



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

(21) **PI0609850-9 A2**



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

(51) *Int.Cl.:*
C08L 23/00 (2010.01)
C08F 297/08 (2010.01)
C08F 4/646 (2010.01)
C08F 2/38 (2010.01)

(54) Título: **MISTURA POLIMÉRICA, PERFIL, GAXETA, ESPUMA E ARTIGO TERMOFORMADO**

(30) Prioridade Unionista: 16/09/2005 US 60/718,036,
17/03/2005 US PCT/US2005008917

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

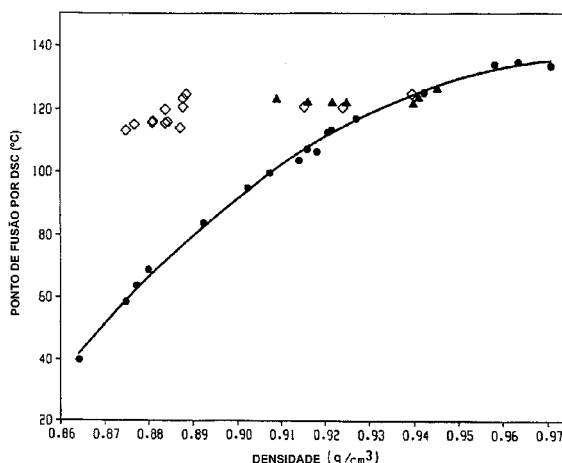
(72) Inventor(es): Felipe Martinez, Pankaj P. Gupta, Yunwa Wilson Cheung

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006009559 de 15/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/101999 de 28/09/2006

(57) Resumo: MISTURA POLIMÉRICA, PERFIL, GAXETA, ESPUMA E ARTIGO TERMOFORMADO. Obtém-se modificação de reologia de um interpolímero de etileno/ α -olefina misturando o interpolímero com pelo menos uma poliolefina ramificada. As poliolefinas podem ser homopolímeros ou interpolímeros e têm um índice de ramificação menor que 1. O interpolímero de etileno/ α -olefina é um copolímero em bloco tendo pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco mole. O bloco mole compreende uma quantidade maior de comonômeros que o bloco duro. O interpolímero tem um número de características únicas aqui divulgadas. O interpolímero de etileno/ α -olefina de reologia modificada, isto é, as misturas poliméricas resultantes, podem ser extrudadas ou moldadas em muitos artigos úteis, tais como películas, folhas, perfis, gaxetas, espumas, etc.



"MISTURA POLIMÉRICA, PERFIL, GAXETA, ESPUMA E ARTIGO TERMOFORMADO"

Campo da invenção

Esta invenção se refere à modificação de reologia de
5 interpolímeros de etileno/ α -olefina por misturação física e aos artigos compreendendo tais misturas.

Histórico da invenção

Tipicamente, combinam-se polímeros e numerosos aditivos em formulações que então são reticuladas totalmente para
10 melhorar propriedades de resistência do artigo acabado. O polímero de partida, antes da reticulação, deve ter propriedades de desempenho adequadas a fim de que ele possa ser formulado ou combinado com vários aditivos e manter ainda processabilidade. Por exemplo, numa operação
15 de revestimento de fios e cabos, a composição deve ter "resistência em verde", conhecida também como "resistência à fusão", para permanecer sobre o fio após revestimento, e não vergar ou deformar sobre o fio até curar a composição. Por outro lado, o fio terá pontos
20 finos e a composição perde o valor isolante. A composição deve também sofrer uma etapa de cura final e atingir boas propriedades físicas, tais como resistência à tração, alongamento, e módulo de 100% (resistência (interna) à deformação de 100%). A cura típica ocorre através do uso
25 de peróxido ou irradiação, e para polietileno em geral, a cura através do fenômeno da reticulação está bem documentada (vide, por exemplo, "Radiation Effects in Materials" (Efeitos da radiação em materiais), A. Charlesby, editor, Pergamon Press, 1960). O polietileno,
30 especialmente o polietileno de baixa densidade linear heterogêneo (LLDPE), quando exposto a um peróxido e/ou radiação em condições apropriadas, forma géis na construção do peso molecular.

Quando se usa um processo de extrusão de perfil, um
35 fabricante usualmente deseja um elastômero que "diminua cisalhamento" ou diminua em viscosidade com forças de cisalhamento aplicadas. Já que a queda de pressão por

toda uma matriz de extrusora e a amperagem requerida para girar um parafuso de extrusora estão diretamente relacionadas diretamente com a viscosidade do elastômero, uma redução na viscosidade do elastômero devido à diminuição de cisalhamento conduz necessariamente a uma queda de pressão menor e a um requisito de amperagem menor. O aumento de velocidade de parafuso se traduz em energia útil para a extrusora. Um aumento no decréscimo de cisalhamento também atrasa o começo de fratura superficial por fusão, um fenômeno que por outro lado limita a energia útil da extrusora. Usualmente, considera-se a fratura superficial por fusão um defeito de qualidade e, tipicamente, os fabricantes limitam a energia útil da extrusora e sofrem uma perda de produtividade para atingir uma taxa de produção que elimine substancialmente a fratura superficial por fusão. Quando se produz extrusões de perfis com paredes finas e uma geometria complexa, um fabricante procura um elastômero com elevada resistência à fusão ("MS") e rápida solidificação em resposta ao resfriamento além de bom comportamento de decréscimo de cisalhamento. Uma combinação de MS elevada e rápida solidificação em resposta ao resfriamento permite que um elemento seja extrudado quente e resfriado abaixo do temperatura de solidificação do elastômero antes que as forças gravitacionais e de extrusão conduzam a uma distorção de forma. Em última análise, para ampliar a aceitação de mercado, uma peça acabada deve também reter sua forma a despeito de exposição de curto prazo a uma elevada temperatura durante processamento, transporte ou uso eventual.

A despeito dos avanços ocorridos na técnica, há uma necessidade contínua de uma composição de poliolefina que tenha uma elevada resistência à fusão e também exiba o requisito de decréscimo de cisalhamento e processabilidade para muitas aplicações.

Sumário da invenção

As necessidades acima mencionadas são satisfeitas por vários aspectos da invenção. Em algumas incorporações, provêm-se aqui misturas poliméricas compreendendo um interpolímero de etileno/ α -olefina e pelo menos uma poliolefina ramificada com um índice de ramificação menor que 1. O interpolímero de etileno/ α -olefina usado nas misturas poliméricas possui uma ou mais das seguintes características: (a) tem M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e densidade, d , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e de d correspondem à relação:

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

(b) tem M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se caracteriza 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 mais alto pico de DSC e o mais alto pico de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

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

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

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

(d) tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, que se caracteriza por apresentar um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento, maior que o daquele de uma fração de

interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e um índice de fusão, densidade, e um conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou

(e) se caracteriza 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.

Numa incorporação, a interpolímero de etileno/ α -olefina tem M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e de d correspondem à relação:

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

Noutra incorporação, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se caracteriza 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 mais alto pico de DSC e o mais alto pico de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

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

Numa incorporação, o interpolímero de etileno/ α -olefina se caracteriza por uma recuperação elástica porcentual, R_e , em deformação de 300 por cento, e 1 ciclo, medida com uma película do interpolímero de etileno/ α -olefina moldada por compressão, e tem uma densidade, d , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a relação seguinte quando o

interpolímero de etileno/ α -olefina está substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481-1629(d)$, $R_e > 1491-1629(d)$, $R_e > 1501-1629(d)$, ou $R_e > 1511-1629(d)$.

Em algumas incorporações, a mistura polimérica compreende pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina e pelo menos uma poliolefina ramificada com um índice de ramificação menor que 1, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina tem: (a) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizada por ter um índice de bloco de pelo menos 0,5 e até cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3 ou (b) um índice de bloco médio maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3.

Em outras incorporações, o interpolímero de etileno/ α -olefina tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, que se caracteriza por apresentar um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que o daquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e um índice de fusão, densidade, e um conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina.

Em algumas incorporações, o interpolímero de etileno/ α -olefina se caracteriza 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.

Numa incorporação, a α -olefina é estireno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, 1,5-hexadieno, ou uma combinação dos mesmos.

Em algumas incorporações, o interpolímero de etileno/ α -

olefina tem um índice de fusão na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 2000 g/10 minutos, de cerca de 1 a cerca de 1500 g/10 minutos, de cerca de 2 a cerca de 1000 g/10 minutos, ou de cerca de 5 a cerca de 500 g/10 minutos medido de acordo com ASTM D-1238, Condição 190°C/2,16 kg.

5 Numa incorporação, o interpolímero de etileno/ α -olefina está presente na faixa de cerca de 5% a cerca de 95%, de cerca de 50% a cerca de 90%, ou de cerca de 70% a cerca de 90% em peso da composição total.

10 Em algumas incorporações, nas misturas poliméricas aqui providas, a poliolefina é um polipropileno de elevada resistência à fusão ou um polipropileno modificado para impacto. Numa incorporação, o polipropileno tem uma resistência à fusão de pelo menos 15 cN ou de pelo menos 15 25 cN.

Numa incorporação, a poliolefina é um polietileno, tal como um polietileno de baixa densidade. Noutra incorporação, o polietileno de baixa densidade se caracteriza por uma resistência à fusão, MS, e um índice de fusão, I_2 , sendo que a resistência à fusão e o índice de fusão satisfazem a seguinte relação: $MS > 24,1 - 18,0 \cdot \log_{10}(I_2)$. Noutra incorporação, o polietileno de baixa densidade tem uma resistência à fusão de pelo menos 15 cN ou de pelo menos 25 cN.

25 Em algumas incorporações, a mistura polimérica compreende ainda pelo menos um aditivos. Os aditivos para uso nas misturas poliméricas incluem, mas não se limitam a um agente de deslizamento, um agente antiaderente, um plastificante, um antioxidante, um estabilizador de UV, 30 um pigmento ou corante, uma carga, um lubrificante, um agente antinévoa, um auxiliar de fluxo, um agente de acoplamento, um agente reticulador, um agente nucleante, um tensoativo, um solvente, um retardador de chama, um agente antiestático, ou uma combinação dos mesmos.

35 Provêm-se também perfis, gaxetas, espumas, artigos termoformados compreendendo a mistura polimérica. Os perfis e gaxetas aqui providos podem ser preparados por

extrusão de perfil.

Provêm-se ainda métodos para fabricar um artigo, compreendendo um interpolímero de etileno/ α -olefina com uma poliolefina ramificada. O interpolímero de etileno/ α -olefina usado nos métodos está descrito acima e aqui em outros lugares.

Aspectos adicionais da invenção e características e propriedades de várias incorporações da invenção tornam-se óbvias com a descrição seguinte.

10 Breve descrição dos desenhos

A Figura 1 mostra a relação entre ponto de fusão/densidade para os polímeros inventivos (representados por losangos) comparada com a dos copolímeros aleatórios tradicionais (representados por 15 círculos) e copolímeros de Ziegler-Natta (representados por triângulos).

A Figura 2 mostra pontos plotados de delta DSC-CRYSTAF como uma função de entalpia de fusão de DSC para vários polímeros. Os losangos representam copolímeros de 20 etileno/octeno aleatórios; os quadrados representam os polímeros dos Exemplos 1-4; os triângulos representam os polímeros dos Exemplos 5-9; e os círculos representam os polímeros do Exemplos 10-19. Os símbolos "X" representam os polímeros dos Exemplos A*-F*.

25 A Figura 3 mostra o efeito da densidade sobre a recuperação elástica para películas orientadas compreendendo interpolímeros inventivos (representados pelos quadrados e círculos) e copolímeros tradicionais (representados pelos triângulos que são vários polímeros 30 AFFINITY[®] de Dow). Os quadrados representam copolímeros de etileno/buteno inventivos; e os círculos representam copolímeros de etileno/octeno inventivos.

A Figura 4 é um gráfico de conteúdo de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno fracionadas por TREF 35 contra temperatura de eluição de TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (representado pelos círculos) e o dos Exemplos Comparativos E* e F* (representado pelos

símbolos "X"). Os losangos representam copolímeros de etileno/octeno aleatórios tradicionais.

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

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

A Figura 7 mostra um gráfico de TMA (1 mm) contra o módulo de flexão para alguns polímeros inventivos (representados por losangos), comparado com alguns polímeros conhecidos. Os triângulos representam vários
20 polímeros VERSIFY® de Dow; os círculos representam vários copolímeros de etileno/estireno aleatórios; e os quadrados representam vários polímeros AFFINITY® de Dow.

A Figura 8 é um gráfico de resistência à fusão como uma função do índice de fusão, I_2 , para vários polímeros de
25 etileno antes de modificação de reologia. Na figura, os triângulos representam o polímero do Exemplo 11, os quadrados brancos representam o polímero do Exemplo 6, os círculos representam o polímero AFFINITY® VP8770, e os quadrados pretos representam o polímero ENGAGE® 8100
30 produzido por The Dow Chemicals Company.

A Figura 9 mostra pontos plotados obtidos de medidas de resistência à fusão para o polímero do Exemplo 6, polietileno de baixa densidade (LDPE 662i), e misturas dos mesmos.

35 A Figura 10 mostra pontos plotados obtidos de medidas de resistência à fusão para o polímero do Exemplo 6, polietileno de baixa densidade (LDPE 620), e misturas dos

mesmos.

A Figura 11 mostra pontos plotados de temperatura de pico de cristalização (representados pelos triângulos) e de temperatura de pico de fusão (representados pelos círculos) como uma função da porcentagem em peso de LDPE 620 numa mistura com o polímero do Exemplo 6.

A Figura 12 mostra pontos plotados de módulo de perda, G'' , como um função da temperatura para o polímero do Exemplo 6, LDPE 620, e misturas dos mesmos.

10 A Figura 13 mostra micrógrafos para o polímero do Exemplo 6, LDPE 620, e misturas dos mesmos.

A Figura 14 mostra pontos plotados de viscosidade como uma função da temperatura para o polímero do Exemplo 6, LDPE 620, e misturas dos mesmos.

15 A Figura 15 mostra pontos plotados de comportamento de decréscimo de cisalhamento para o polímero do Exemplo 6, LDPE 620, e misturas dos mesmos.

A Figura 16 mostra pontos plotados de comportamento de tensão-deformação para o polímero do Exemplo 6, LDPE 620, e misturas dos mesmos.

A Figura 17 mostra pontos plotados de comportamento de decréscimo de cisalhamento para o polímero do Exemplo 19a, um polipropileno (designado como "PF814"), e misturas dos mesmos.

25 A Figura 18 mostra pontos plotados de comportamento de cristalização para um polipropileno (designado como "PF814"), e suas misturas com o polímero do Exemplo 19a.

A Figura 19 mostra pontos plotados de medidas de resistência à fusão para o polímero do Exemplo 19a, um polipropileno (designado como "PF814"), e misturas dos mesmos.

30 A Figura 20 mostra um gráfico de resistência à fusão contra taxa de fluxo de massa fundida ("MFR"), I_2 , para o polímero do Exemplo 19a, um polipropileno (designado como "PF814"), e misturas dos mesmos.

35 Nas Figuras 9-16: representa-se LDPE 662i por " L^1 "; representa-se LDPE 620 por " L^2 "; representa-se uma

mistura de 15% de LDPE 622i/85% de polímero 6 por "1";
representa-se uma mistura de 30% de LDPE 622i/70% de
polímero 6 por "2"; representa-se uma mistura de 15% de
LDPE 620/85% de polímero 6 por "3"; representa-se uma
5 mistura de 30% de LDPE 620/70% de polímero do Exemplo 6
por "4"; representa-se uma mistura de 50% de LDPE 620/50%
de polímero do Exemplo 6 por "5"; representa-se uma
mistura de 70% de LDPE 620/30% de polímero do Exemplo 6
por "6"; e representa-se uma mistura de 85% de LDPE
10 620/15% de polímero do Exemplo 6 por "7".

Nas Figuras 17-20: representa-se PP PF814 por "P¹";
representa-se uma mistura de 15% de PP PF814/85% de
polímero do Exemplo 19a por "8"; representa-se uma
mistura de 30% de PP PF814/70% de polímero do Exemplo 19a
15 por "9"; representa-se uma mistura de 50% de PP PF814/50%
de polímero do Exemplo 19a por "10"; representa-se uma
mistura de 70% de PP PF814/30% de polímero do Exemplo 19a
por "11"; e representa-se uma mistura de 85% de PP
PF814/15% de polímero do Exemplo 19a por "12".

20 Descrição detalhada da invenção

Definições gerais

Tal como se usa aqui, o termo "modificação de reologia"
significa mudança na reologia de fusão refletida como
mudança na viscosidade de cisalhamento de um polímero
25 determinada por espectroscopia dinâmico-mecânica.
Preferivelmente a resistência à fusão e o endurecimento
por alongamento de viscosidade de extensível embora
mantendo a viscosidade de cisalhamento elevada (que é a
viscosidade medida num cisalhamento de 100 rad/s por DMS)
30 a fim de que um polímero exiba mais resistência ao
estiramento durante alongamento de polímero fundido em
baixas condições de cisalhamento (que é a viscosidade
medida num cisalhamento de 0,1 rad/s por DMS) e não
sacrifique a energia útil em condições de cisalhamento
35 elevado.

"Polímero" significa um composto polimérico preparado
polimerizando monômeros do mesmo tipo ou de tipos

diferentes. O termo genérico "polímero" abrange os termos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero" bem como "interpolímero".

"Interpolímero" significa um polímero preparado pela
5 polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (que usualmente se emprega referindo-se a um polímero preparado a partir de dois tipos diferentes de monômeros) assim como o termo "terpolímero"
10 (que usualmente se emprega referindo-se a um polímero preparado a partir de três tipos diferentes de monômeros). Ele também abrange polímeros produzidos polimerizando quatro ou mais tipos de monômeros.

