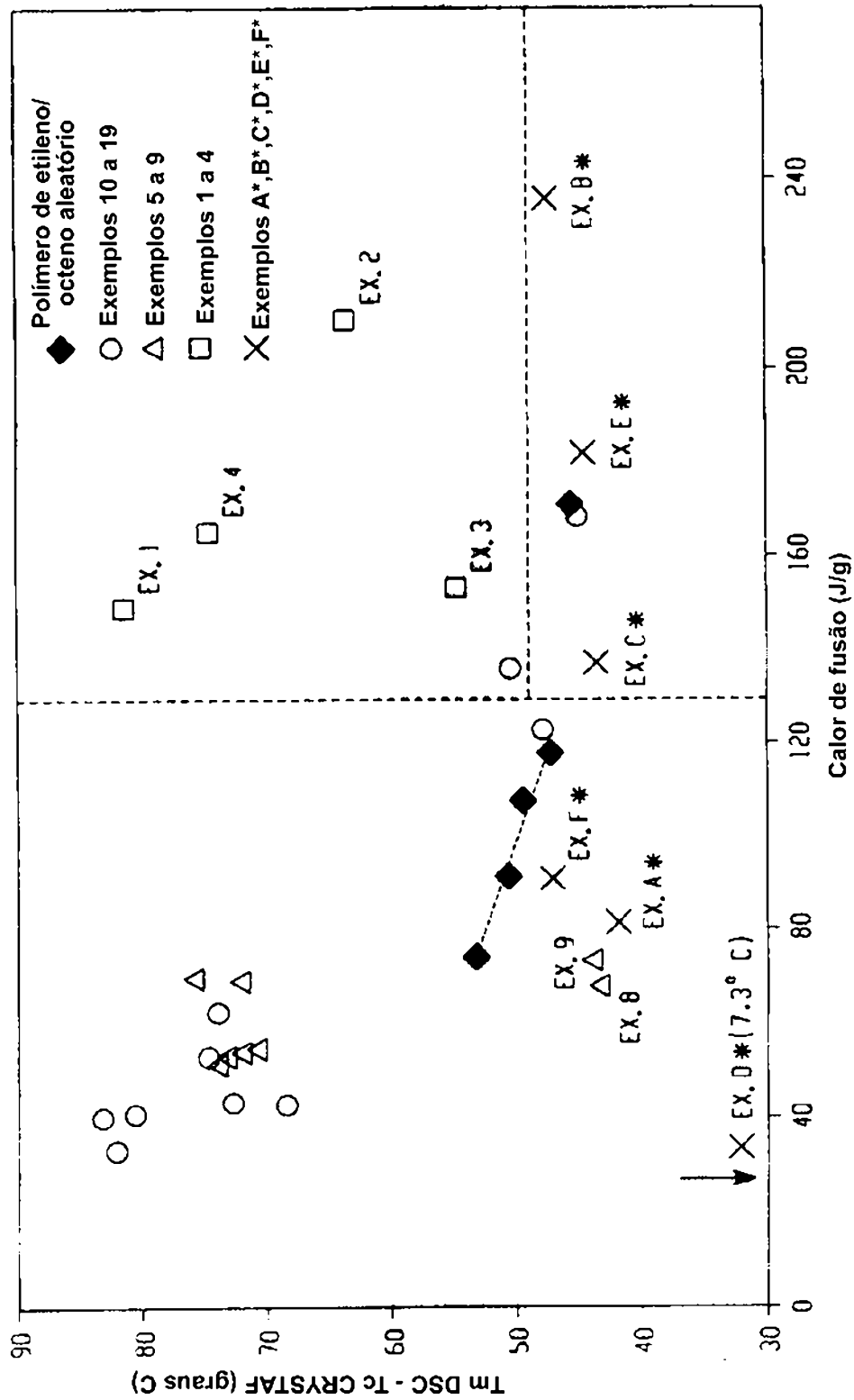


FIG.2

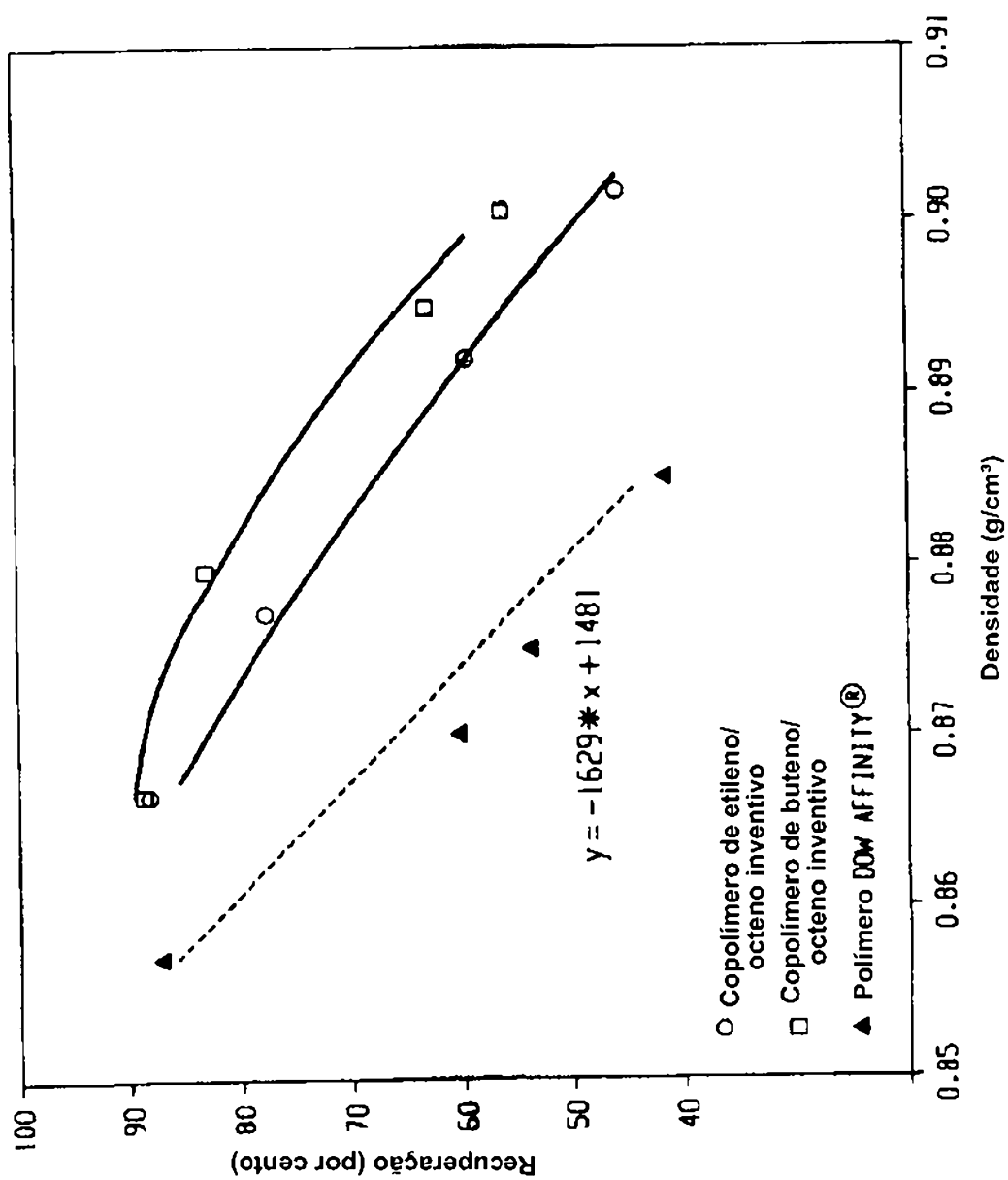


FIG.3

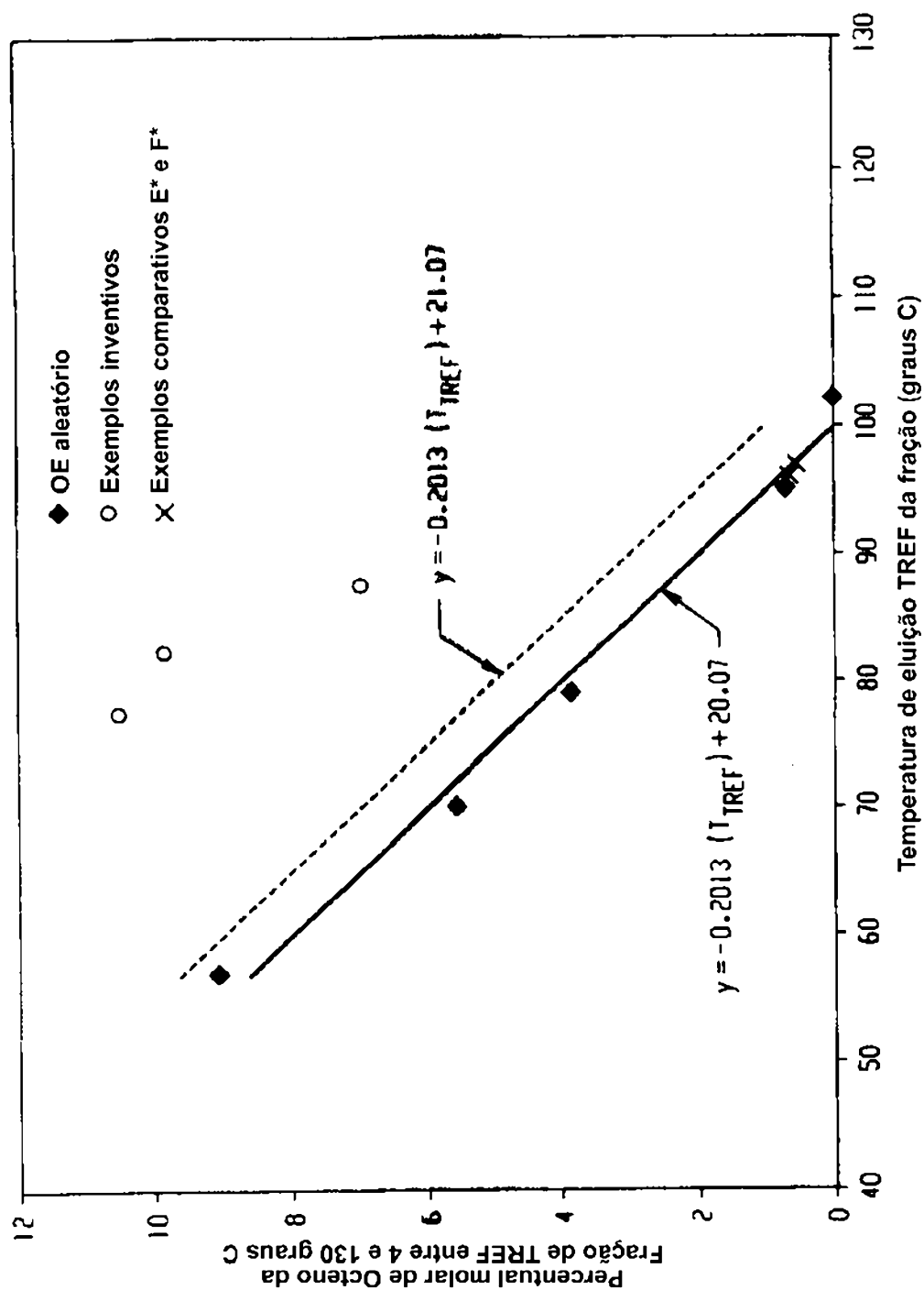


FIG.4

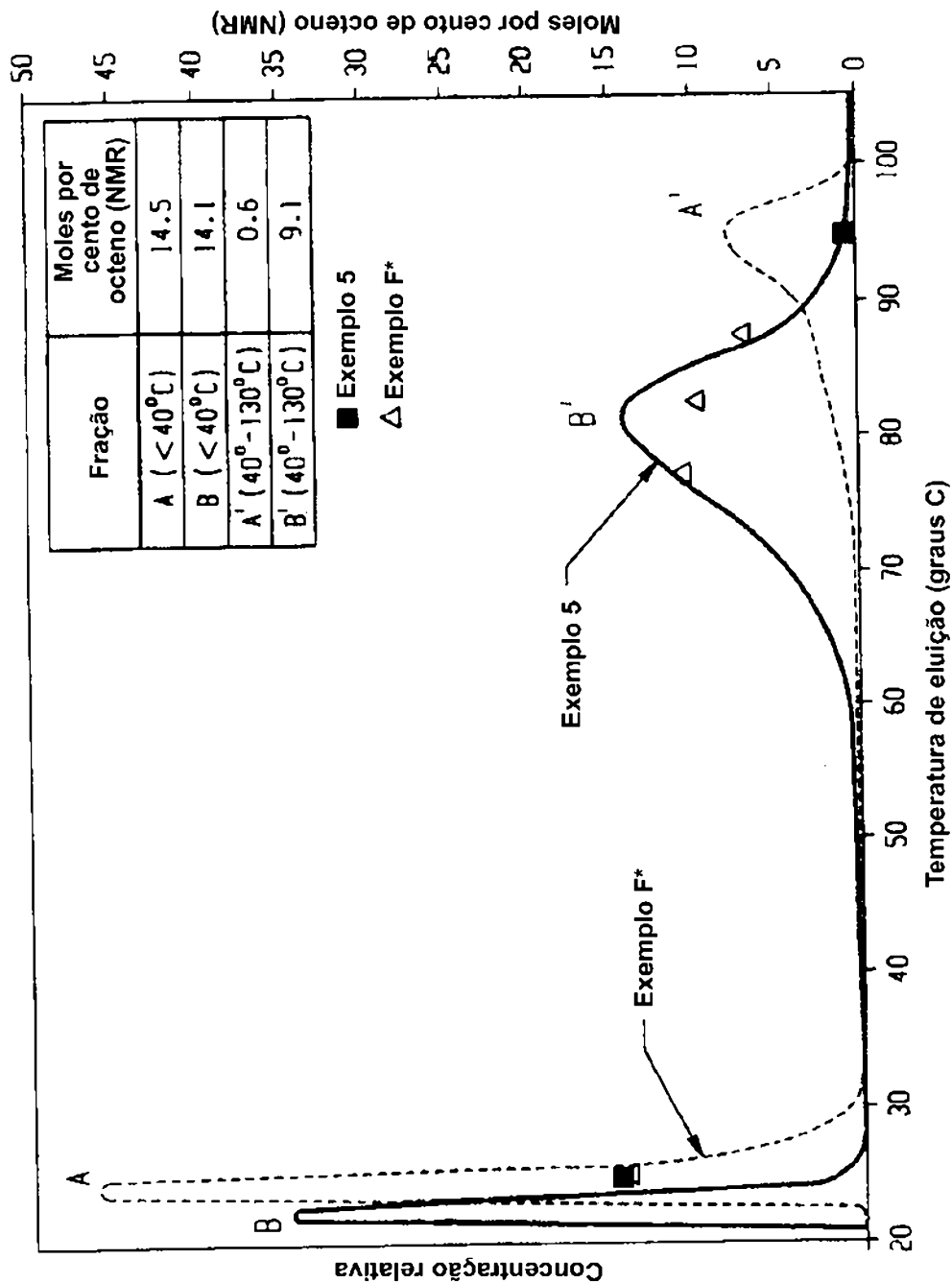


FIG.5

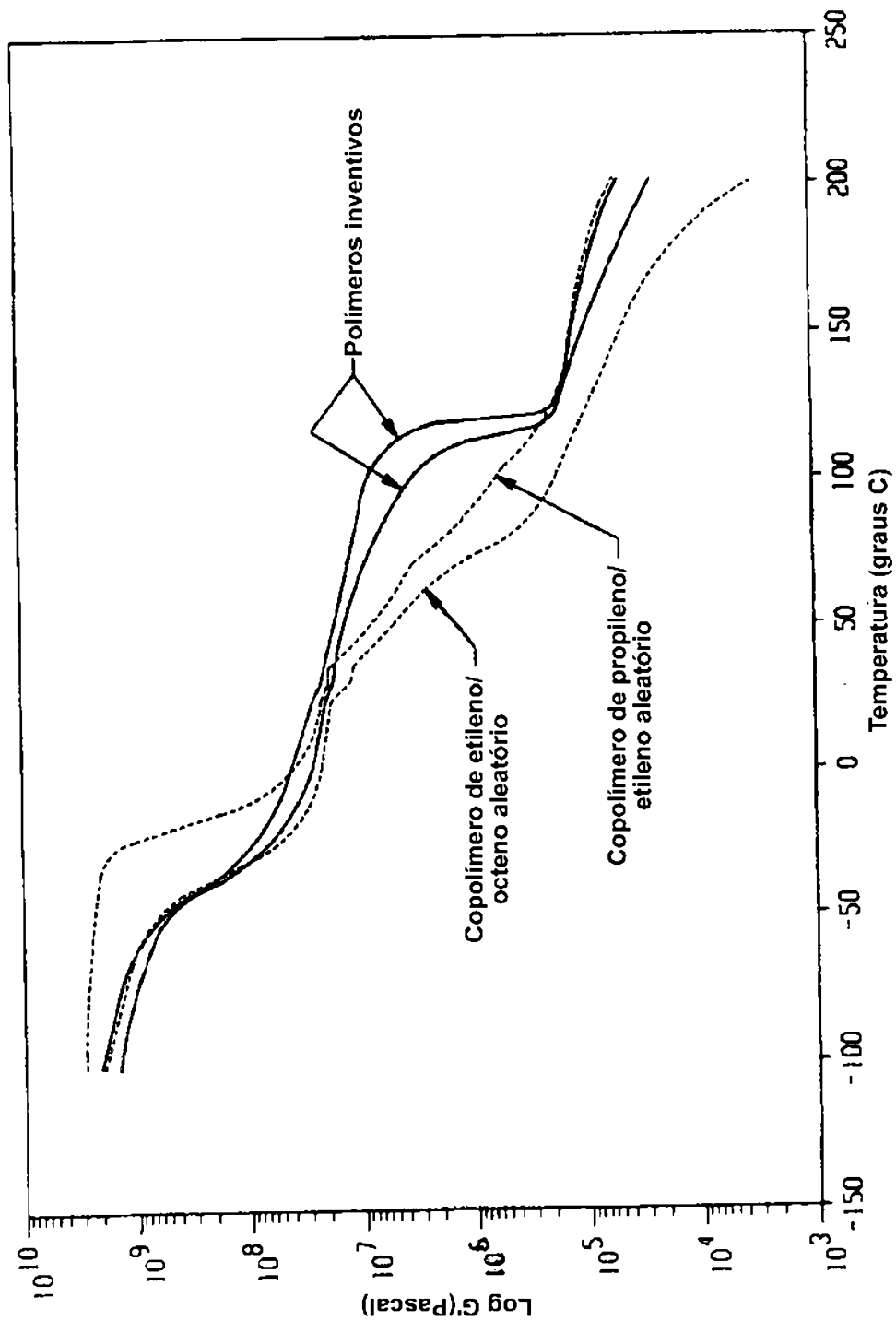


FIG.6

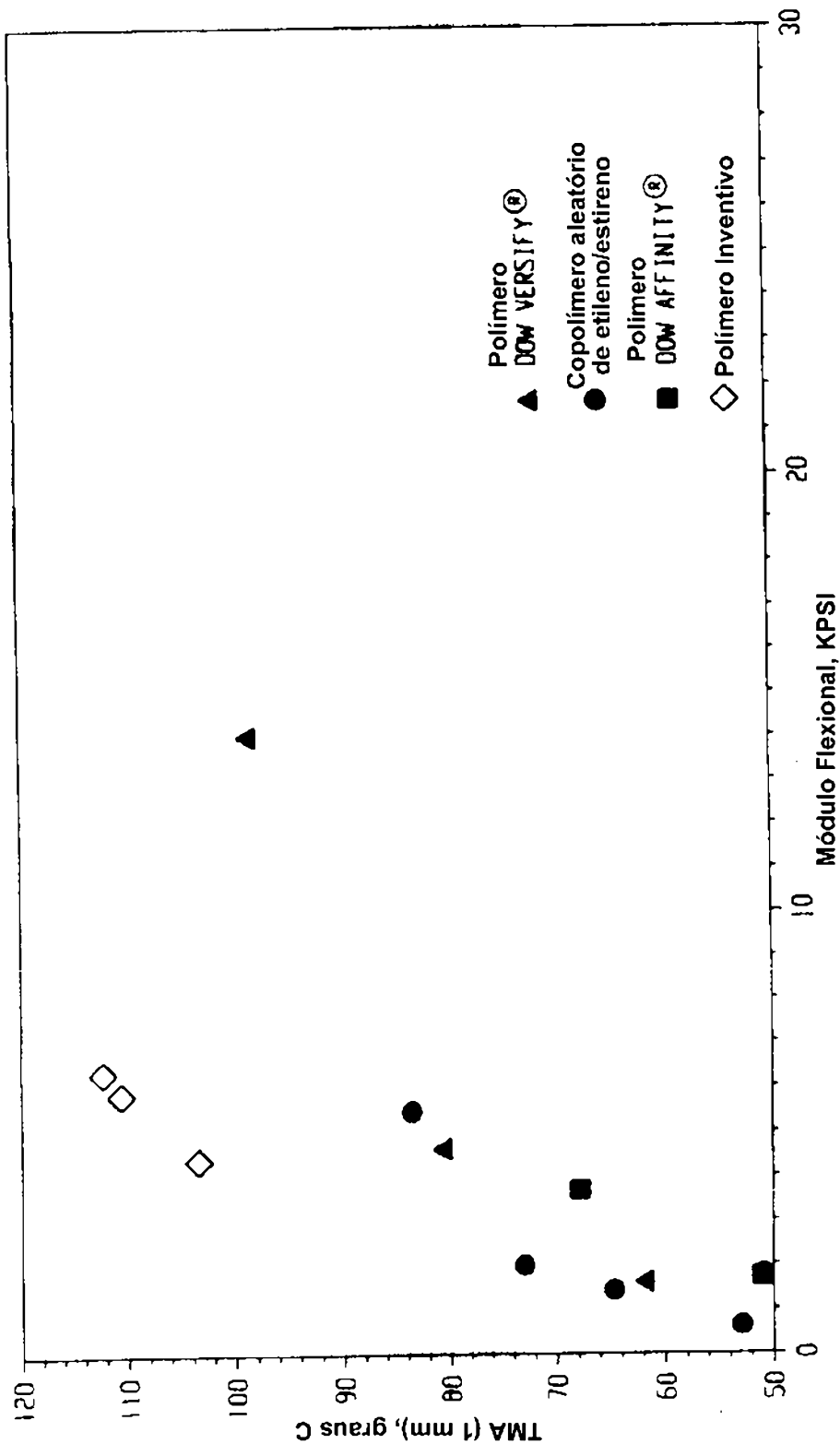


FIG.7

**NOMARSKI REFLETIDA DE SUPERFÍCIES DE PLACAS ANTES E APÓS O TRATAMENTO
TÉRMICO**