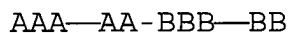
O termo "interpolímero de etileno/ α -olefina" refere-se,
15 geralmente, aos polímeros compreendendo etileno e uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Preferivelmente, o etileno compreende a fração molar majoritária de todo o polímero, isto é o etileno compreende pelo menos 50 por cento molar de todo o
20 polímero. Mais preferivelmente, o etileno compreende pelo menos cerca de 60 por cento molar, pelo menos cerca de 70 por cento molar, ou pelo menos cerca de 80 por cento molar, com o restante substancial de todo o polímero compreendendo pelo menos um outro comonômero que seja
25 preferivelmente uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a composição preferida compreende um conteúdo de etileno maior que cerca de 80 por cento molar de todo o polímero e um conteúdo de octeno de cerca de 10 a cerca de 15,
30 preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 20 por cento molar de todo o polímero. Em algumas incorporações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina não incluem aqueles produzidos em baixos rendimentos ou em quantidade mínima ou como um subproduto de um processo químico. Embora os
35 interpolímeros de etileno/ α -olefina possam ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de etileno/ α -olefina quando produzidos estão substancialmente puros e

freqüentemente compreendem um componente majoritário do produto de reação de um processo de polimerização.

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

$$(AB)_n$$

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



Em outras incorporações ainda, os copolímeros em bloco usualmente não têm um terceiro tipo de bloco compreendendo comonômeros diferentes. Já em outras incorporações, cada bloco A e cada bloco B tem monômeros ou comonômeros substancialmente distribuídos aleatoriamente dentro do bloco. Em outras palavras, nem o bloco A nem o bloco B compreende dois ou mais subsegmentos (ou sub-blocos) de composição distinta, tal como um segmento de ponta, que tem uma composição

substancialmente diferente da do resto do bloco.

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

Freqüentemente, os segmentos moles podem estar presentes num interpolímero em bloco de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco, preferivelmente de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 15 a cerca de 85 por cento em peso, de cerca de 20 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 25 por cento em peso a cerca de 75 por cento em peso, de cerca

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

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

O termo "copolímero em multiblocos" ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero compreendendo duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintos (referidos como "blocos"), preferivelmente ligados linearmente, isto é, um polímero compreendendo unidades diferenciadas quimicamente que se unem ponta com ponta com respeito à funcionalidade etilênica polimerizada, ao invés de maneira pendente ou enxertada. Numa incorporação

preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporado nos mesmos, na densidade, na quantidade de cristalinidade, no tamanho de cristalito atribuível a um polímero de tal composição, no tipo ou grau de taticidade (isotático ou sindiotático), na regio-regularidade ou regio-irregularidade, na quantidade de ramificação, incluindo ramificação de cadeia longa ou hiper-ramificação, na homogeneidade, ou em qualquer outra propriedade química ou física. Os copolímeros em multiblocos se caracterizam pelas distribuições únicas tanto de índice de polidispersividade (PDI ou M_w/M_n), de distribuição de comprimento de bloco e/ou como pela distribuição de número de blocos devido ao processo único de manufatura dos copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos num processo contínuo, os polímeros possuem desejavelmente PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente de 1,8 a 2,5, mais preferivelmente de 1,8 a 2,2, e muitíssimo preferivelmente de 1,8 a 2,1. Quando produzidos num processo por batelada ou semibatelada, os polímeros possuem PDI de 1,0 a 2,9, preferivelmente de 1,3 a 2,5, mais preferivelmente de 1,4 a 2,0, e muitíssimo preferivelmente de 1,4 a 1,8.

Na descrição seguinte, todos os números aqui divulgados são valores aproximados, independentemente se for usado com o termo "cerca de" ou "aproximado" juntamente com o mesmo. Eles podem variar em 1 por cento, 2 por cento, 5 por cento, ou, algumas vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que se divulgar um intervalo numérico com um limite inferior, R^L , e um limite superior, R^U , qualquer número que cair dentro do intervalo estará especificamente divulgado. Em particular, os números seguintes dentro do intervalo estão especificamente divulgados: $R = R^L + k * (R^U - R^L)$, sendo que k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, isto é, k é 1 por cento, 2 por cento, 3 por cento, 4 por cento, 5 por cento, ..., 50 por cento, 51 por cento, 52 por cento, ..., 95 por cento, 96 por cento, 97 por cento, 98 por

cento, 99 por cento, ou 100 por cento. Além disso, qualquer intervalo numérico definido por dois números R tal como definido acima também está especificamente divulgado.

5 Incorporações da invenção provêm modificação de reologia de um novo interpolímero de etileno/ α -olefina misturando o interpolímero com pelo menos uma poliolefina ramificada. A resistência à fusão do interpolímero pode ser aumentada significativamente misturando pelo menos
10 uma poliolefina ramificada, tais como polietileno de baixa densidade e polipropileno de elevada resistência à fusão. As misturas poliméricas possuem propriedades físicas e mecânicas únicas que são apropriadas para fabricar um artigo extrudado ou moldado para uma
15 variedade de aplicações. As misturas têm um bom balanço entre limite de resistência à tração, resistência à fusão, e processabilidade. As misturas também têm uma boa combinação de flexibilidade, resistência térmica, recuperação elástica, deformação por compressão e
20 resistência à abrasão.

Interpolímeros de Etileno/ α -Olefina

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

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

das variáveis correspondem à seguinte relação:

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

preferivelmente

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

5 preferivelmente

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

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

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

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

$$30 \quad \Delta T \geq 0,1299 (\Delta H) + 64,38, \text{ e mais preferivelmente,}$$

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

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

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

Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem uma fração molecular que elui entre 40°C
15 e 130°C quando fracionados utilizando Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura ("TREF"), caracterizado pelo fato de dita fração ter um teor de comonômero molar maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o de
20 uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o interpolímero de etileno aleatório comparável contém o(s) mesmo(s) comonômero(s) e possui um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no
25 polímero total) na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco e/ou do interpolímero comparável possui o teor de comonômero total na faixa de
30 10 por cento em peso da do interpolímero em bloco.

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

quando o interpolímero de etileno/ α -olefina é substancialmente isento de uma fase reticulada:

Re > 1481-1629(d); e preferivelmente

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

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

Re \geq 1511-1629(d).

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

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

Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem (1) um relação de módulo de armazenamento, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$, de 1 a 50, preferivelmente de 1 a 20, mais preferivelmente de 1 a 10; e/ou (2) a uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento, especialmente inferior a 60 por cento, inferior a 50 por cento, ou inferior a 40 por cento, até uma deformação permanente à compressão de 0 por cento.

Em outras concretizações ainda, os interpolímeros de etileno/ α -olefina possuem uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, inferior a 70 por cento, inferior a 60 por cento, ou inferior a 50 por cento. Preferivelmente, a deformação permanente à compressão a 70°C dos interpolímeros é inferior a 40 por cento, inferior a 30 por cento, inferior a 20 por cento,

e pode chegar até cerca de 0 por cento.

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

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

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

ditos interpolímeros em bloco possuem pelo menos uma tal fração tendo um teor de comonômero molar mais alto do que a fração correspondente do interpolímero comparável.

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

determinada a área FWHM. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo-se a altura de pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF. Uma curva de calibração para o teor de comonômero é feita utilizando-se copolímeros de etileno/ α -olefina aleatórios, plotando-se o teor de comonômero de NMR versus relação de área FWHM do pico TREF. Para esse método infravermelho, a curva de calibração é gerada para o mesmo tipo de comonômero de interesse. O teor de comonômero de pico TREF do polímero inventivo pode ser determinado fazendo-se referência a essa curva de calibração utilizando sua relação de área FWHM de metila:metileno [CH_3/CH_2] do pico TREF.

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

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

A Figura 4 descreve graficamente uma concretização dos interpolímeros em bloco de etileno e 1-octeno onde um gráfico do teor de comonômero versus temperatura de eluição TREF para diversos interpolímeros de etileno/1-octeno comparáveis (copolímeros aleatórios) são ajustados

a uma linha representando $(-0,2013)T + 20,07$ (linha cheia). A linha para a equação $(-0,2013)T + 21,07$ é representada por uma linha pontilhada. Também são representados os teores de comonômero para frações de diversos interpolímeros de etileno/1-octeno em bloco da invenção (copolímeros em multibloco). Todos as frações de interpolímero em bloco possuem teor de 1-octeno significativamente mais alto do que qualquer linha em temperaturas de eluição equivalentes. Esse resultado é característico do interpolímero da invenção e acredita-se que se deve à presença de blocos diferenciados nas cadeias poliméricas, de natureza tanto cristalina como amorfa.

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

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

preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem
5 quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada utilizando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato
10 de dita fração ter um teor de comonômero molar mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento mais alto, mais preferivelmente pelo menos 10, 15, 20 ou 25 por cento mais alto, do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas
15 temperaturas, sendo que dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s), preferivelmente é o(s) mesmo(s) comonômero(s), e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de
20 10 por cento da do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso da do
25 interpolímero em bloco. Preferivelmente, os interpolímeros acima são interpolímeros de etileno e pelo menos uma α -olefina, especialmente os interpolímeros tendo uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm³,
30 e mais especialmente para polímeros tendo mais de cerca de 1 mole por cento de comonômero, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade $(-0,1356)T + 13,89$, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade
35 $(-0,1356)T + 14,93$, e o mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo

comparado, medido em °C.

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

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

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

Em outro aspecto ainda, o polímero inventivo é um interpolímero olefínico preferivelmente compreendendo

etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferívelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando-se incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração que tenha uma temperatura de eluição ATREF maior ou igual a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

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

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

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

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

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

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

(CH₃) dividido pelo sinal de medição (CH₂) é sensível ao teor de comonômero do polímero medido em solução e sua resposta é calibrada com padrões de copolímero de etileno alfa-olefina conhecidos.

5 O detector quando utilizado com instrumento ATREF provê tanto um resposta ao sinal de concentração (CH₂) como de composição (CH₃) do polímero eluído durante o processo ATREF. Uma calibração específica de polímero pode ser criada medindo-se a relação de área do CH₃ para CH₂ para
10 os polímeros com teor de comonômero conhecido (preferivelmente medido através de NMR). O teor de comonômero de um pico ATREF de um polímero pode ser avaliado aplicando-se a calibração de referência da relação das áreas para a resposta individual de CH₃ e CH₂
15 (ou seja, a relação de área CH₃/CH₂ versus o teor de comonômero).

A área dos picos pode ser calculada utilizando-se um cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) após aplicar as linhas de referência apropriadas para integrar
20 as respostas individuais ao sinal do cromatograma TREF. O cálculo de largura máxima/metade do máximo baseia-se na relação da área de resposta de metila para metileno [CH₃/CH₂] do detector infravermelho ATREF, onde o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, e então
25 a área FWHM é determinada. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a área sob a curva entre T1 e T2, onde T1 e T2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando-se
30 uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF.

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

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

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

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

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

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

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

homopolímero de polietileno de alta densidade, se os valores reais para os "segmentos duros" não estiverem disponíveis. Para os cálculos aqui efetuados, T_A é de 372°K , P_A é 1.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

perda de volume) inferior a 90 mm^{-3} . A Figura 7 mostra o TMA (1mm) versus módulo de flexão para os polímeros da invenção, em comparação com outros polímeros conhecidos. Os polímeros da invenção possuem balanço de flexibilidade-resistência térmica significativamente melhor do que os outros polímeros.

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

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

O processo para fabricar os polímeros foi descrito nos pedidos de patente: Pedido provisório americano No. 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; Pedido provisório americano No. 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/662.939, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/5662938, depositado em 17 de março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008916, depositado em 17 de março de 2005; Pedido PCT No.

PCT/US2005/008915, depositado em 17 de março de 2005; e Pedido PCT No. PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005, todas aqui incorporados por referência em sua totalidade. Por exemplo, um tal método compreende

5 contatar etileno e opcionalmente um ou mais monômeros polimerizáveis por adição que não etileno sob condições de polimerização por adição com uma composição catalisador compreendendo:

10 a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

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

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

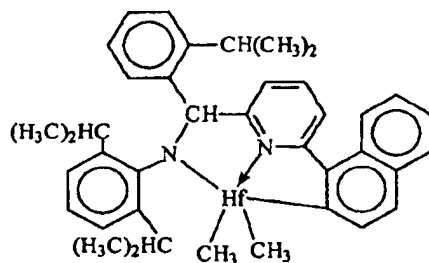
15 mais preferivelmente inferior a 5 por cento do índice de incorporação de comonômero de catalisador (A), e

(c) um agente de translado de cadeia.

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

20 Catalisador (A1) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]háfênio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN

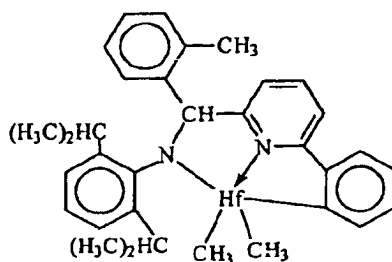
25 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



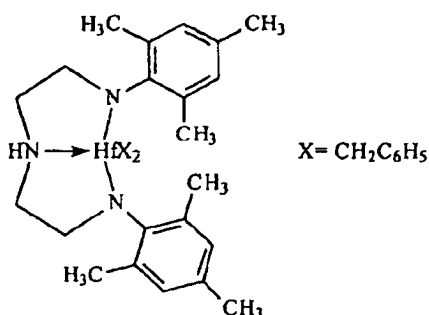
Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-metilfenil)(1,2-fenileno(6-piridin-2-diil)metano)]háfênio, preparado de acordo com os

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

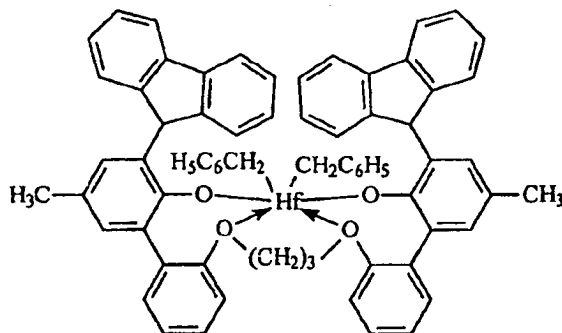
04/24740.



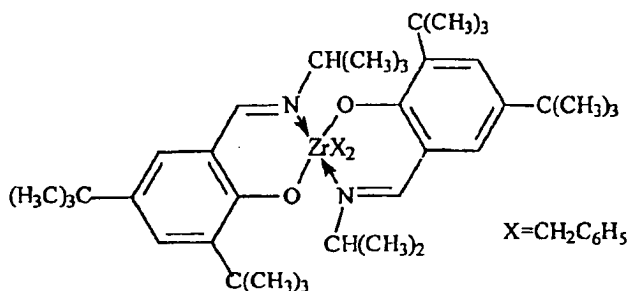
Catalisador (A3) é dibenzil bis[N,N'-((2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilenodiamino)]háfnio.



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

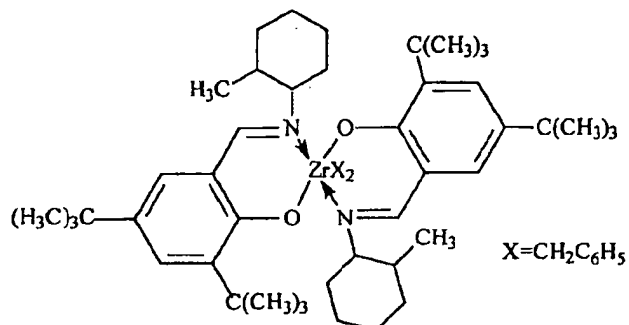


Catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-
10 butilfenileno) (1-(N-(1-metiletil)imino)metil) (2-oxoil) zircônio

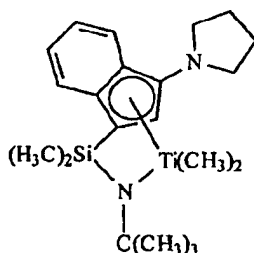


Catalisador (B2) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-
10 butilfenileno) (1-(N-(1-metiletil)imino)metil) (2-oxoil) zircônio

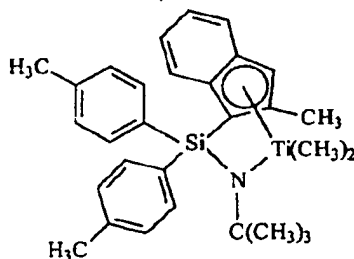
butilfenileno) (1-(N-(2-metilciclohexil)-imino)metil) (2-oxoil)zircônio



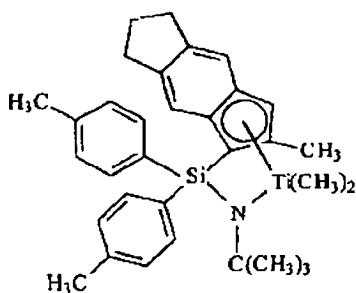
Catalisador (C1) é dimetil (t-butilamido)dimetil(3-N-
 5 pirrolil-1,2,3,3a,7a, η -inden-1-il)silanotitânio
 preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos
 de USP 6.268.444;



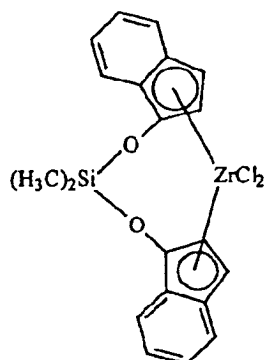
Catalisador (C2) é dimetil (t-butilamido)di(4-
 10 metilfenil) (2-metil-1,2,3,3a,7a, η -inden-1-
 il)silanotitânio preparado substancialmente de acordo com
 os ensinamentos de US-A-2003/004286;



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



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



Agentes de Translado

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

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

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

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

retração, e melhor aceitação de óleo e carga.