**1970-21-1 75%OBC/25%
PP-2 FOLHAS EXTRUDADAS**

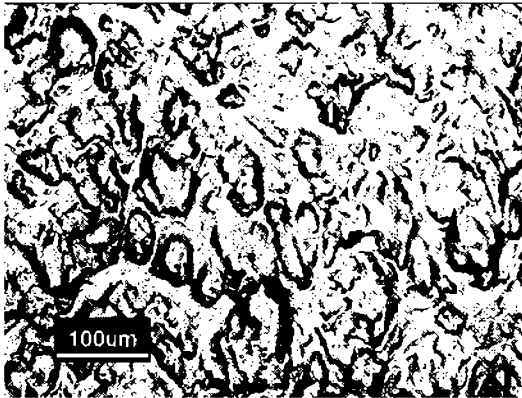


FIG.8A

**1970-27-2 75%OBC/25%
PP-2 TRATAMENTO TÉRMICO**

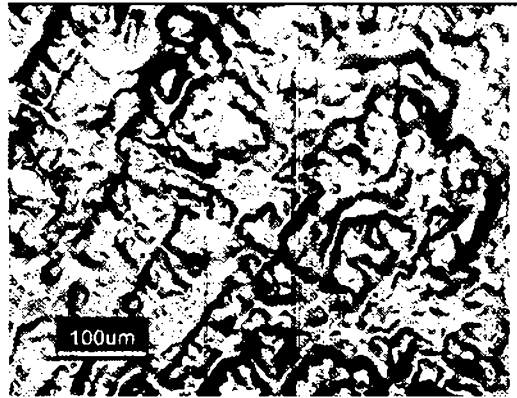