Os interpolímeros da invenção também exibem uma relação inédita de cristalização e distribuição de ramificação. Ou seja, os interpolímeros da invenção possuem uma
5 diferença relativamente grande entre a temperatura de pico mais alta medida utilizando CRYSTAF e DSC como função de calor de fusão, especialmente se comparados com os copolímeros aleatórios contendo os mesmos monômeros e nível de monômero ou misturas físicas de polímeros, tal
10 como uma mistura de um polímero de alta densidade e de um copolímero de densidade mais baixa, a uma densidade total equivalente. Acredita-se que essa característica inédita dos interpolímeros da invenção deve-se à distribuição inédita do comonômero em blocos na cadeia polimérica
15 principal. Em especial, os interpolímeros da invenção podem compreender blocos alternados de teor de comonômero diferente (incluindo blocos de homopolímero). Os interpolímeros da invenção também compreendem uma distribuição em número e/ou tamanho de bloco de blocos de
20 polímero de densidade e teor de comonômero diferentes, que é um tipo de distribuição Schultz-Flory. Além disso, os interpolímeros da invenção também possuem um perfil inédito de ponto de fusão de pico e de temperatura de cristalização que é substancialmente independente da
25 densidade de polímero, módulo e morfologia. Numa concretização preferida, a ordem microcristalina dos polímeros demonstra esferulitos característicos e lâminas que são distinguíveis de copolímeros aleatório ou em bloco, mesmo em valores PDI que são inferiores a 1,7, ou
30 mesmo inferiores a 1,5, até mesmo inferior a 1,3. Além disso, os interpolímeros da invenção podem ser preparados utilizando técnicas para influenciar o grau ou nível de formação de blocos. Ou seja, a quantidade de comonômero e a extensão de cada bloco ou segmento de
35 polímero pode ser alterada controlando-se a relação e o tipo de catalisadores e do agente de translado, bem como a temperatura de polimerização, e outras variáveis de

polimerização. Um benefício surpreendente deste fenômeno é a descoberta de que, à medida que o grau de formação de blocos é aumentada, as propriedades ópticas, resistência à ruptura e as propriedades de recuperação a alta temperatura são melhoradas. Em especial, a opacidade diminui, ao passo que as propriedades de transparência, resistência à ruptura e de recuperação a alta temperatura aumentam à medida que aumenta o número médio de blocos no polímero. Selecionando-se os agentes de translado e as combinações de catalisador com capacidade de transferência de cadeia desejada (altas taxas de translado com baixos níveis de terminação de cadeia) outras formas de terminação de polímero são eficientemente suprimidas. Conseqüentemente, observa-se pouca ou nenhuma eliminação de β -hidreto na polimerização de misturas de comonômero de etileno/ α -olefina de acordo com concretizações da invenção e os blocos cristalinos resultantes são altamente ou substancialmente completamente lineares, possuindo pouca ou nenhuma ramificação de cadeia longa.

Polímeros com extremidades de cadeia altamente cristalinas podem ser seletivamente preparados de acordo com concretizações da invenção. Em aplicações de elastômero, a redução da quantidade relativa de polímero que termina com bloco amorfo reduz o efeito de diluição intermolecular em regiões cristalinas. Esse resultado pode ser obtido selecionando-se agentes de translado de cadeia e catalisadores que possuem uma resposta apropriada a hidrogênio ou outros agentes terminador de cadeia. Especificamente, se o catalisador que produz polímero altamente cristalino for mais suscetível à terminação de cadeia (tal como mediante o uso de hidrogênio) do que o catalisador responsável em produzir o segmento polimérico menos cristalino (tal como através de maior incorporação de comonômero, regio-erro, ou formação de polímero atático), então os segmentos polimérico altamente cristalino preferivelmente povoará

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

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

Embora os interpolímeros de etileno/ α -olefina sejam
30 polímeros preferidos, outros polímeros de etileno/ α -olefina podem também ser usados. Olefinas são usadas na presente invenção referem-se a uma família de compostos baseados em hidrocarboneto insaturado com pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. Dependendo da seleção de
35 catalisadores, qualquer olefina pode ser usada em concretizações da invenção. Preferivelmente, olefinas apropriadas são os compostos alifáticos e aromáticos C_3 -

C₂₀ contendo insaturação vinílica, bem como os compostos cíclicos, tal como o ciclobuteno, ciclopenteno, dicitopentadieno e norborneno, inclusive, porém não limitado a, norborneno substituído na posição 5 e 6 com grupos hidrocarbila ou ciclohidrocarbila C₁-C₂₀. São também incluídas as misturas de tais olefinas, bem como as misturas de tais olefinas com compostos de diolefina C₄-C₄₀.

Exemplos de monômeros olefínicos incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etilideno, norborneno, ciclopenteno, ciclohexeno, dicitopentadieno, cicloocteno, dienos C₄-C₂₀, inclusive, porém não limitado a 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, outras α -olefinas C₄-C₂₀ e similares. Em certas concretizações, a α -olefina é propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno ou uma combinação dos mesmos. Embora qualquer hidrocarboneto contendo um grupo vinila possa ser potencialmente utilizado nas concretizações da invenção, questões práticas tais como disponibilidade de monômero, custo e a capacidade de convenientemente remover monômero não reagido do polímero resultante podem tornar-se mais problemáticas, à medida que o peso molecular do monômero tornar-se alto demais.

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

etileno, estireno e uma alfa-olefina C₃-C₂₀, opcionalmente compreendendo um dieno C₄-C₂₀, com propriedades melhoradas podem ser preparados.

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

Uma classe de polímeros desejáveis que pode ser preparada de acordo com as concretizações da invenção são os interpolímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina C₃-C₂₀, especialmente propileno, e opcionalmente um ou
35 mais monômeros de dieno. α -olefinas preferidas para uso nesta concretização da presente invenção são designadas pela fórmula CH₂=CHR*, onde R* é um grupo alquila linear

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

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

Em algumas concretizações, os interpolímeros da invenção feitos com dois catalisadores que incorporam quantidades de comonômero diferentes possuem uma relação de peso de blocos formados de 95:5 a 5:95. Os polímeros elastoméricos possuem desejavelmente um teor de etileno de 20 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por

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

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

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

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

10 A quantidade do interpolímero de etileno/ α -olefina na mistura polimérica aqui divulgada pode ser de cerca de 5 a 95 por cento em peso, de cerca de 10 a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 20 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 30 a cerca de 70 por cento em peso, de 15 cerca de 10 a cerca de a cerca de 50 por cento em peso, de cerca de 50 a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 60 a cerca de 90 por cento em peso, ou de cerca de 70 a 90 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Em algumas incorporações, a quantidade do 20 interpolímero de etileno/ α -olefina na mistura polimérica aqui divulgada é de cerca de 15%, 30%, 50%, 70% ou 85% do peso total da mistura polimérica.

Poliiolefinas

Tal como acima discutido, as misturas poliméricas 25 compreendem pelo menos uma poliolefina ramificada que pode melhorar ou modificar a reologia do interpolímero de etileno/ α -olefina. Pode ser usada qualquer poliolefina termoplástica ramificada com um índice de ramificação menor que 1. O índice de ramificação quantifica o grau de 30 ramificação de cadeia longa num polímero termoplástico selecionado. Preferivelmente, o índice de ramificação é menor que cerca de 0,9, 0,8, 0,7, 0,6 ou 0,5. Em algumas incorporações, o índice de ramificação é menor que cerca de 0,01, menor que cerca de 0,001, menor que cerca de 35 0,0001, menor que cerca de 0,00001, ou menor que cerca de 0,000001. O índice de ramificação é definido pela seguinte equação:

$$g' = \frac{IV_{Br}}{IV_{Lin}} \Big|_{M_w}$$

onde g' é o índice de ramificação, IV_{Br} é a viscosidade
 5 intrínseca do polímero termoplástico ramificado (por
 exemplo, LDPE ou polipropileno) e IV_{Lin} é a viscosidade
 intrínseca do polímero termoplástico linear
 correspondente tendo o mesmo peso molecular médio
 10 ponderal do polímero termoplástico ramificado e, no caso
 de copolímeros e terpolímeros, substancialmente a mesma
 proporção molecular relativa ou proporções de unidades
 monoméricas.

Viscosidade intrínseca, também conhecida como número de
 viscosidade limite, em seu sentido mais geral é uma
 15 medida da capacidade de uma molécula de polímero melhorar
 a viscosidade de uma solução. Isto depende tanto do
 tamanho como da forma da molécula de polímero dissolvida.
 Daí, numa comparação de um polímero não linear com um
 polímero linear de substancialmente mesmo peso molecular
 20 médio ponderal, ela é uma indicação de configuração da
 molécula de polímero não linear. De fato, a razão acima
 de viscosidades intrínsecas é uma medida do grau de
 ramificação do polímero não linear. Um método para
 determinar a viscosidade intrínseca de material de
 25 polímero de propileno está descrita por Elliott et al.,
 J. App. Poly. Sci., 14, páginas 2947-2963 (1970). Nesta
 especificação determina-se, em cada caso, a viscosidade
 intrínseca com o polímero dissolvido em deca-
 hidronaftaleno a 135°C. Outro método para medir a
 30 viscosidade intrínseca de um polímero é ASTM D5225-98-
 "Standard Test Method for Measuring Solution Viscosity of
 Polymers with a Differential Viscosimeter" (Método de
 teste padrão para medir viscosidade em solução de
 polímeros com viscosímetro diferencial), que aqui se
 35 incorpora totalmente por referência.

Poliiolefinas termoplásticas ramificadas apropriadas
 incluem, mas não se limitam a, polietileno ramificado
 (por exemplo, polietileno de baixa densidade),

polipropileno ramificado. Preferivelmente, uma poliolefina termoplástica ramificada tem uma resistência à fusão relativamente elevada. Especificamente, a resistência à fusão de poliolefina termoplástica ramificada é pelo menos 25% maior que a da poliolefina termoplástica linear correspondente com o mesmo peso molecular médio ponderal. Em alguns casos, a resistência à fusão de uma poliolefina termoplástica ramificada é cerca de 50% maior, cerca de 75% maior, cerca de 100% maior, ou cerca de 150% maior que a da poliolefina termoplástica linear correspondente. Em algumas incorporações, a resistência à fusão de uma poliolefina termoplástica ramificada é de pelo menos cerca de 10 cN, pelo menos cerca de 15 cN, pelo menos cerca de 20 cN, pelo menos cerca de 25 cN, pelo menos cerca de 30 cN, pelo menos cerca de 35 cN, ou pelo menos cerca de 40 cN. Em algumas incorporações, o módulo de elasticidade de 1% da poliolefina termoplástica ramificada é maior ou igual a cerca de 130.000 psi. Ele também pode ser maior que cerca de 150.000 psi, maior que cerca de 170.000 psi, ou maior que cerca de 200.000 psi. Tipicamente, a deformação por compressão a 70°C de tais poliolefinas é maior que cerca de 50 por cento. Em algumas incorporações, a deformação por compressão a 70°C é maior que cerca de 60 por cento, maior que cerca de 70 por cento, maior que cerca de 80 por cento, ou maior que cerca de 90 por cento.

Pode ser usada qualquer quantidade de uma poliolefina termoplástica ramificada contanto que a quantidade seja suficiente para modificação de reologia do interpolímero de etileno/ α -olefina. Tipicamente, uma poliolefina ramificada está presente numa quantidade de cerca de 5 por cento em peso até cerca de 95% da composição de mistura total, preferivelmente de cerca de 10% a cerca de 90%, de cerca de 15% a cerca de 80%, de cerca de 20% a cerca de 70% ou de cerca de 30% a cerca de 45%. Em algumas incorporações, uma poliolefina ramificada está

presente numa quantidade maior que zero mas menor que cerca de 50 por cento em peso da composição de mistura total, preferivelmente de cerca de 5% a cerca de 45%, de cerca de 10% a cerca de 35%, ou de cerca de 15% a cerca de 30 por cento do peso total da mistura polimérica.

As poliolefinas apropriadas são polímeros derivados de uma ou mais olefinas. Uma olefina (isto é, um alceno) é um hidrocarboneto que contém pelo menos uma dupla ligação carbono-carbono. Alguns exemplos não limitativos de olefinas incluem alcenos, cíclicos ou acíclicos, lineares ou ramificados, tendo de 2 a cerca de 20 átomos de carbono. Em algumas incorporações, o alceno tem entre 2 e cerca de 10 átomos de carbono. Em outras incorporações, o alceno contém pelo menos duas duplas ligações carbono-carbono, tais como butadieno e 1,5-hexadieno. Em incorporações adicionais, pelo menos um dos átomos de hidrogênio do alceno é substituído com um grupo alquila ou arila. Em incorporações particulares, o alceno é etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, butadieno, 1,5-hexadieno, estireno ou uma combinação dos mesmos.

Para preparar a mistura polimérica aqui divulgada, se pode usar qualquer poliolefina que satisfaça os vários critérios aqui divulgados. Exemplos não limitativos de poliolefinas incluem polietilenos (por exemplo, polietileno de ultrabaixa, baixa, baixa linear, média, alta e ultra-alta densidade); polipropilenos (por exemplo, polipropileno de baixa e alta densidade); polibutilenos (por exemplo, polibuteno-1); polipenteno-1; poli-hexeno-1; poli-octeno-1; polideceno-1; poli-3-metil-buteno-1; poli-4-metil-penteno-1; poliisopreno; polibutadieno; poli-1,5-hexadieno; interpolímeros derivados de olefinas; interpolímeros derivados de olefinas e outros polímeros tais como poli(cloreto de vinila), poliestireno, poliuretano, e similares; e misturas dos mesmos. Em algumas incorporações, a poliolefina é um homopolímero tais como, polietileno,

polipropileno, polibutileno, polipenteno-1, poli-3-metil-buteno-1, poli-4-metil-penteno-1, poliisopreno, polibutadieno, poli-1,5-hexadieno, poli-hexeno-1, poliocteno-1 e polideceno-1. Em outras incorporações, a poliolefina é polipropileno ou polietileno de alta densidade (HDPE).

Uma classe preferida de poliolefinas é a dos polímeros de etileno ramificados. Um polímero de etileno é qualquer polímero compreendendo mais que cinquenta por cento molar de unidades de repetição $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ derivadas de um monômero ou comonômero de etileno. Os polímeros de etileno apropriados para uso em incorporações da invenção incluem quaisquer polímeros contendo etileno, tanto homopolímeros como copolímeros. Exemplos de polímeros de etileno incluem, mas não se limitam a, homopolímeros e interpolímeros de etileno, tais como polietileno de baixa densidade (LDPE), interpolímero de etileno/ α -olefina heterogeneamente ramificado (isto é, polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), polietileno de ultrabaixa densidade (ULDPE)), polímeros de etileno substancialmente lineares (SLEP), e polímero de etileno homogeneamente ramificado.

Em algumas incorporações, os interpolímeros e polímeros ramificados são parcialmente ou inteiramente interpolimerizados ou homopolimerizados em reatores tubulares ou autoclaves em pressões acima de 100 MPa (14.500 psi) com o uso de iniciadores via radicais livres. Tais interpolímeros e polímeros ramificados incluem, mas não se limitam a, polímeros de etileno de baixa densidade, tais como homopolímero de etileno de baixa densidade de alta pressão (LDPE), copolímero de etileno/acetato de vinila (EVA), copolímero de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno/ácido carboxílico e copolímeros de etileno/acrilato assim como polímeros olefínicos produzidos em baixas a médias pressões tal como polibutileno (PB). Uma classe preferida de polímeros

ramificados é a dos LDPE, tais como LDPE 662i e LDPE 620i, ambos os quais obteníveis de The Dow Chemical Company, Midland, MI. Tais polímeros estão descritos na patente U.S. nº 6.545.094 e em WO 2005/023912 (PCT/US2004/029124), os quais aqui se incorporam totalmente por referência.

Os LDPEs preferidos têm um índice de fusão (I_2) ("MI") de 0,2 g/10 min a 2 g/10 min. Mais preferivelmente, o índice de fusão é maior que cerca de 0,25 g/10 min ou maior que cerca de 0,3 g/10 min. Preferivelmente, o índice de fusão é menor que cerca de 2 g/10 min, menor que cerca de 1 g/10 min, ou menor que cerca de 0,7 g/10 min. A resistência à fusão de LDPEs apropriados é, preferivelmente, maior que $24,1-18,0 \cdot \log_{10}(\text{MI})$ ou alternativamente 25 cN ou maior que cerca de 30 ou 40 cN. Por razões práticas, a resistência à fusão é, geralmente, menor que cerca de 100 cN.

Os interpolímeros de etileno de alta pressão apropriados incluem etileno interpolimerizado com pelo menos um comonômero α, β etilenicamente insaturado (por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico e acetato de vinila) tal como descrito na patente U.S. nº 4.599.392, que aqui se incorpora por referência em sua totalidade. Os interpolímeros de etileno de alta pressão preferidos compreendem de 0,1 a 55 por cento em peso de comonômero total, e mais preferivelmente de 1 a 35 por cento em peso de comonômero total, e muitíssimo preferivelmente de 2 a 28 por cento em peso de comonômero total, e podem ser quimicamente e/ou fisicamente modificados por qualquer técnica conhecida tais como, por exemplo, por ionomerização e enxerto por extrusão.

Outro polímero termoplástico preferido é polipropileno ramificado, tanto o homopolímero como o copolímero. Uma classe de polipropileno ramificado é a de polímero de propileno de impacto acoplado. Tal como aqui usado, "acoplamento" refere-se a modificar a reologia do polímero reagindo o polímero com um agente de acoplamento

apropriado. Um "polímero acoplado" é um polímero de reologia modificada resultante de uma reação de acoplamento. Um polímero acoplado caracteriza-se por um aumento em resistência à fusão de pelo menos cerca de 25% e uma diminuição em taxa de fluxo de massa fundida, comparado com o polímero antes do acoplamento. Um polímero acoplado difere de um polímero muito reticulado pelo fato de o polímero ser termoplástico e ter um baixo nível de gel, isto é, um conteúdo de gel menor que cerca de 50 por cento em peso, preferivelmente menor que cerca de 30 por cento em peso, menor que cerca de 20 por cento em peso, menor que cerca de 10 por cento em peso, ou menor que cerca de 5 por cento em peso. Por outro lado muita reticulação (conhecida diferentemente como "vulcanização") resulta num polímero termofixo caracterizado por altos níveis de gel, isto é, um conteúdo de gel maior que cerca de 50 por cento em peso, preferivelmente maior que cerca de 70 por cento em peso, maior que cerca de 80 por cento em peso, maior que cerca de 90 por cento em peso, ou maior que cerca de 95 por cento em peso.

Uma classe de polímeros de propileno acoplados inclui aqueles conhecidos como "polímeros de propileno de impacto acoplados". Tais polímeros e sua fabricação estão divulgados na patente U.S. n° 6.359.073, no pedido de patente U.S. serial n° 09/017.230 depositado em 23 de junho de 2000 e no pedido PCT n° WO 00/78858 A2, depositado em 23 de junho de 2000, os quais aqui se incorporam totalmente por referência. O processo para produzir um copolímero de propileno de impacto acoplado envolve o acoplamento de um copolímero de propileno de impacto por um agente de acoplamento. A reação de acoplamento é implementada via extrusão reativa ou por qualquer outro método que seja capaz de misturar o agente de acoplamento com o copolímero de propileno de impacto e adicionar energia suficiente para causar uma reação de acoplamento entre o agente de acoplamento e o copolímero

de propileno de impacto. Preferivelmente, executa-se o processo num único recipiente tal como um misturador de massa fundida ou uma extrusora de polímero, tal como descrito no pedido de patente U.S. 09/133.576 depositado em 13 de agosto de 1998, o qual reivindica o benefício do pedido de patente U.S. provisório nº 60/057.713 depositado em 27 de agosto de 1997, ambos os quais aqui se incorporam totalmente por referência.

Usa-se aqui a expressão "copolímero de propileno de impacto" referindo-se aos copolímeros de propileno heterofásicos onde o polipropileno é a fase contínua e uma fase elastomérica está nela dispersa. Aqueles treinados na técnica reconhecem que esta fase elastomérica contém regiões cristalinas, que para propósitos de incorporações atuais da invenção são consideradas parte da fase elastomérica. Os copolímeros de propileno de impacto resultam de um processo no reator outro que não misturação física. Usualmente os copolímeros de propileno de impacto são formados num processo dual ou de multi-estágios., que envolve, opcionalmente, um único reator com pelo menos dois estágios de processo ocorrendo no mesmo, ou opcionalmente múltiplos reatores. Os copolímeros de propileno de impacto são obtíveis comercialmente e são bem conhecidos daqueles treinados na técnica, por exemplo, tal como descritos por E.P. Moore, Jr. Em "Polypropilene Handbook", Hanser Publishers, 1996, páginas 220-221 e nas patentes U.S. nºs 3.893.989 e 4.113.802, que aqui se incorporam em sua totalidade por referência. Divulgam-se copolímeros de propileno de impacto apropriados adicionais nas seguintes patentes U.S. nºs 4.434.264, 4.459.385, 4.489.195, 4.493.923, 4.508.872, 4.535.125, 4.588.775, 4.843.129, 4.966.944, 5.011.891, 5.034.449, 5.066.723, 5.177.147, 5.314.746, 5.336.721, 5.367.022, 6.207.754, 6.268.064, a parte pertinente da divulgação de cada uma das patentes precedentes aqui se incorpora por referência.

Um agente de acoplamento apropriado é poli(azida de sulfonila), mais preferivelmente bis(azida de sulfonila). Exemplos de poli(azidas de sulfonila) úteis no vulcanizado termoplástico estão descritos em WO 99/10424.

5 As poli(azidas de sulfonila) incluem compostos tais como, 1,5-pentano bis (azida de sulfonila), 1,8-octano bis (azida de sulfonila), 1,10-decano bis (azida de sulfonila), 1,10-octadecano bis (azida de sulfonila), 1-octil-2,4,6-benzeno tris (azida de sulfonila), 4,4'-
10 difenil éter bis (azida de sulfonila), 1,6-bis(4'-sulfonazidofenil)hexano, 2,7-naftaleno bis(azida de sulfonila), e azidas de sulfonila misturadas de hidrocarbonetos alifáticos clorados contendo uma média de 1 a 8 átomos de cloro e de 2 a 5 grupos azida de
15 sulfonila por molécula, e misturas dos mesmos. As poli(azidas de sulfonila) preferidas incluem oxi-bis(4-sulfonil azido benzeno), 2,7-naftaleno bis(sulfonil azido), 4,4'-bis(sulfonil azido)bifenila, 4,4'-difenil éter (azida de sulfonila) e bis(4-sulfonil azido
20 fenil)metano, e misturas dos mesmos.

As azidas de sulfonila são obteníveis comercialmente ou são convenientemente preparadas pela reação de azida de sódio com o cloreto de sulfonila correspondente, embora se usou a oxidação de hidrazinas de sulfonila com vários
25 reagentes (ácido nitroso, tetróxido de dinitrogênio, tetrafluoroborato de nitrosônio).

Quando se usa bis(azida de sulfonila) como agente de acoplamento, preferivelmente se usa pelo menos cerca de 100 ppm de azida para acoplar o copolímero de propileno
30 de impacto, baseado no peso total do copolímero de propileno de impacto, mais preferivelmente pelo menos cerca de 150 ppm de azida, muitíssimo preferivelmente se usa pelo menos cerca de 200 ppm de azida. Em alguns casos, tal como onde seja desejável uma grande redução na
35 temperatura de transição dúctil-frágil quando comparado com o copolímero de propileno de impacto não acoplado comparável base, se usa pelo menos cerca de 300 ppm de

bis(azida de sulfonila), preferivelmente pelo menos cerca de 450 ppm de bis (azida de sulfonila) baseado no peso total do copolímero de propileno de impacto para acoplar o copolímero de propileno de impacto. Na escolha do copolímero de propileno de impacto a ser acoplado é importante que se escolha um polímero que tenha uma taxa de fluxo de massa fundida suficientemente alta, a fim de que após o acoplamento com a quantidade desejada de agente de acoplamento, o copolímero de propileno de impacto acoplado tenha uma taxa de fluxo de massa fundida suficientemente alta para ser processado rapidamente. Em algumas incorporações, o copolímero de propileno de impacto acoplado se caracteriza pela seguinte fórmula:

$$X = [(A-C)/(B-D)] \leq 0,75;$$
$$Y \geq 1,25; \text{ e}$$
$$A \leq B-10$$

onde A é a temperatura de transição dúctil-frágil calculada de valores Izod entalhados (medidos de acordo com ASTM D-256) medidos com o entalhe perpendicular à direção de fluxo de injeção de polímero para um artigo compreendendo a resina de copolímero de propileno de impacto acoplado; B é a temperatura de transição dúctil-frágil calculada de valores Izod entalhados (medidos de acordo com ASTM D-256) medidos com o entalhe perpendicular à direção de fluxo de injeção de polímero para um artigo compreendendo a resina de copolímero de propileno de impacto não acoplado; C é a temperatura de transição dúctil-frágil calculada de valores Izod entalhados (medidos de acordo com ASTM D-256) medidos com o entalhe paralelo à direção de fluxo de injeção de polímero para um artigo compreendendo a resina de copolímero de propileno de impacto acoplado; D é a temperatura de transição dúctil-frágil calculada de valores Izod entalhados (medidos de acordo com ASTM D-256) medidos com o entalhe paralelo à direção de fluxo de injeção de polímero para um artigo compreendendo a resina de copolímero de propileno de impacto não acoplado.

Y é a razão da resistência à fusão da resina de copolímero de propileno de impacto acoplado para a resistência à fusão da resina de copolímero de propileno de impacto não acoplado correspondente. Em algumas
5 incorporações, Y é pelo menos cerca de 1,5, pelo menos cerca de 2, pelo menos cerca de 5, ou pelo menos cerca de 10. Em outras incorporações X é menor que cerca de 0,5, menor que cerca de 0,33, ou menor que cerca de 0,25.

O copolímero de propileno de impacto acoplado tem
10 propriedades de impacto melhoradas quando comparadas com aquelas de um copolímero de propileno de impacto não acoplado e também aumenta a resistência à fusão da resina copolímero de propileno de impacto acoplado resultante para um nível de pelo menos cerca de 1,25 vezes,
15 preferivelmente pelo menos cerca de 1,5 vezes daquele copolímero de propileno de impacto não acoplado correspondente. O copolímero de propileno de impacto não acoplado correspondente é o mesmo polímero usado para preparar o copolímero de propileno de impacto acoplado,
20 mas que não foi acoplado. Preferivelmente, as resinas de copolímero de propileno de impacto acoplado têm uma resistência à fusão de pelo menos cerca de 8, pelo menos cerca de 15 cN, pelo menos cerca de 30 cN, pelo menos cerca de 50 cN, ou pelo menos cerca de 60 cN. Em algumas
25 incorporações, a taxa de fluxo de massa fundida do polímero de propileno de impacto acoplado pode variar de cerca de 0,01 a cerca de 100 g/10 min, medida de acordo com ASTM 1238 a 230°C e 2,16 kg. Preferivelmente, a taxa de fluxo de massa fundida está na faixa de cerca de 0,05
30 a cerca de 50 g/10 min, de cerca de 0,1 a cerca de 10 g/10 min, ou de cerca de 0,5 a cerca de 5 g/10 min.

Exemplos de propriedades de impacto que melhoram o copolímero de propileno de impacto acoplado comparadas com as do copolímero de propileno de impacto não acoplado
35 correspondente incluem, por exemplo, maior resistência ao impacto em baixas temperaturas quando exibidas por artigos formados com o copolímero de propileno de impacto

acoplado e um melhoramento na temperatura de transição dúctil-frágil, que é reduzida em artigos formados com o copolímero de propileno de impacto acoplado.

5 "Propriedades de impacto" refere-se às propriedades de artigos tais como resistência ao impacto, que se mede por qualquer meio dentro dos limites do treino na técnica, por exemplo, energia de impacto Izod medida de acordo com ASTM D 256, energia de impacto de pico de MTS (impacto de dardo) medida de acordo com ASTM D 3763-93, e energia de 10 impacto total de MTS medida de acordo com ASTM D-3763. A temperatura de transição dúctil-frágil (DBTT) também é uma propriedade de impacto de um artigo compreendendo um polímero. A temperatura de transição dúctil-frágil define, para um dado conjunto de condições, a temperatura 15 na qual um objeto passa de um modo predominantemente dúctil de falha para um modo predominantemente frágil de falha. A temperatura de transição dúctil-frágil pode ser calculada usando técnicas conhecidas daqueles treinados na técnica.

20 Exemplos de polímeros de propileno ramificados representativos incluem PROFAX™ 814 e PROFAX™ 611 por Basell Polyolefinas, Holanda ou polipropileno comparável de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

Além do polímero de propileno ramificado aqui descrito, 25 os polímeros de propileno ramificados apropriados também incluem aqueles divulgados nas seguintes patentes U.S. n°s 4.311.628, 4.521.566, 4.916.198, 5.047.446, 5.047.485, 5.414.027, e 5.849.409 e nos seguintes pedidos de patente PCT: WO 01/53078, WO 97/20888, WO 97/20889, WO 30 99/10423, WO 99/10424, e WO 99/16797. Todas as patentes e pedidos de patente precedentes aqui se incorporam por referência com respeito às suas divulgações de polímeros de propileno ramificados.

Aditivos

35 Opcionalmente, as misturas poliméricas aqui divulgadas podem compreender pelo menos um aditivo para os propósitos de melhorar e/ou controlar a processabilidade,

aparência, propriedades químicas, físicas e/ou mecânicas das misturas poliméricas. Em algumas incorporações, as misturas poliméricas não compreendem um aditivo. Nas misturas poliméricas aqui divulgadas pode ser usado

5 qualquer aditivo de plásticos conhecido de uma pessoa de treino habitual na técnica. Exemplos não limitativos de aditivos apropriados incluem agentes de deslizamento, agentes antiaderentes, plastificantes, antioxidantes, estabilizadores de UV, pigmentos ou corantes, cargas,

10 lubrificantes, agentes antinévoa, auxiliares de fluxo, agentes de acoplamento, agentes reticuladores, agentes nucleantes, tensoativos, solventes, retardadores de chama, agentes antiestáticos, e combinações dos mesmos. A quantidade total dos aditivos pode variar de cerca de

15 maior que zero a cerca de 80%, de cerca de 0,001% a cerca de 70%, de cerca de 0,01% a cerca de 60%, de cerca de 0,1% a cerca de 50%, de cerca de 1% a cerca de 40%, ou de cerca de 10% a cerca de 50% do peso total da mistura polimérica. Alguns aditivos de polímeros foram descritos

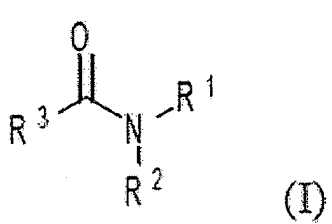
20 em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição (2001), que aqui se incorpora totalmente por referência. Em algumas incorporações, as misturas poliméricas aqui divulgadas compreendem um agente de deslizamento. Em

25 outras incorporações, as misturas poliméricas aqui divulgadas não compreendem um agente de deslizamento. Deslizamento é o movimento de superfícies peliculares umas sobre as outras ou sobre alguns outros substratos. O desempenho de deslizamento de películas pode ser medido

30 por ASTM D 1894, "Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting" ("Coeficientes de atrito estático e cinético de material laminado e película") que aqui se incorpora por referência. Em geral, o agente de deslizamento pode transferir

35 propriedades de deslizamento modificando as propriedades de superfície de películas, e reduzir o atrito entre camadas das películas e entre as películas e outras

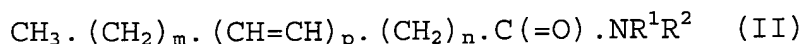
superfícies com as quais elas entram em contato. Qualquer agente de deslizamento conhecido de uma pessoa de treino habitual na técnica pode ser adicionado nas misturas poliméricas aqui divulgadas. Exemplos não
 5 limitativos dos agentes de deslizamento incluem amidas primárias tendo cerca de 12 a cerca de 40 átomos de carbono (por exemplo, erucamida, oleamida, estearamida, beenamida), amidas secundárias tendo cerca de 18 a cerca de 80 átomos de carbono (por exemplo, estearil erucamida,
 10 beenil erucamida, metil erucamida e etil erucamida), bis-amidas secundárias tendo cerca de 18 a cerca de 80 átomos de carbono (por exemplo, etileno-bis-estearamida e etileno-bis-oleamida), e combinações dos mesmos. Numa incorporação particular, o agente de deslizamento para as
 15 misturas poliméricas aqui divulgadas é uma amida representada pela Fórmula (I) abaixo:



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

nonacosanenila, hentriacontanenila, tritriacontanenila, nonatriacontanenila ou uma combinação dos mesmos.

5 Numa incorporação adicional, o agente de deslizamento para as misturas poliméricas aqui divulgadas é uma amida representada pela Fórmula (II) abaixo:



10 cada m e n é independentemente um número inteiro entre cerca de 1 e cerca de 37; p é um número inteiro entre 0 e 3; cada R¹ e R² é independentemente H, alquila, cicloalquila, alquenila, cicloalquenila ou arila; e a soma de m, n e p é pelo menos 8. Em algumas incorporações, cada R¹ e R² das Fórmulas (I) e (II) é um grupo alquila contendo entre 1 e cerca de 40 átomos de carbono ou um grupo alquenila contendo entre 2 e cerca de
15 40 átomos de carbono. Em incorporações adicionais, cada R¹ e R² das Fórmulas (I) e (II) é H. Em determinadas incorporações, a soma de m, n e p é pelo menos 18.

Em algumas incorporações, o agente de deslizamento é uma amida primária com um grupo alifático saturado tendo
20 entre 18 e cerca de 40 átomos de carbono (por exemplo, estearamida e beenamida). Em outras incorporações, o agente de deslizamento é uma amida primária com um grupo alifático insaturado contendo pelo menos uma dupla ligação carbono-carbono e entre 18 e cerca de 40 átomos
25 de carbono (por exemplo, erucamida e oleamida). Em incorporações adicionais, o agente de deslizamento é uma amida primária tendo pelo menos 20 átomos de carbono. Em incorporações adicionais, o agente de deslizamento é erucamida, oleamida, estearamida, beenamida, etileno-bis-
30 estearamida, etileno-bis-oleamida, estearil erucamida, beenil erucamida ou uma combinação dos mesmos. Numa incorporação particular, o agente de deslizamento é erucamida. Em incorporações adicionais, o agente de deslizamento é obtível comercialmente tendo uma
35 denominação comercial tais como ATMERTM AS de Uniqema, Everberg, Bélgica; ARMOSLIP[®] de Akzo Nobel Polymer Chemicals, Chicago, IL; KEMAMIDE[®] de Witco, Greenwich,

CT; e CRODAMIDE® DE Croda, Edison, NJ. Onde usada, a quantidade do agente de deslizamento na mistura polimérica pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 3 por cento em peso, de cerca de 0,0001 a cerca de 2 por cento em peso, de cerca de 0,001 a cerca de 1 por cento em peso, de cerca de 0,001 a cerca de 0,5 por cento em peso ou de cerca de 0,05 a cerca de 0,25 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns agentes de deslizamento foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 8, páginas 601-608 (2001), que aqui se incorpora por referência.

Opcionalmente, as misturas poliméricas aqui divulgadas podem compreender um agente antiaderente. Em algumas incorporações, as misturas poliméricas aqui divulgadas não compreendem um agente antiaderente. O agente antiaderente pode ser usado para impedir aderência indesejável entre camadas de artigos que se tocam compreendendo as misturas poliméricas, particularmente sob calor e pressão moderada durante armazenamento, fabricação ou uso. Pode ser adicionado nas misturas poliméricas aqui divulgadas qualquer agente antiaderente conhecido de uma pessoa de treino habitual na técnica. Exemplos não limitativos de agentes antiaderentes incluem minerais (por exemplo, argilas, giz, e carbonato de cálcio), sílica gel sintética (por exemplo, SYLOBLOC® de Grace Davison, Columbia, MD), sílica natural (por exemplo, SUPERFLOSS® de Celite Corporation, Santa Bárbara, CA), talco (por exemplo, OPTIBLOC® de Luzenac, Centennial, CO), zeólitos (por exemplo, SIPERNAT® de Degussa, Parsippany, NJ), aluminossilicatos (por exemplo, SILTON® de Mizusawa Industrial Chemicals, Tóquio, Japão), estearato de cálcio, calcário (por exemplo, CARBOREX® DE Omya, Atlanta, GA, partículas poliméricas esféricas (por exemplo, EPOSTAR®, partículas de poli(metacrilato de metila) de Nippon Shokubai, Tóquio, Japão e TOSPEARL®,

partículas de silicone de GE Silicones, Wilton, CT),
ceras, amidas (por exemplo, erucamida, oleamida,
estearamida, beenamida, etileno-bis-estearamida, etileno-
bis-oleamida, estearil erucamida e outros agentes de
5 deslizamento), peneiras moleculares, e combinações dos
mesmos. As partículas minerais podem diminuir a aderência
criando uma fenda física entre artigos, enquanto que os
agentes antiaderentes orgânicos podem migrar para a
superfície para limitar a aderência superficial. Onde
10 usada, a quantidade do agente antiaderente na mistura
polimérica pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 3 por
cento em peso, de cerca de 0,0001 a cerca de 2 por cento
em peso, de cerca de 0,001 a cerca de 1 por cento em
peso, ou de cerca de 0,001 a cerca de 0,5 por cento em
15 peso do peso total da mistura polimérica. Alguns agentes
antiaderentes foram descritos em Zweifel Hans et al.,
"Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner
Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 7,
páginas 585-600 (2001), que aqui se incorpora por
20 referência.