FIG.8B

**1970-21-3 75%POE-1/25%
PP-2 FOLHAS EXTRUDADAS**

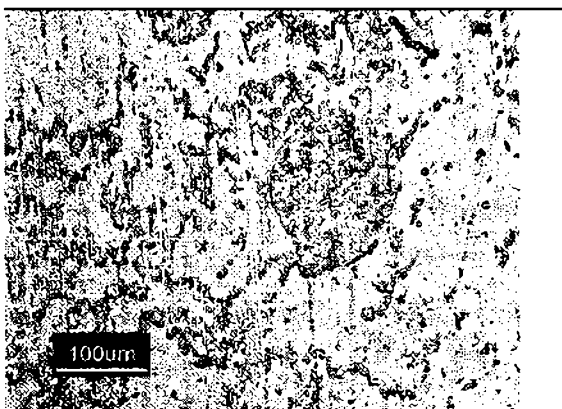


FIG.8C

**1970-27-4 75%POE-1/25%
PP-2 TRATAMENTO TÉRMICO**

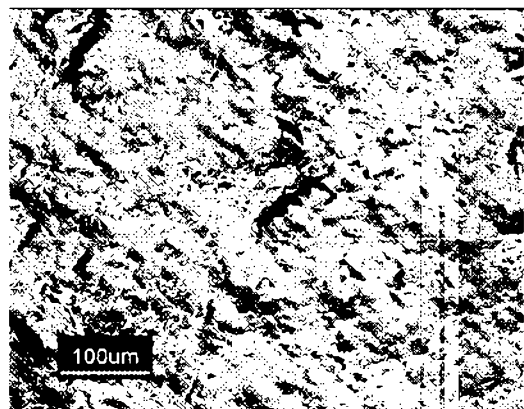


FIG.8D

IMAGENS DE TEM DE MORFOLOGIAS DE PELE ANTES E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO

1970-21-1 75%OBC/25%
PP-2 FOLHAS EXTRUDADAS