Opcionalmente, as misturas poliméricas aqui divulgadas
podem compreender um plastificante. Em geral, um
plastificante é uma substância química que pode aumentar
a flexibilidade e diminuir a temperatura de transição
25 vítrea de polímeros. Qualquer plastificante conhecido
daqueles treinados na técnica pode ser adicionado nas
misturas poliméricas aqui divulgadas. Exemplos não
limitativos de plastificantes incluem abietatos,
adipatos, sulfonatos de alquila, azelatos, benzoatos,
30 parafinas cloradas, citratos, epóxidos, glicol éteres e
seus ésteres, glutaratos, óleos de hidrocarbonetos,
isobutiratos, oleatos, derivados de pentaeritritol,
fosfatos, ftalatos, ésteres, polibutenos, ricinoleatos,
sebaçatos, sulfonamidas, tri e piromelitados, derivados
35 de bifenila, estearatos, diésteres de difurano,
plastificantes contendo flúor, ésteres de ácido
hidroxibenzóico, adutos de isocianato, compostos

aromáticos de múltiplos anéis, derivados de produtos naturais, nitrilas, plastificantes baseados em siloxano, produtos baseados em breu, tioéteres e combinações dos mesmos. Onde usada, a quantidade do plastificante na
5 mistura polimérica pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 15 por cento em peso, de cerca de 0,5 a cerca de 10 por cento em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 5 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns plastificantes foram descritos em George Wypych,
10 "Handbook of Plasticizers", ChemTec Publishing, Toronto-Scarborough, Ontário (2004), que aqui se incorpora por referência.

Em algumas incorporações, as misturas poliméricas aqui divulgadas compreendem, opcionalmente, um antioxidante
15 que pode impedir a oxidação de componentes de polímero e de aditivos orgânicos nas misturas poliméricas. Qualquer antioxidante conhecido daqueles treinados na técnica pode ser adicionado nas misturas poliméricas aqui divulgadas. Exemplos não limitativos de antioxidantes apropriados
20 incluem aminas impedidas ou aromáticas tais como alquil difenilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- α -naftilamina substituída com alquila ou aralquila, p-fenileno diaminas alquiladas, tetrametil-diamino-difenilamina e similares; fenóis tais como 2,6-diterciobutil-4-metil-fenol, 1,3,5-
25 trimetil-2,4,6-tris(3',5'-diterciobutil-4'-hidroxibenzil) benzeno, tetraquis[(metileno(3,5-diterciobutil-4-hidroxi-hidrocinamato)]metano (por exemplo, IRGANOX™ 1010, de Ciba Geigy, Nova Iorque); fenóis modificados com acrilóila; octadecil-3,5-diterciobutil-4-hidroxicinamato
30 (por exemplo, IRGANOX™ 1076, obtenível comercialmente de Ciba Geigy); fosfitos e fosfonitos; hidroxilaminas; derivados de benzofuranona; e combinações dos mesmos. Onde usada, a quantidade do antioxidante na mistura polimérica pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 5 por
35 cento em peso, de cerca de 0,0001 a cerca de 2,5 por cento em peso, de cerca de 0,001 a cerca de 1 por cento em peso, ou de cerca de 0,001 a cerca de 0,5 por cento em

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

Em outras incorporações, as misturas poliméricas aqui divulgadas compreendem, opcionalmente, um estabilizador de UV que pode impedir ou reduzir a degradação das 10 misturas poliméricas. Qualquer estabilizador de UV conhecido daqueles treinados na técnica pode ser adicionado nas misturas poliméricas aqui divulgadas. Exemplos não limitativos de estabilizadores de UV apropriados incluem benzofenonas, benzotriazóis, ésteres 15 de arila, oxanilidas, ésteres acrílicos, formamidas, negro de fumo, aminas impedidas, extintores de níquel, antioxidantes fenólicos, sais metálicos, compostos de zinco e combinações dos mesmos. Onde usada, a quantidade do estabilizador de UV na mistura polimérica pode ser 20 maior que cerca de 0 a cerca de 5 por cento em peso, de cerca de 0,01 a cerca de 3 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 2 por cento em peso, ou de cerca de 0,1 a cerca de 1 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns estabilizadores de UV foram descritos 25 em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 2, páginas 141-426 (2001), que aqui se incorpora por referência.

Em incorporações adicionais, as misturas poliméricas aqui 30 divulgadas compreendem, opcionalmente, um corante ou pigmento que pode mudar o visual das misturas poliméricas aos olhos humanos. Qualquer corante ou pigmento conhecido daqueles treinados na técnica pode ser adicionado nas misturas poliméricas aqui divulgadas. Exemplos não 35 limitativos de corantes ou pigmentos apropriados incluem pigmentos inorgânicos tais como óxidos metálicos, por exemplo, óxido de ferro, óxido de zinco, e óxido de

titânio, óxidos metálicos mistos, negro de fumo, pigmentos orgânicos tais como antraquinonas, antantronas, azo e monoazo compostos, arilamidas, benzimidazolonas, lacas BONA, dicetopirrol-pirroles, dioxazinas, disazo
5 compostos, compostos de diarilida, flavantronas, idantronas, isoindolinonas, isoindolinas, complexos metálicos, sais de monoazo, naftóis, b-naftóis, naftol AS, lacas de naftol, perilenos, perinonas, ftalocianinas, pirantronas, quinacridonas e quinoftalonas, e combinações
10 dos mesmos. Onde usada, a quantidade do pigmento ou corante na mistura polimérica pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 10 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso, ou de cerca de 0,25 a cerca de 2 por cento em peso do peso total da mistura
15 polimérica. Alguns corantes foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 15, páginas 813-882 (2001), que aqui se incorpora por referência.

20 Opcionalmente, as misturas poliméricas aqui divulgadas podem compreender uma carga, a qual pode ser usada para ajustar, inter alia, volume, peso, custos e/ou desempenho técnico. Qualquer carga conhecida daqueles treinados na técnica pode ser adicionada nas misturas poliméricas aqui
25 divulgadas. Exemplos não limitativos de cargas apropriadas incluem talco, carbonato de cálcio, giz, sulfato de cálcio, argila, caulim, sílica, vidro, sílica vaporizada, mica, volastonita, feldspato, silicato de alumínio, silicato de cálcio, alumina, alumina hidratada
30 tal como alumina triidratada, micro-esferas de vidro, micro-esferas de cerâmica, micro-esferas termoplásticas, barita, serragem, fibras de vidro, fibras de carbono, mármore em pó, cimento em pó, óxido de magnésio, hidróxido de magnésio, óxido de antimônio, óxido de
35 zinco, sulfato de bário, dióxido de titânio, titanatos e combinações dos mesmos. Em algumas incorporações, a carga é sulfato de bário, talco, carbonato de cálcio, sílica,

vidro, fibra de vidro, alumina, dióxido de titânio, ou uma mistura dos mesmos. Em outras incorporações, a carga é talco, carbonato de cálcio, sulfato de bário, fibra de vidro ou uma mistura dos mesmos. Onde usada, a quantidade da carga na mistura polimérica pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 60 por cento em peso, de cerca de 0,5 a cerca de 40 por cento em peso, de cerca de 1 a cerca de 30 por cento em peso ou de cerca de 10 a cerca de 40 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Algumas cargas foram descritas na patente U.S. nº 6.103.803 e em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 17, páginas 901-948 (2001), ambos os quais aqui se incorporam por referência.

Opcionalmente, as misturas poliméricas aqui divulgadas podem compreender um lubrificante. Em geral, o lubrificante pode ser usado, inter alia, para modificar a reologia das misturas poliméricas fundidas, para melhorar o acabamento de superfície de artigos moldados, e/ou para facilitar a dispersão de cargas ou pigmentos. Qualquer lubrificante conhecido daqueles treinados na técnica pode ser adicionado nas misturas poliméricas aqui divulgadas. Exemplos não limitativos de lubrificantes apropriados 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 linhita (ceras montan), ceras de polietileno, ceras de polipropileno, ceras parafínicas naturais e sintéticas, polímeros fluorados e combinações dos mesmos. Onde usada, a quantidade do lubrificante na mistura polimérica pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 5 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 4 por cento em peso, ou de cerca de 0,1 a cerca de 3 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns lubrificantes

apropriados foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 5, páginas 511-552 (2001), que aqui se incorpora por
5 referência.

Opcionalmente, as misturas poliméricas aqui divulgadas podem compreender um agente antiestático. Geralmente, o agente antiestático pode aumentar a condutividade das misturas poliméricas e impedir acumulação de carga
10 estática. Qualquer agente antiestático conhecido daqueles treinados na técnica pode ser adicionado nas misturas poliméricas aqui divulgadas. Exemplos não limitativos de agentes antiestáticos apropriados incluem cargas condutoras (por exemplo, negro de fumo, partículas
15 metálicas e outras partículas condutoras), ésteres de ácidos graxos (por exemplo, monoestearato de glicerol), alquilaminas etoxiladas, dietanolamidas, álcoois etoxilados, sulfonatos de alquila, fosfatos de alquila, sais de amônio quaternário, betaínas de alquila e
20 combinações dos mesmos. Onde usada, a quantidade do agente antiestático na mistura polimérica pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 5 por cento em peso, de cerca de 0,01 a cerca de 3 por cento em peso, ou de cerca de 0,1 a cerca de 2 por cento em peso do peso total da
25 mistura polimérica. Alguns agentes antiestáticos apropriados foram descritos em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 10, páginas 627-646 (2001), que aqui se incorpora por
30 referência.

Em incorporações adicionais, as misturas poliméricas aqui divulgadas podem compreender, opcionalmente, um agente reticulador. Geralmente, o agente reticulador pode ser usado para aumentar a densidade de reticulação das
35 misturas poliméricas. Qualquer agente reticulador conhecido daqueles treinados na técnica pode ser adicionado nas misturas poliméricas aqui divulgadas.

Exemplos não limitativos de agentes reticuladores apropriados incluem peróxidos orgânicos (por exemplo, peróxidos de alquila, peróxidos de arila, peroxi-ésteres, peroxi-carbonatos, peróxidos de diacila, peroxi-cetais, e peróxidos cíclicos) e silanos (por exemplo, vinil-triacetoxi-silano, vinil-metil-dimetoxi-silano, e 3-metacrililoiloxi-propil-trimetoxi-silano). Onde usada, a quantidade do agente reticulador na mistura polimérica pode ser maior que cerca de 0 a cerca de 20 por cento em peso, de cerca de 0,1 a cerca de 15 por cento em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 10 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. Alguns agentes reticuladores apropriados foram divulgados em Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edição, capítulo 14, páginas 725-812 (2001), que aqui se incorpora por referência.

A reticulação das misturas poliméricas também pode ser iniciada por qualquer meio de radiação conhecido na técnica, incluindo, mas não se limitando a, irradiação por feixe eletrônico, irradiação beta, irradiação de coroa, e radiação UV com ou sem catalisador de reticulação. O pedido de patente U.S. nº 10/086.057 (publicado como US2002/0132923 A1) e a patente U.S. nº 6.803.014 divulgam métodos de irradiação de feixe eletrônico que podem ser usados em incorporações da invenção.

Preparação das misturas poliméricas

Os componentes das misturas poliméricas, isto é, o interpolímero de etileno/ α -olefina, a poliolefina e os aditivos opcionais, podem ser misturados ou compostos usando métodos conhecidos daqueles de treino habitual na técnica, preferivelmente métodos que podem prover uma distribuição substancialmente homogênea da poliolefina e/ou dos aditivos no interpolímero de etileno/ α -olefina. Exemplos não limitativos de métodos apropriados de mistura incluem mistura sob fusão, mistura com

solvente, extrusão, e similares.

Em algumas incorporações, os ingredientes das misturas poliméricas são misturados fundidos por um método descrito por Guerin et al. na patente U.S. n° 4.152.189.

5 Primeiramente, todos os solventes, se houver, são removidos dos ingredientes aquecendo até uma temperatura elevada apropriada de cerca de 100°C a cerca de 200°C ou de cerca de 150°C a cerca de 175°C numa pressão de cerca de 667 Pa (5 Torr) a cerca de 1333 Pa (10 Torr). A
10 seguir, os ingredientes são pesados num recipiente nas proporções desejadas e forma-se a mistura polimérica aquecendo os conteúdos do recipiente até um estado fundido com agitação simultânea.

Em outras incorporações, dispositivos de mistura física que provêm mistura dispersiva, mistura distributiva, ou uma combinação de mistura dispersiva e distributiva podem ser úteis na preparação de misturas homogêneas. Exemplos não limitativos de métodos por
15 batelada incluem aqueles métodos usando equipamentos de mistura BRABENDER® (por exemplo, BRABENDER PREP CENTER®, obtível de C.W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, N.J.) ou equipamento de moagem por cilindro ou mistura interna BANBURY® (obtenível de Farrel Company, Ansonia, Conn.). Exemplos não limitativos
20 de métodos contínuos incluem extrusão de parafuso único, extrusão de parafuso duplo, extrusão de disco, extrusão de parafuso único de retribuição, e extrusão de parafuso único de barril com pino. Em algumas incorporações, os aditivos podem ser adicionados numa extrusora através de
25 um funil de alimentação ou garganta de alimentação durante a extrusão do interpolímero de etileno/ α -olefina, da poliolefina ou da mistura polimérica. A composição ou mistura de polímeros por extrusão foi descrita em C. Rauwendaal, "Polymer Extrusion", Hanser Publishers, Nova
30 Iorque, NY, páginas 322-334 (1986), que aqui se incorpora por referência.

Quando se requer um ou mais aditivos nas misturas

poliméricas, as quantidades desejadas dos aditivos podem ser adicionadas numa carga ou em múltiplas cargas no interpolímero de etileno/ α -olefina, na poliolefina ou na mistura polimérica. Além disso, a adição pode acontecer em qualquer ordem. Em algumas incorporações, os aditivos são primeiramente adicionados e compostos ou misturados com o interpolímero de etileno/ α -olefina e depois se mistura o interpolímero contendo aditivo com a poliolefina. Em outras incorporações, os aditivos são primeiramente adicionados e compostos ou misturados com a poliolefina e depois se mistura a poliolefina contendo aditivo com o interpolímero de etileno/ α -olefina. Em incorporações adicionais, primeiramente mistura-se o interpolímero de etileno/ α -olefina com a poliolefina e depois os aditivos são misturados com a mistura polimérica.

Alternativamente, podem ser usadas misturas-padrão com tendo elevadas concentrações dos aditivos. Em geral, as misturas-padrão podem ser preparadas misturando ou o interpolímero de etileno/ α -olefina, ou a poliolefina ou a mistura polimérica com elevadas concentrações de aditivos. As misturas-padrão podem ter concentrações de aditivos de cerca de 1 a cerca de 50 por cento em peso, de cerca de 1 a cerca de 40 por cento em peso, de cerca de 1 a cerca de 30 por cento em peso, ou de cerca de 1 a cerca de 20 por cento em peso do peso total da mistura polimérica. As misturas-padrão podem então ser adicionadas nas misturas poliméricas numa quantidade determinada para prover as concentrações desejadas de aditivos nos produtos finais. Em algumas incorporações, a mistura-padrão contém um agente de deslizamento, um agente antiaderente, um plastificante, um antioxidante, um estabilizador de UV, um corante ou pigmento, uma carga, um lubrificante, um agente antinévoa, um auxiliar de fluxo, um agente de acoplamento, um agente reticulador, um agente nucleante, um tensoativo, um solvente, um retardador de chama, um agente antiestático,

ou uma combinação dos mesmos. Noutra incorporação, a mistura-padrão contém um agente de deslizamento, um agente antiaderente ou uma combinação dos mesmos. Noutra incorporação, a mistura-padrão contém um agente de deslizamento.

Aplicações das misturas poliméricas

As misturas poliméricas aqui divulgadas podem ser usadas para fabricar artigos duráveis para os mercados automotivos, de construção, médico, alimentos e bebidas, elétricos, utensílios domésticos, máquinas comerciais, e consumidor. Em algumas incorporações, as misturas poliméricas são usadas para manufaturar artigos ou partes duráveis selecionados de brinquedos, maçanetas de toque macio, faixas de atrito de amortecedor, assoalhos, tapetes de piso de automóvel, rodas, roldanas, mobiliário e palmilhas, etiquetas, vedações, perfis, vedações de janela residencial e de automóvel, revestimento ba-se de parede e de assoalho, laminado calandrado para interiores automotivos e telhado comercial, película calandrada para fitas e mantas para tubos, revestimentos de fios e cabos, tampas e coberturas moldadas por injeção para vedações de fechamento, gaxetas tais como gaxetas estáticas e dinâmicas, portas automotivas, lâmina de pára-choque, componentes de grelha, painéis de oscilador, mangueiras, forros, materiais de escritório, revestimentos, diafragmas, tubos, rolhas, pontas de êmbolos, sistemas de liberação, artigos de cozinha, calçados, solas de calçados. Em outras incorporações, as misturas poliméricas podem ser usadas para fabricar partes e artigos duráveis que requerem elevado limite de resistência à tração e baixa deformação por compressão. Em incorporações adicionais, as misturas poliméricas podem ser usadas para fabricar partes e artigos duráveis que requerem altas temperaturas de serviço superior e baixo módulo.

As misturas poliméricas podem ser usadas para preparar estas partes e artigos duráveis com processos poliméricos

conhecidos tais como extrusão (por exemplo, extrusão de lâmina e extrusão de perfil), moldagem por injeção, moldagem, moldagem rotacional, e moldagem por sopro. Em geral, a extrusão é um processo através do qual um

5 polímero é impulsionado continuamente ao longo de um parafuso através de regiões de alta temperatura e pressão onde ele se funde e compacta, e finalmente forçado através de uma matriz. A extrusora pode ser de um só parafuso, uma extrusora de múltiplos parafusos, uma

10 extrusora de disco ou uma extrusora de pressão dinâmica. A matriz pode ser uma matriz de película, matriz de película expandida, matriz de lâmina, matriz de tubo, matriz de extrusão de tubulação ou de perfil. A extrusão de polímeros foi descrita em C. Rauwendaal, "Polymer

15 Extrusion", Hanser Publishers, Nova Iorque, NY (1986); e em M.J. Stevens, "Extruder Principals and Operation", Elsevier Applied Science Publishers, Nova Iorque, NY (1985), ambos os quais aqui se incorporam por referência em sua totalidade.

20 Moldagem por extrusão de perfil é um método popular para produzir itens termoplásticos uniformes contínuos tendo freqüentemente seções transversais complexas para uso como, por exemplo, guarnição externa de automóvel. O perfil assume a forma da matriz de extrusão escolhida, e

25 é cortado e capeado na extremidade para formar tais artigos como molduras laterais de carroceria. Um único perfil pode ser desenhado para se ajustar a muitos modelos de carros, tornando extrusão um processo de mercado de reposição popular. Uma ampla faixa de

30 processamento de materiais termoplásticos permite elevados rendimentos em extrusão de perfil. A operação contínua de uma extrusora permite produção uniforme de produtos de plásticos. A temperatura requerida ao longo do barril de extrusora, de adaptador e de matriz depende

35 do processo de extrusão específico que estiver sendo executado e da natureza do plástico usado.

Num processo de extrusão típico, pelotas de resina são

alimentadas ou por gravidade ou por força de um funil de carga nas extrusoras de um ou dois parafusos e são transportadas ao longo da superfície do parafuso. Aditivos sólidos e líquidos, tais como aditivos de reforço e cargas, são freqüentemente incorporados na mistura, e devem ser combinadas homogeneamente, através de misturação distributiva ou dispersiva pelo parafuso. As patentes U.S. n°s 6.682.811, 5.783.620, 5.951.930, 5.382.395, 4.256.685 e 5.468.530 ensinam vários métodos de extrusão de perfil que podem ser usados em determinadas incorporações da invenção. As divulgações das patentes em sua totalidade aqui se incorporam por referência.

A moldagem por injeção também é amplamente usada para fabricar uma variedade de partes plásticas para várias aplicações. Em geral, a moldagem por injeção é um processo por meio do qual um polímero é fundido e injetado em alta pressão num molde, que é o inverso da forma desejada, para formar partes da forma e tamanho desejado. O molde pode ser feito de metal, tais como aço e alumínio. A moldagem de polímeros por injeção foi descrita em Beaumont et al., "Successful Injection Molding: Process, Design and Simulation", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (2002), o qual aqui se incorpora, em sua totalidade, por referência.

Geralmente, a moldagem é um processo pelo qual um polímero é moldado e levado para um molde, que é o inverso da forma desejada, para formar partes da forma e tamanho desejado. A moldagem pode ser sem pressão ou assistida por pressão. A moldagem de polímeros está descrita em Hans-Georg Elias "An Introduction to Plastics", Wiley-VCH, Weinhei, Alemanha, páginas 161-165 (2003), que aqui se incorpora por referência.

A moldagem rotacional é um processo geralmente usado para produzir produtos plásticos ocos. Usando operações adicionais de pós-moldagem, podem ser produzidos componentes complexos tão efetivamente como por outras

técnicas de moldagem e extrusão. A moldagem rotacional difere de outros métodos de processamento pelo fato de todos os estágios de aquecimento, fusão, conformação e resfriamento ocorrerem após o polímero ser colocado no molde, portanto não se aplica nenhuma pressão externa 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 aqui se incorpora por referência em sua totalidade.

A moldagem por sopro pode ser usada para confeccionar containeres plásticos ociosos. O processo inclui colocar um polímero amolecido no centro de um molde, inflar o polímero contra as paredes do molde com um pino de insuflar, e solidificar o produto por resfriamento. Há 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 pode ser usada para processar polímeros que não podem ser extrudados. A moldagem por sopro com estiramento pode ser usada para polímeros cristalizáveis e cristalinos difíceis de expandir tal como polipropileno. A moldagem por sopro de polímeros foi descrita em Norman C. Lee, "Understanding Blow Molding", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (2000), que aqui se incorpora por referência em sua totalidade.

Apresentam-se os exemplos seguintes para exemplificar incorporações da invenção. Todos os valores numéricos são aproximados. Quando valores numéricos são dados, se deve entender que incorporações fora dos intervalos estabelecidos podem ainda cair dentro dos limites da abrangência da invenção. Os detalhes específicos descritos em cada um dos exemplos não devem ser construídos como características necessárias da invenção.

EXEMPLOS

Métodos de Teste

Nos exemplos a seguir, são empregadas as técnicas

analíticas seguintes:

Método GPG para as Amostras 1-4 e A-C

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

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

Método CRYSTAF Padrão

As distribuições de ramificação são determinadas através de fracionamento por análise de cristalização (CRYSTAF)

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

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

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

Os resultados da Calorimetria Diferencial Exploratória são determinados utilizando um equipamento Q1000 DSC modelo TAI equipado com um acessório de resfriamento RCS e um amostrador automático. É utilizado um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 ml/min. A amostra é prensada numa película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e então resfriada a ar até temperatura ambiente (25°C). 3-10 mg de material é então cortado num disco de 6mm de diâmetro, pesado com precisão, colocado num recipiente de alumínio leve (ca 50 mg) e então fechado. O comportamento térmico da amostra é investigado com o perfil de temperatura seguinte. A amostra é rapidamente aquecida

até 180°C e mantida isotérmica durante 3 minutos para remover qualquer histórico térmico anterior. A amostra é então resfriada até -40°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min e mantida a -40°C durante 3 minutos. A amostra é
5 então aquecida até 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas de resfriamento e de segundo aquecimento são registradas.

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

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

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

A calibração do conjunto de coluna GPC é realizada com 21
30 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, dispostos em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma década de separação entre os pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de
35 poliestireno são preparados a 0,025 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 e 0,05 gramas em 50 mililitros de

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

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

Deformação Permanente à Compressão

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

Densidade

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

Módulo de Flexão/Secante/Módulo de Armazenamento

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

Propriedades Ópticas

As películas com 0,4mm de espessura são moldadas por compressão utilizando uma prensa quente (Carver Modelo

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

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

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

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

Propriedades Mecânicas - Tração, Histerese e Ruptura

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

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

à linha de referência. A recuperação percentual é definida como:

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

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

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

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

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

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

TMA

A Análise Mecânica Térmica (Temperatura de Penetração) é conduzida em discos moldados por compressão com 30mm de diâmetro x 3,3mm de espessura, formados a 180°C e sob pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados rapidamente a ar. O instrumento utilizado é o TMA 7 da Perkin Elmer. No teste, uma sonda com ponta de

1,5mm de raio (P/N N519-0416) é aplicada à superfície do disco de amostra com força de 1N. A temperatura é elevada em 5°C/ min a partir de 25°C. A distância de penetração da sonda é medida como função de temperatura. O experimento termina quando a sonda tiver penetrado 1mm para dentro da amostra.

DMA

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

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

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

Índice de Fusão

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

ATREF

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

Análise ¹³C NMR

As amostras são preparadas adicionando-se aproximadamente 3g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano-d²/ortodichlorobenzeno a uma amostra de 0,4 g num tubo NMR 10mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo-se o tubo e seu conteúdo até 150°C. Os dados são coletados utilizando um espectrômetro JEOL ECLIPSE™ 400 MHz ou um espectrômetro Varian Unity PLUS™ 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância ¹³C de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos utilizando 4000 transientes por arquivo de dados com um retardo de repetição de pulso de 6 segundos. Para obter sinal-ruído mínimo para análise quantitativa, os arquivos de dados múltiplos são adicionados. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de pontos de dados de 32K. As amostras são analisadas a 130°C numa sonda de banda larga de 10mm. A incorporação de comonômero é determinada utilizando um método tríade Randall (Randall, J.C.; *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29, 201-317 (1989) aqui incorporado por referência em sua

totalidade.

Fracionamento de Polímero através de TREF

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

35 Resistência de Fundido

A Resistência de Fundido (MS) é medida utilizando-se um reômetro capilar ajustado a uma matriz 20:1 com diâmetro

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

Catalisadores

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

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

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

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

3,5-Di-t-butilsalicilaldeído (3,00g) é adicionado a 10ml

de isopropilamina. A solução torna-se amarelo-clara rapidamente. Após agitação à temperatura ambiente por 3 horas, voláteis são removidos sob vácuo para dar um sólido cristalino amarelo-claro (97 por cento de rendimento).

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

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

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

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

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

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

Uma solução de bis-(1-(2-metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63g, 23,2 mmol) em 200 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de $Zr(CH_2Ph)_4$ (5,28g, 11,6 mmol) em 600 ml de tolueno. A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 1 hora a $25^\circ C$. A solução é diluída com 680 ml de tolueno

para dar uma solução com uma concentração de 0,00783M.

Cocatalisador 1. Uma mistura de sais de tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquil C₁₄₋₁₈)amônio (adiante designado borato de armênio), preparada através de reação de uma trialquilamina de cadeia longa (ARMEEN™M2HT, da Akzo Nobel, Inc.), HCl e Li[B(C₆F₅)₄], substancialmente conforme descrito em USP 5.919.9883, Ex. 2.

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

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

Exemplos 1-4, Comparativo A-C

Condições Gerais de Polimerização Paralela de Alta Produtividade

As polimerizações são conduzidas utilizando um reator de polimerização paralela de alta produtividade (PPR) da Symyx Technologies, Inc. e operado substancialmente de acordo com USP's 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309,

6.306.658 e 6.316.663. As copolimerizações de etileno são conduzidas a 130°C e 200 psi (1,4 MPa) com etileno sob demanda utilizando 1,2 equivalentes de cocatalisador 1 com base no catalisador total utilizado (1,1 equivalentes quando MMAO está presente). Uma série de polimerizações são conduzidas num reator de pressão paralelo (PPR) contendo 48 células individuais de reator numa série de 6x8 que são equipados com um tubo de vidro pré-pesado. O volume de trabalho em cada célula de reator é de 6000 μ l. Cada célula tem pressão e temperatura controlados com agitação provida por palhetas de agitação individuais. O gás de monômero e gás de resfriamento rápido são injetados diretamente na unidade PPR e controlados por válvulas automáticas. Os reagentes líquidos são roboticamente adicionados em cada célula de reator através de seringas e o solvente do reservatório é alcano misto. A ordem de adição é solvente de alcanos mistos (4ml), etileno, comonômero de 1-octeno (1ml), cocatalisador 1 ou mistura de cocatalisador 1/MMAO, agente de translado e catalisador ou mistura de catalisador. Quando uma mistura de cocatalisador 1 e MMAO ou uma mistura de dois catalisadores é utilizada, os reagentes são premisturados num frasco pequeno imediatamente antes da adição ao reator. Quando um reagente é omitido num experimento, a ordem de adição acima é mantida. As polimerizações são conduzidas por aproximadamente 1-2 minutos, até que os consumos predeterminados de etileno sejam alcançados. Após resfriamento rápido com CO, os reatores são resfriados e os tubos de vidro descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade de centrífuga/secagem a vácuo e secados durante 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e a diferença entre esse peso o peso vazio dá o rendimento líquido do polímero. Os resultados estão contidos na Tabela 2. Na Tabela 2 e em outra parte do pedido, os compostos comparativos são indicados com um asterisco (*).

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

Tabela 1

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

¹ teor de cadeia C₆ ou maior por 1000 carbonos

² distribuição de peso molecular bimodal

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabela 2
 Detalhes de Processo para Preparação de polímeros representativos

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

* Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

¹ padrão cm³/min

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

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

⁴ razão molar no reator

⁵ taxa de produção de polímero

⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

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

Tabela 3
Propriedades de Polímeros Representativos

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

*Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Teste de Propriedade Física

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

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

Tabela 4

Propriedades Mecânicas a alta temperatura

15

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

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

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

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

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

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

Tabela 5
Propriedades Mecânicas a Temperatura Ambiente

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

¹ Testado a 51 cm/minuto

² Medido a 38°C durante 12 horas

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

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

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

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

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

5 Teste Óptico

Tabela 6

Propriedades Ópticas de Polímero

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

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

Extração de Copolímeros em Multibloco

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

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

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

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

Tabela 7

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

¹ Determinado por ¹³C NMR

Exemplos 19 A-J de polímeros adicionais, polimerização em solução contínua, catalisador A1/B2+DEZ

Executam-se polimerizações, em solução, contínuas num reator bem misturado controlado por computador. Combina-se solvente de alcanos misturados purificados (ISOPARTM obtenível de ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrogênio e alimenta-se num reator de 27 galões. As alimentações para o reator são medidas por controladores de fluxo de massa. A temperatura da corrente alimentadora é controlada pelo uso de um trocador de calor resfriado por glicol antes de entrar no reator. As soluções de componente catalisador são dosadas usando bombas e medidores de fluxo de massa. O reator é usado cheio de líquido em pressão de aproximadamente 3,795 MPa (550 psig). Após sair do reator, injeta-se água e aditivo na solução polimérica. A água hidrolisa os catalisadores e termina as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida em preparação para uma desvolatilização de dois estágios. O solvente e os monômeros que não reagiram são removidos durante o processo de desvolatilização. O polímero fundido é bombeado para uma matriz para corte em pelotas subaquático.

Os resultados e detalhes de processo estão contidos na Tabela 8A. Provêm-se as propriedades poliméricas selecionadas nas Tabelas 8B e 8C.

Tabela 8A. Condições de polimerização

Ex.	C ₂ H ₄ lb/h	C ₈ H ₁₆ lb/h	Solv. lb/h	H ₂ cm ³ / min ¹	T °C	Conc Cat. Al ² ppm	Fluxo de cat. Al lb/h	Conc Cat. B ² ppm	Fluxo de cat. B ₂ lb/h	Conc DEZ %	Fluxo DEZ lb/h	Conc. Cocat 1 ppm	Fluxo de Cocat 1 lb/h	Conc. Cocat 2 ppm	Fluxo de Cocat 2 lb/h	[Zn] ⁴ no poli- mero ppm	Taxa de polim. ⁵ Lb/h	Conv. ⁶ %peso	Polim %peso	Ef. ⁷
19A	55,29	32,03	323,03	101	120	600	0,25	200	0,42	3,0	0,70	4500	0,65	525	0,33	248	83,94	88,0	17,28	297
19B	53,95	28,96	325,3	577	120	600	0,25	200	0,55	3,0	0,24	4500	0,63	525	0,11	90	80,72	88,1	17,2	295
19C	55,53	30,97	324,37	550	120	600	0,216	200	0,609	3,0	0,69	4500	0,61	525	0,33	246	84,13	88,9	17,16	293
19D	54,83	30,58	326,33	60	120	600	0,22	200	0,63	3,0	1,39	4500	0,66	525	0,66	491	82,56	88,1	17,07	280
19E	54,95	31,73	326,75	251	120	600	0,21	200	0,61	3,0	1,04	4500	0,64	525	0,49	368	84,11	88,4	17,43	288
19F	50,43	34,80	330,33	124	120	600	0,20	200	0,60	3,0	0,74	4500	0,52	525	0,35	257	85,31	87,5	17,09	319
19G	50,25	33,08	325,61	188	120	600	0,19	200	0,59	3,0	0,54	4500	0,51	525	0,16	194	83,72	87,5	17,34	333
19H	50,15	34,87	318,17	58	120	600	0,21	200	0,66	3,0	0,70	4500	0,52	525	0,70	259	83,21	88,0	17,46	312
19I	55,02	34,02	323,59	53	120	600	0,44	200	0,74	3,0	1,72	4500	0,70	525	1,65	600	86,63	88,0	17,6	275
19J	7,46	9,04	50,6	47	120	150	0,22	76,7	0,36	0,5	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1 cm³/min padrão

2 Dimetil [N-(2,6-di(1-metil-etil)fenil)amido] (2-isopropil-fenil) (α-naftalen-2-diil) (piridin-2-diil)metano]háfíno

3 Dimetil bis-(1-(2-metil-ciclo-hexil)etil)2-oxoil-3,5-di(terciobutil)fenil)imino)zircônio

4 ppm no produto final calculado por balanço de massa; ⁵ taxa de produção de polímero; ⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator; ⁷ Eficiência, kg de polímero/g de M onde g de M = g de Hf + g de Z.

Tabela 8B. Propriedades físicas de polímero

Ex.	Densidade (g/cm ³)	I ₂	I ₁₀	I ₁₀ / I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/ Mn	Calor de fusão (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	TCRYSTAF (°C)	Tm- TCRYSTAF (°C)	Área de pico CRYSTAF (% em peso)
19G	0,8649	0,9	6,4	7,1	135000	64800	2,1	26	120	92	30	90	90
19H	0,8654	1,0	7,0	7,1	131600	66900	2,0	26	118	88	-	-	-

Tabela 8C. Índice de bloco médio para polímeros exemplares¹

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

¹Informação adicional referente ao cálculo e medida dos índices de bloco está divulgada no pedido de patente U.S. serial n° _____ (inserir quando conhecido), intitulado "Ethylene/ α -Oefin Block Interpolymers", depositado em 15 de março de 2006, no nome de Colin L.P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al. e transferida para Dow Global Technologies Inc., a divulgação da qual aqui se incorpora por referência em sua totalidade. Zn/C₂*1000= (fluxo de alimentação de Zn*concentração de Zn/100000/Mw de Zn)(fluxo de alimentação de etileno total*(taxa de conversão de etileno de 1ª fração/Mw de etileno)*1000. Pro favor, note que "Zn" em "Zn/C₂*1000" refere-se à quantidade de zinco em dietil zinco ("DEZ") usada no processo de polimerização, e "C₂" refere-se à quantidade de etileno usada no processo de polimerização.

Exemplos de misturas

Prepararam-se composições de misturas de vários LDPEs ramificados e polipropileno (PP) e um copolímero em bloco inventivo que foram avaliadas e testadas para propriedades. Os componentes de mistura foram primeiramente misturados secos e depois foram misturados fundidos num misturador de batelada Haake a 40 rpm e temperatura de fusão de 180-190°C para as misturas de LDPE e 200°C para misturas de PP. As misturas foram misturadas por 10 minutos no Haake e subsequente-mente removidas para moldagem por compressão e teste. As misturas de LDPE e de PP foram fundidas a 190°C e 200°C, respectivamente, por 3 minutos e moldadas por compressão sob pressão de 5,5 MPa e em temperatura ambiente.