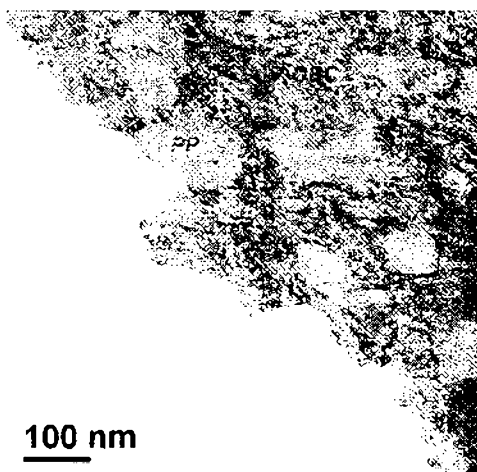


FIG.9A

1970-27-2 75%OBC/25%
PP-2 TRATAMENTO TÉRMICO

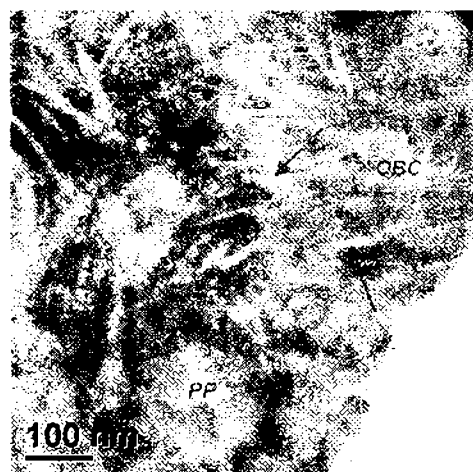


FIG.9B

1970-21-3 75%POE-1/25%
PP-2 FOLHAS EXTRUDADAS