A mistura extrudada também foi testada para propriedades físicas incluindo resistência à fusão, propriedades térmicas e mecânicas, e propriedades reológicas. As composições de misturas variaram de cerca de 15 por cento em peso a 85 por cento em peso do copolímero em bloco inventivo (tipicamente a 0%, 15%, 30%, 50%, 70%, 85% e 100%). O balanço restante foi de um polietileno ramificado ou polipropileno. A Tabela 9 dá informações sobre os polímeros usados nos exemplos.

Tabela 9. Informação de resina

Designação de polímero	Grau/ Tipo	Tipo de Comonô-mero	Densi- dade (g/cm ³)	Índice de fusão (190°C, I ₂)	Resistên- cia à fusão (cN)
LDPE 620i ¹	Polie- tileno de baixa densidade	Octeno	0,924	1,8	13,4
LDPE 662i ¹	Polie- tileno de baixa densidade	Octeno	0,919	0,5	27,4
PP PF814 ¹	Polipro- pileno de alta resis- tência à fusão	Nenhum	0,902	2,5 (MFR)	11,9

¹Um produto poliolefínico obtido de The Dow Chemical Co., Midland, MI.

Vários dados de propriedades físicas foram obtidos das composições de misturas preparadas de acordo com os procedimentos acima e estão providos na Tabela 10.

Resistência à fusão (MS, medida em cN) e Extensibilidade de fusão (ME, medida em mm/s)

As medidas de resistência à fusão e extensibilidade de fusão foram executadas puxando fiadas de misturas ou polímeros fundidos em aceleração constante até que ocorresse ruptura. O arranjo experimental consistiu de um reômetro capilar e um aparelho Rheotens como o dispositivo de esticar. A força requerida para estender as fiadas uniaxialmente foi registrada como uma função da velocidade de esticar. A força máxima alcançada antes que ocorresse ressonância de tração ou ruptura, foi definida como resistência à fusão. A velocidade correspondente na qual ocorreu ressonância de tração ou ruptura, foi definida como a extensibilidade de fusão.

A ressonância de tração, que terminou em ruptura, foi indicada pelo início de uma oscilação periódica de amplitude crescente no perfil de força medido. Na ausência de qualquer ressonância de tração observável, a resistência à fusão foi definida como a força na ruptura.

Estes testes ocorreram nas seguintes condições: Temperatura 1: 190°C para misturas baseadas em LDPE; Temperatura 2: 200°C para misturas baseadas em PP HMS; Comprimento de capilar: 30,0 mm; Diâmetro de capilar: 2,0 mm; Diâmetro de pistão: 12,0 mm; Velocidade de pistão: 0,265 mm/s; Taxa de cisalhamento: 38,2 s⁻¹; distância de redução de seção (saída de matriz até rodas tensoras): 100 mm; Condições de resfriamento- Aceleração de ar ambiente: 2,4 mm/s².

Tabela 10. Dados de propriedades físicas

	Descrição						Densidade (g/cm ³)	I ₂ 190°C g/10 min	Resistência à fusão, cN
A	Polímero feito no Exemplo 6 0,879/1,1 MI						0,879	1,1	2,7
B	Polímero feito no Exemplo 11 0,883/0,9 MI						0,883	0,9	3,1
C	Affinity [®] VP8770 0,885/1 MI						0,885	1,0	4,2
D	LDPE 662i 0,919/047 MI						0,919	0,5	27,4
E	LDPE 620 0,924/1,8 MI						0,924	1,8	13,4
F	PF814 0,902 g/cm ³ , 2,5 MFR						0,902	2,5*	11,9*
Mist.	%A	%B	%C	%D	%E	%F			
1	85			15			0,9	1,38	
2	70			30			0,7	28,7	
3	85				15		1,1	7,9	
4	70				30		1,1	12,6	
5	50				50		1,0	18,2	
6	30				70		1,1	20,1	
7	15				85		1,3	18,4	
8		70		30			0,5	26,2	
9		70			30		0,8	11,4	
10		50			50		0,9	15,0	
11		15			85		1,3	16,3	
12			70	30			0,5	28,1	
13			70		30		0,9	13,3	
14			50		50		1,0	16,6	
15			15		85		1,2	15,9	
16	85					15	-	2,0*	7,2 [†]
17	70					30	-	2,6*	9,4 [†]
18	50					50	-	4,6*	8,0 [†]
19	30					70	-	5,6*	8,9 [†]
20	15					85	-	6,7*	8,6 [†]
21		70				30	-	2,5*	8,3 [†]
22		30				70	-	5,6*	9,7 [†]

Medidos a *230°C; e † a 200°C

Constroem-se vários gráficos baseados nos dados acima. A Figura 8 é um gráfico de resistência à fusão como uma função de índice de fusão, I₂, para vários polímeros de etileno antes de modificação de reologia. Como se pode perceber, há quase uma relação linear entre resistência à

fusão, MS, e índice de fusão, I_2 , para estes polímeros de etileno antes de modificação de reologia.

A Figura 9 mostra pontos plotados obtidos de medidas de resistência à fusão para um interpolímero inventivo, LDPE 662i, e misturas dos mesmos. Nota-se que o polímero inventivo 6 tem uma resistência à fusão relativamente baixa, enquanto que LDPE 662i uma resistência à fusão relativamente alta. Adicionando cerca de 15% de LDPE 662i ao polímero inventivo 6 (curva 1) aumenta a resistência à fusão em pelo menos duas vezes. Adicionando cerca de 30% de LDPE 662i ao polímero inventivo 6 (curva 2) aumenta a resistência à fusão para próximo daquela do LDPE 662i.

A Figura 10 mostra pontos plotados obtidos de medidas de resistência à fusão para um polímero inventivo do Exemplo 6, LDPE 620, e misturas dos mesmos. É notável que a resistência à fusão ultrapassa aquela do LDPE 620 quando o LDPE 620 está presente na mistura em pelo menos 50 por cento em peso.

A Figura 11 mostra pontos plotados de temperatura de pico de cristalização e de temperatura de pico de fusão como uma função da porcentagem em peso de LDPE 620 numa mistura com um interpolímero inventivo do Exemplo 6. Obteve-se tanto a temperatura de pico de fusão como a temperatura de pico de cristalização por calorimetria diferencial de varredura (DSC): uma é das curvas de aquecimento; a outras das curvas de resfriamento. Observou-se somente um pico de fusão ou de cristalização, indicando co-cristalização e miscibilidade em fusão do interpolímero inventivo e LDPE 620.

A Figura 12 mostra pontos plotados de módulo de perda, G'' , como um função da temperatura para o interpolímero inventivo do Exemplo 6, LDPE 620, e misturas dos mesmos.

A Figura 13 mostra micrógrafos de SEM para um interpolímero inventivo do Exemplo 6, LDPE 620, e misturas dos mesmos. A morfologia do polímero do Exemplo 6 é distintamente diferente daquela do LDPE. Suas misturas exibem alguma morfologia única mostrada nas

Figuras 13(C) - (D).

A Figura 14 mostra pontos plotados de viscosidade como uma função da temperatura para um interpolímero inventivo do Exemplo 6, LDPE 620, e misturas dos mesmos. É notável
5 que as misturas mostram perfil de cristalização semelhante ao do LDPE 620 puro, mesmo em cerca de 15 por cento em peso.

A Figura 15 mostra pontos plotados de comportamento de decréscimo de cisalhamento para um interpolímero
10 inventivo do Exemplo 6, LDPE 620, e misturas dos mesmos. A figura indica que o decréscimo de cisalhamento aumenta quando aumenta a quantidade de LDPE 620 nas misturas.

A Figura 16 mostra pontos plotados de comportamento de tensão-deformação para um interpolímero inventivo do
15 Exemplo 6, LDPE 620, e misturas dos mesmos. A figura indica que as misturas exibem melhoramento sinérgico em tenacidade à tração. É notável que o limite de resistência à ruptura das misturas é mais elevado que o daquele dos respectivos polímeros.

20 A Figura 17 mostra pontos plotados de comportamento de decréscimo de cisalhamento para um interpolímero do Exemplo 19a, um polipropileno (designado como "PF814"), e misturas dos mesmos. A figura indica que, aumentando o conteúdo de PP, a viscosidade de cisalhamento zero da
25 mistura diminui enquanto que o decréscimo de cisalhamento aumenta.

A Figura 18 mostra pontos plotados de comportamento de cristalização para um polipropileno (designado como
"PF814"), e suas misturas com um interpolímero inventivo
30 do Exemplo 19a. A figura indica que, em menos que 50% de conteúdo de PP, se observam duas transições de cristalização (cada uma correspondendo a cada um dos componentes). Por outro lado, em conteúdo de PP maior ou igual a 50%, a transição de cristalização é governada por
35 PP.

A Figura 19 mostra pontos plotados de medidas de resistência à fusão para um interpolímero inventivo do

Exemplo 19a, um polipropileno (designado como "PF814"), e misturas dos mesmos. A figura indica que, aumentando o conteúdo de PP, aumenta a resistência à fusão das misturas.

5 A Figura 20 mostra um gráfico de resistência à fusão contra taxa de fluxo de massa fundida ("MFR"), I_2 , para um interpolímero inventivo do Exemplo 19a, um polipropileno (designado como "PF814"), e misturas dos
10 (indicado por MFR), aumenta a resistência à fusão, mas não de uma maneira linear.

Como acima demonstrado, incorporações da invenção provêm modificação de reologia de interpolímeros de etileno/ α -olefina, misturando os interpolímeros com poliolefina
15 ramificada. Observam-se efeitos sinérgicos nas misturas resultantes, especialmente naquelas misturadas com LDPE e polipropileno de alta resistência à fusão. Obtém-se um balanço de propriedades entre resistência à fusão, decréscimo de cisalhamento e processabilidade. As
20 misturas provêm velocidades de linha melhoradas, superfícies lisas e fraturas sob fusão reduzidas. Portanto, se reduzem as taxas de refugos devido aos defeitos superficiais. A resistência à fusão melhorada provê maior retenção de forma para gaxetas e perfis
25 extrudados. A resistência à fusão melhorada também os torna apropriados para fabricar espumas de desempenho melhor, reticuladas ou não reticuladas.

Embora a invenção tenha sido descrita com respeito a um número limitado de incorporações, as características
30 específicas de uma incorporação não de vem ser atribuídas a outras incorporações da invenção. Nenhuma incorporação isolada é representativa de todos os aspectos da invenção. Em algumas incorporações, as composições ou métodos podem incluir numerosos compostos ou etapas não
35 mencionados aqui. Em outras incorporações, as incorporações ou métodos não incluem, ou estão substancialmente livres de, quaisquer compostos ou etapas

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

REIVINDICAÇÕES

1. Mistura polimérica, 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 bloco compreendendo pelo menos 50 moles por cento de etileno e:
- (a) tem M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e de d correspondem à relação:
- $$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2; \text{ ou}$$
- (b) tem M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se caracteriza 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 mais alto pico de DSC e o mais alto pico de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:
- $$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero e até } 130 \text{ J/g, } \Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ maior que } 130 \text{ J/g, sendo que se determina o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de } 30^\circ\text{C; ou}$$
- (c) se caracteriza por uma recuperação elástica porcentual, R_e , em 300 por cento de deformação, e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de R_e e d satisfazem a relação seguinte quando o interpolímero de etileno/ α -olefina está substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$; ou
- (d) tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, a fração se caracterizando por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que o daquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito

interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e um conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero etileno/ α -olefina; ou (e) se caracteriza 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; e (II) pelo menos uma poliolefina ramificada com um índice de ramificação menor que 1.

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

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

3. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e se caracterizar 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 mais alto pico de DSC e o mais alto pico de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

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

4. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina se distinguir por uma recuperação elástica porcentual, R_e , em 300 por cento de deformação, e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade,

d, em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de R_e e d satisfazem a relação seguinte quando o interpolímero de etileno/ α -olefina está substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$.

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

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

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

$$R_e > 1501 - 1629(d).$$

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

$$R_e > 1511 - 1629(d).$$

- 20 8. Mistura polimérica, caracterizada pelo fato de compreender: (I) pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina tem: (a) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, que se distingue por 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 ou (b) um
- 25 índice de bloco médio maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3 e (II) pelo menos uma poliolefina ramificada com um índice de ramificação menor que 1.

- 30 9. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, a fração se distinguindo por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que o daquele de uma fração
- 35 de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os

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

- 5 10. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser distinguido 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
10 $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ é de cerca de 1:1 a cerca de 10:1.
11. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser estireno, propileno, 1-buteno, 1-
15 hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, 1,5-hexadieno, ou uma combinação dos mesmos.
12. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina estar presente na faixa de cerca de 5%
20 a cerca de 95% em peso da composição total.
13. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizada pelo fato de a poliolefina ser um polipropileno de alta resistência à fusão.
14. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 13,
25 caracterizada pelo fato de o polipropileno ser um polipropileno modificado para impacto.
15. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de o polipropileno ter uma resistência à fusão de pelo menos 15 cN.
- 30 16. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizada pelo fato de a poliolefina ser um polietileno.
17. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de a poliolefina ser um
35 polietileno de baixa densidade.
18. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o polietileno de baixa

densidade se distinguir por uma resistência à fusão, MS, e um índice de fusão, I_2 , sendo que resistência à fusão e índice de fusão satisfazem à relação:

$$MS > 24,1 - 18,0 \cdot \log_{10}(I_2).$$

- 5 19. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de o polietileno de baixa densidade ter uma resistência à fusão de pelo menos cerca de 15 cN.
- 10 20. Perfil, caracterizado pelo fato de compreender a mistura polimérica conforme definida pela reivindicação 1 ou 8.
21. Gaxeta, caracterizada pelo fato de compreender a mistura polimérica conforme definida pela reivindicação 1 ou 8.
- 15 22. Espuma, caracterizada pelo fato de compreender a mistura polimérica conforme definida pela reivindicação 1 ou 8.
- 20 23. Artigo termoformado, caracterizado pelo fato de compreender a mistura polimérica conforme definida pela reivindicação 1 ou 8.
24. Perfil, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de ser preparado por extrusão de perfil.
- 25 25. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de ser preparada por extrusão de perfil.