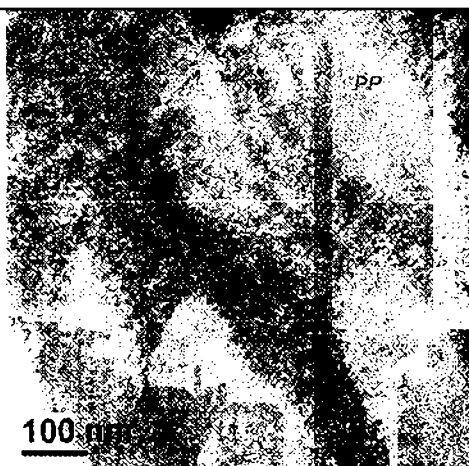


FIG.9C

1970-27-4 75%POE-1/25%
PP-2 TRATAMENTO TÉRMICO



FIG.9D

10/12

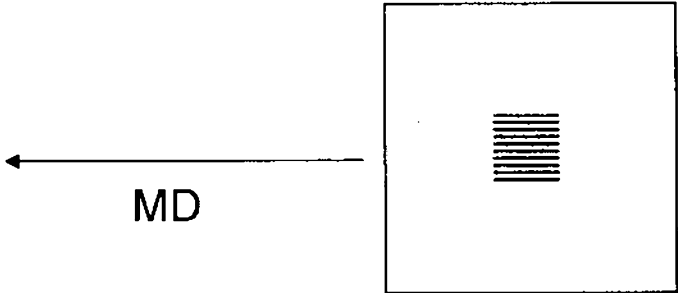


FIG.10

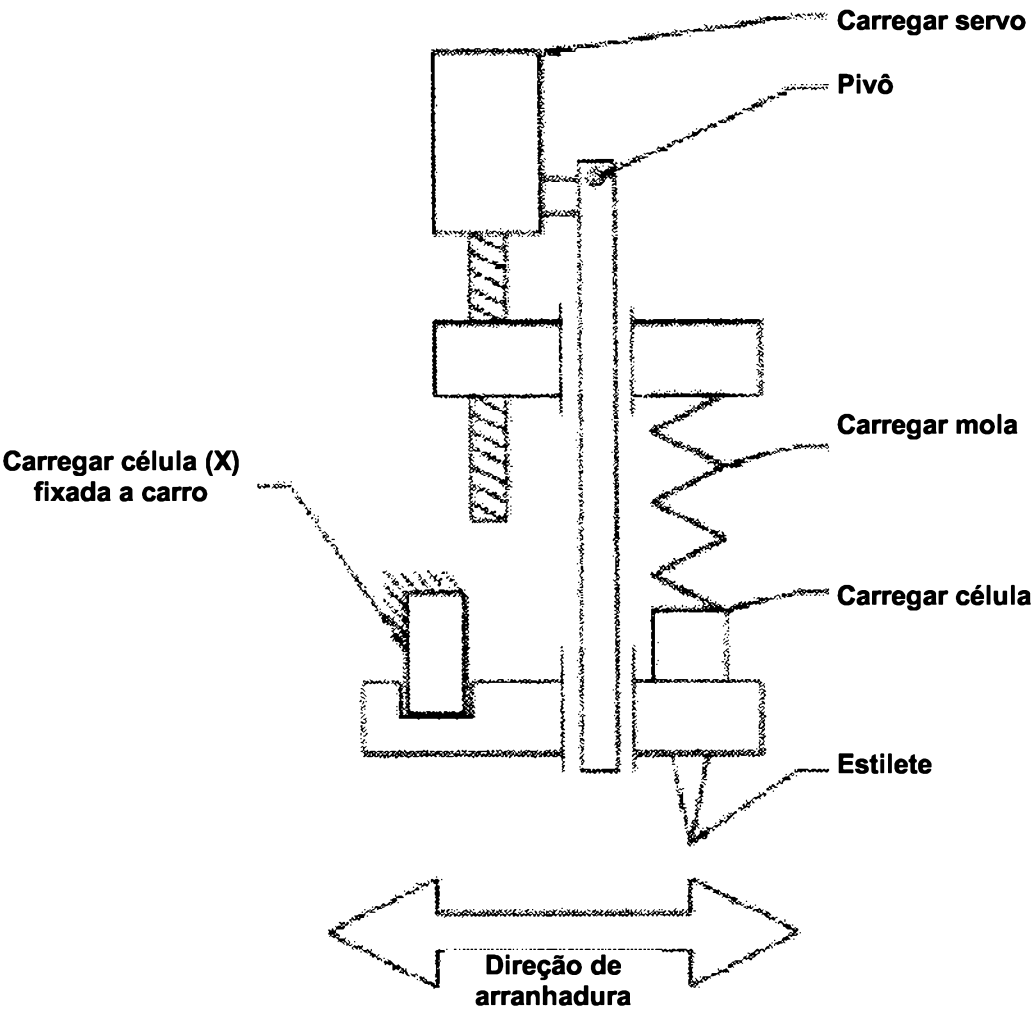


FIG.11

11/12

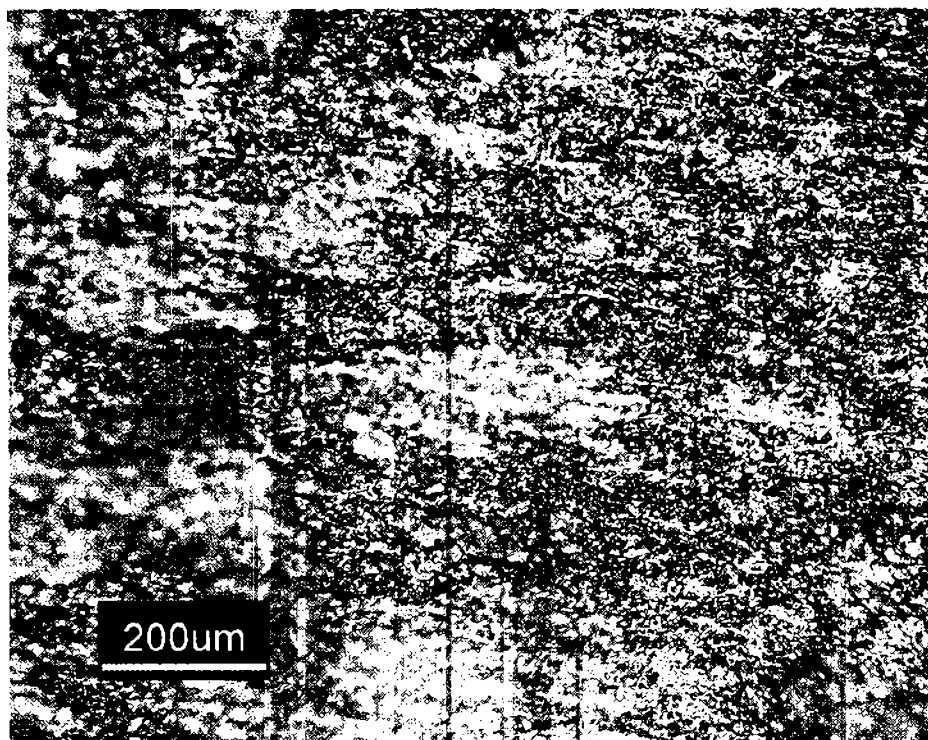


FIG.12

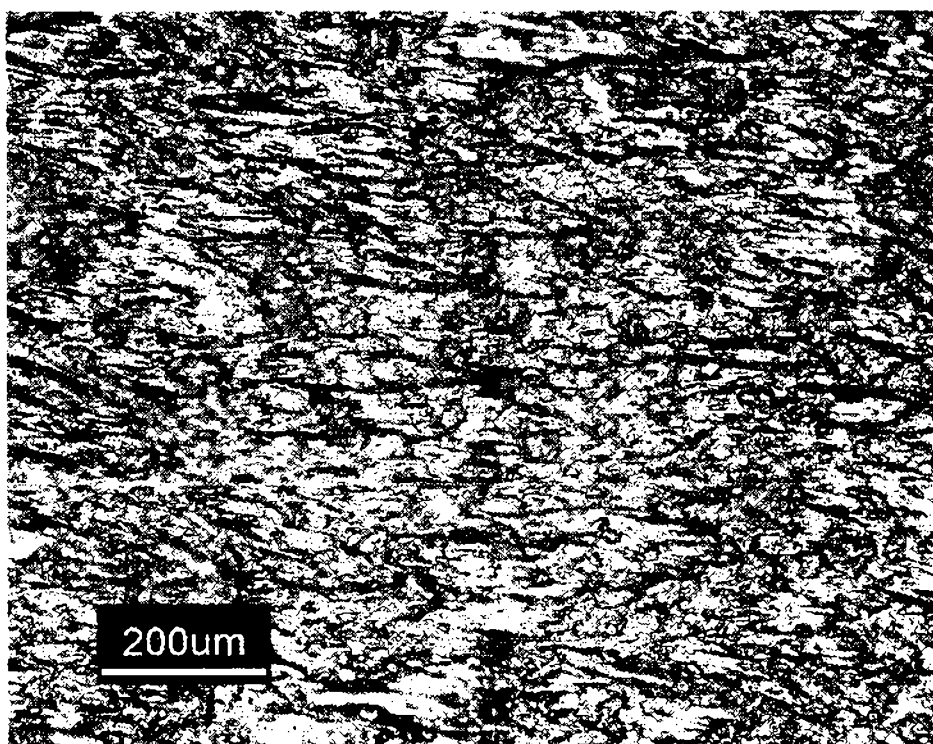


FIG.13

12/12

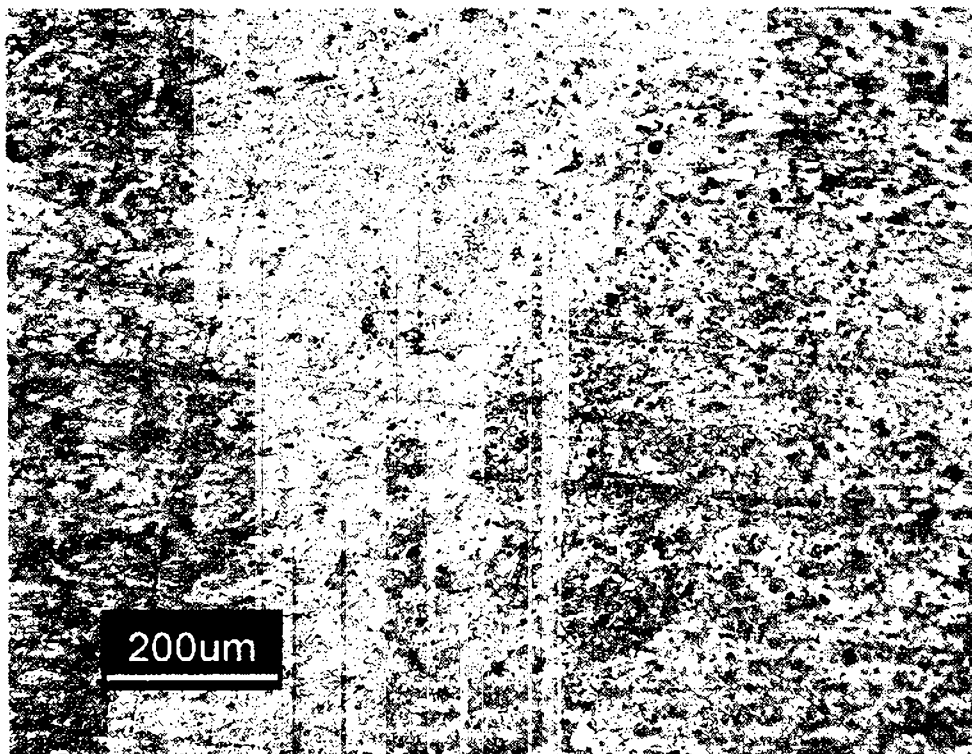


FIG.14