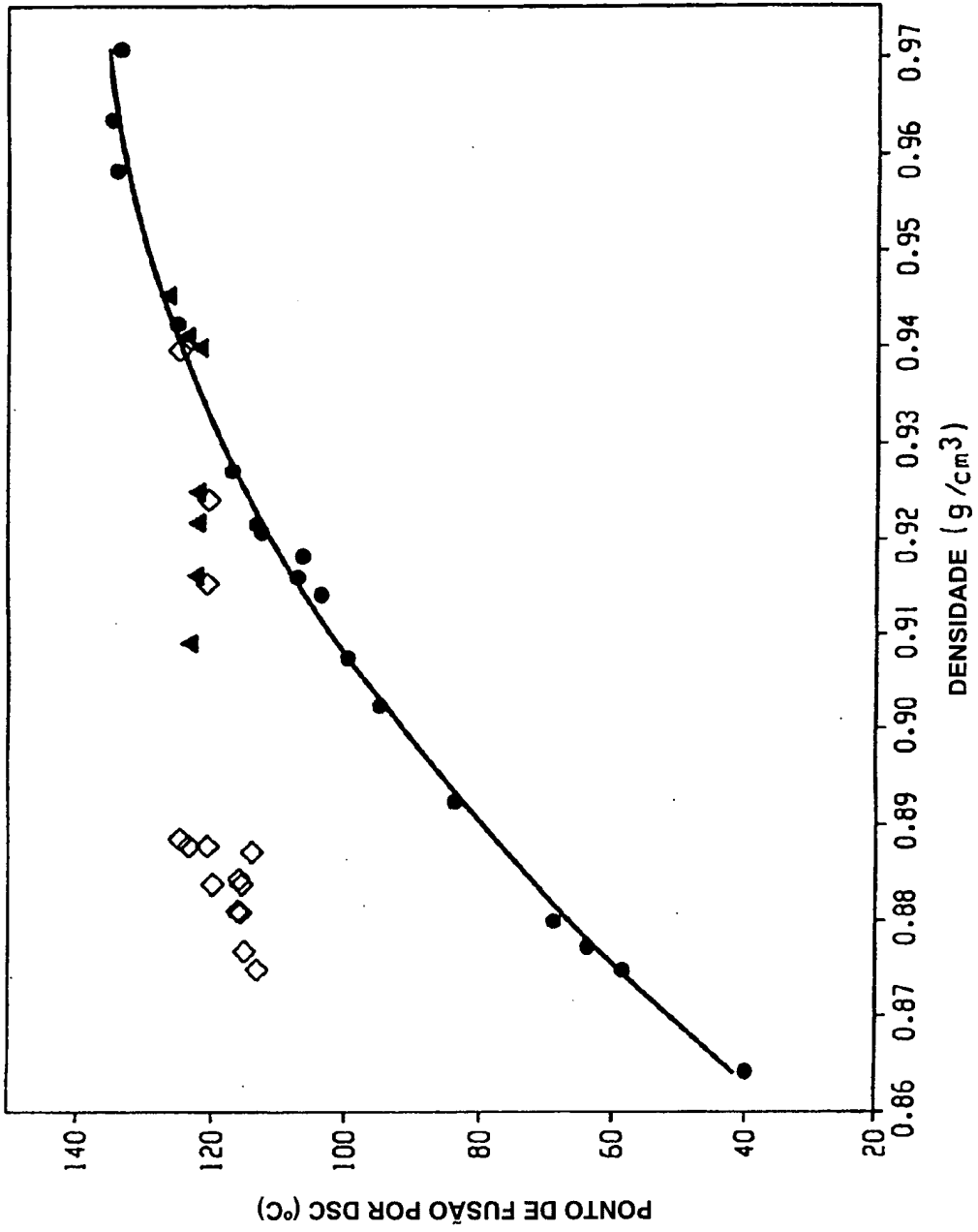


FIG.1

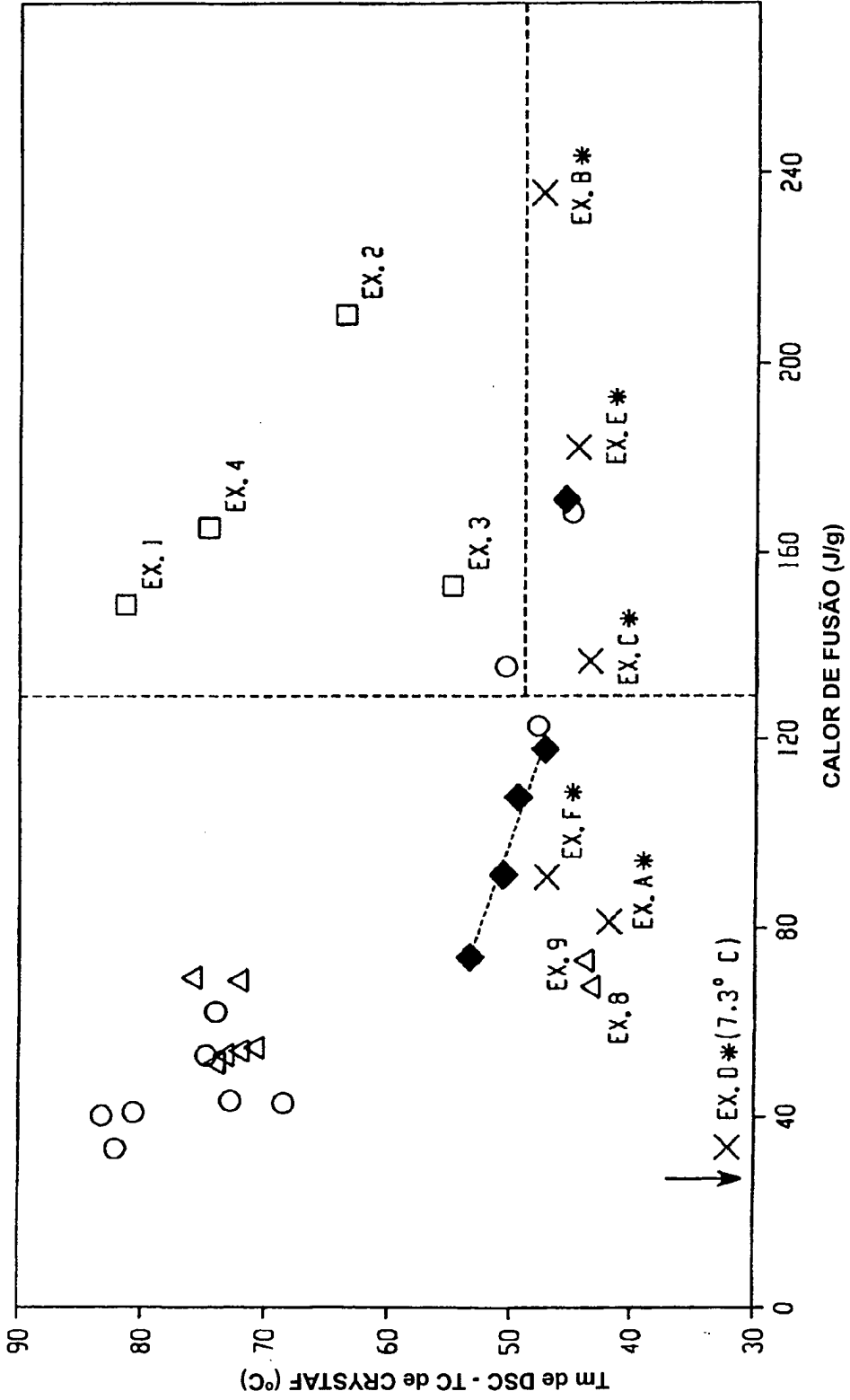


FIG.2

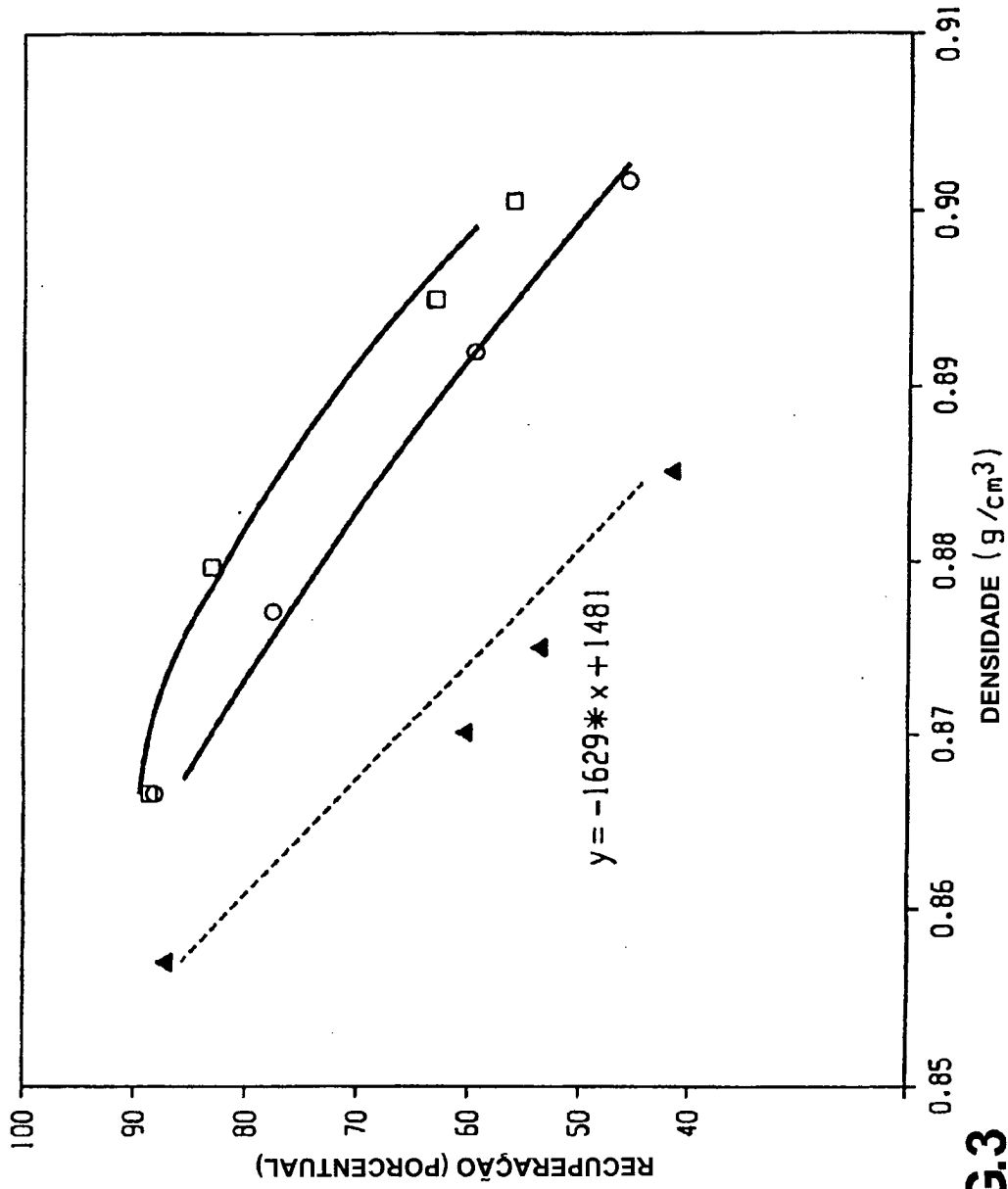


FIG.3

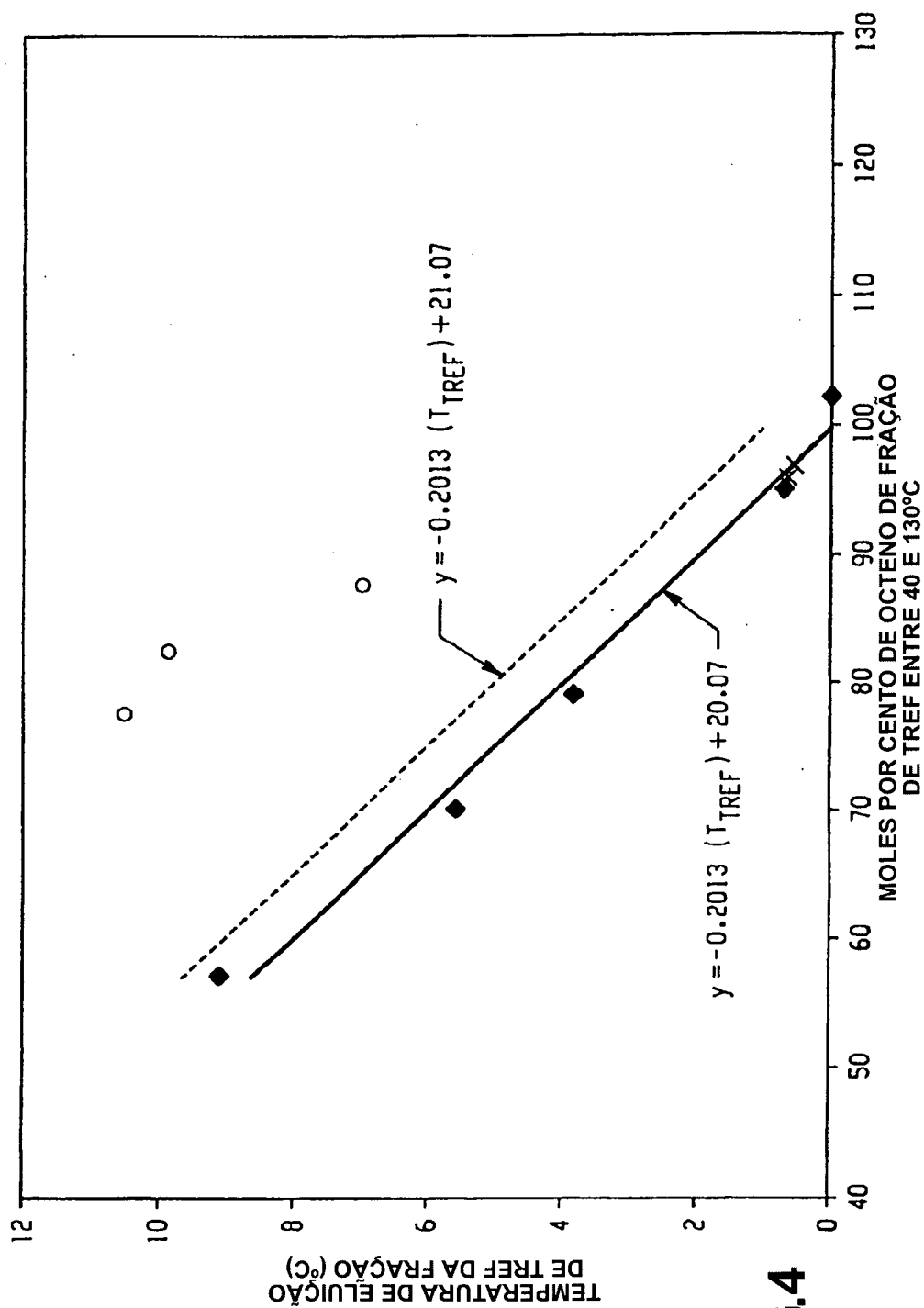


FIG.4

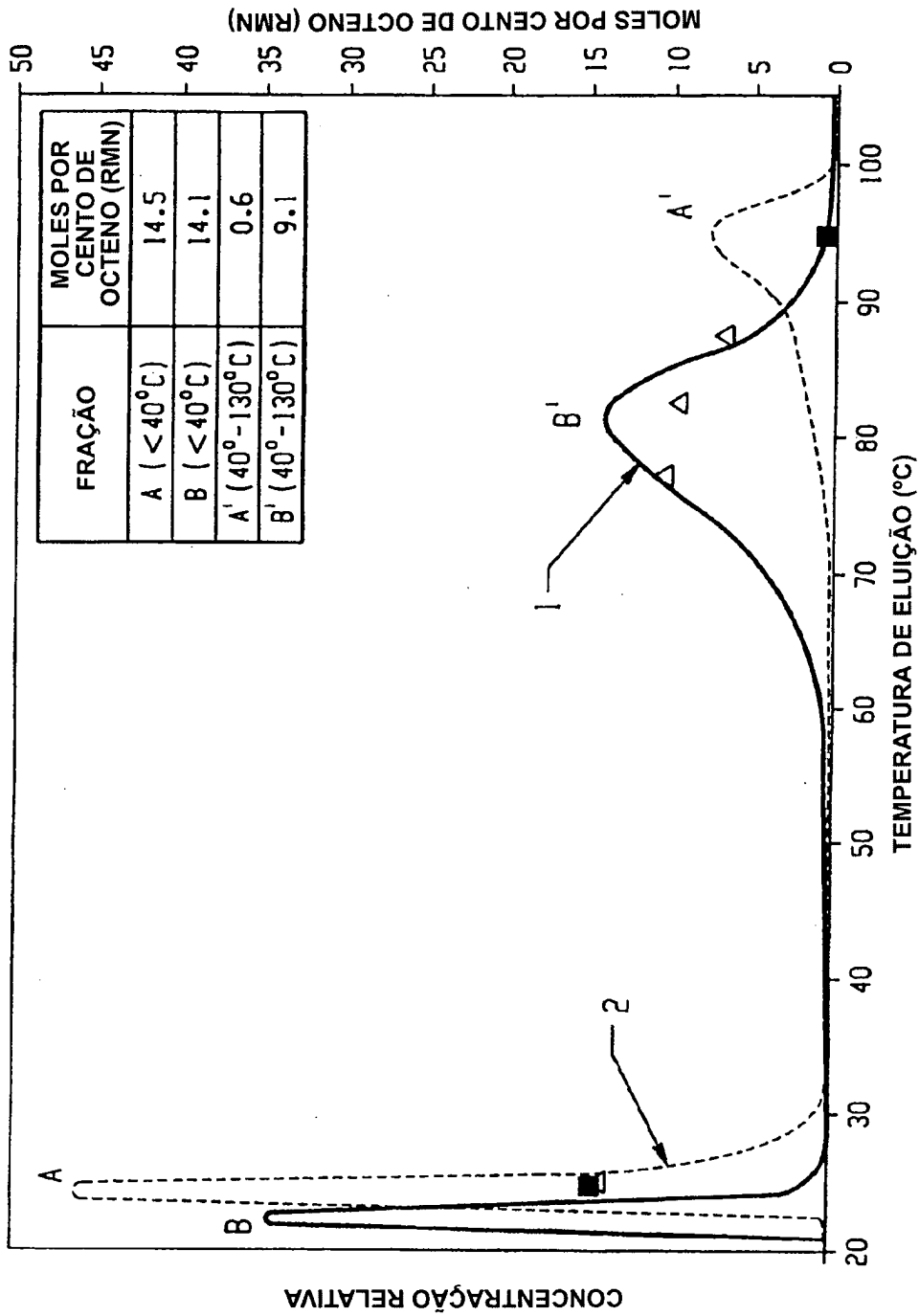


FIG.5

6/21

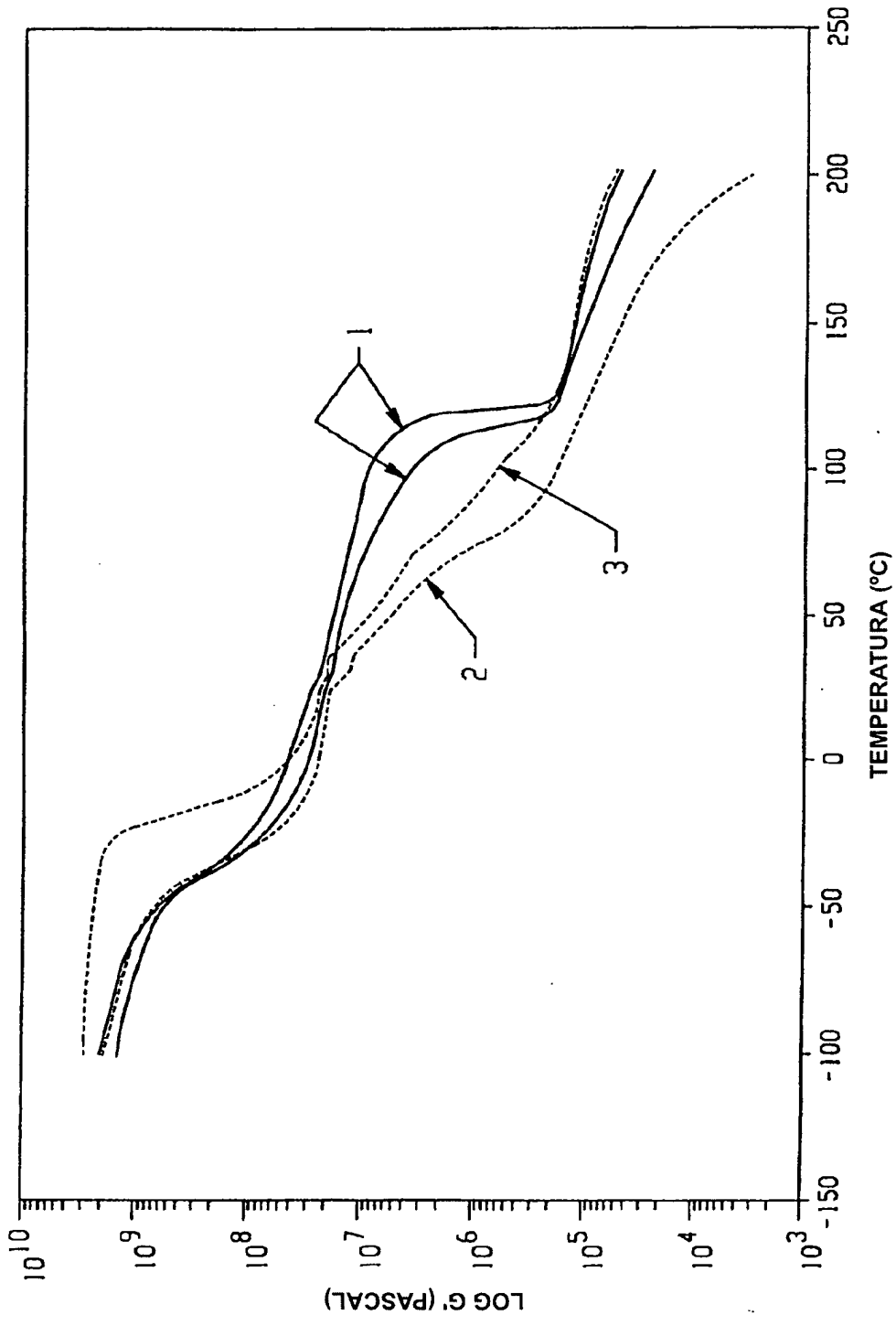
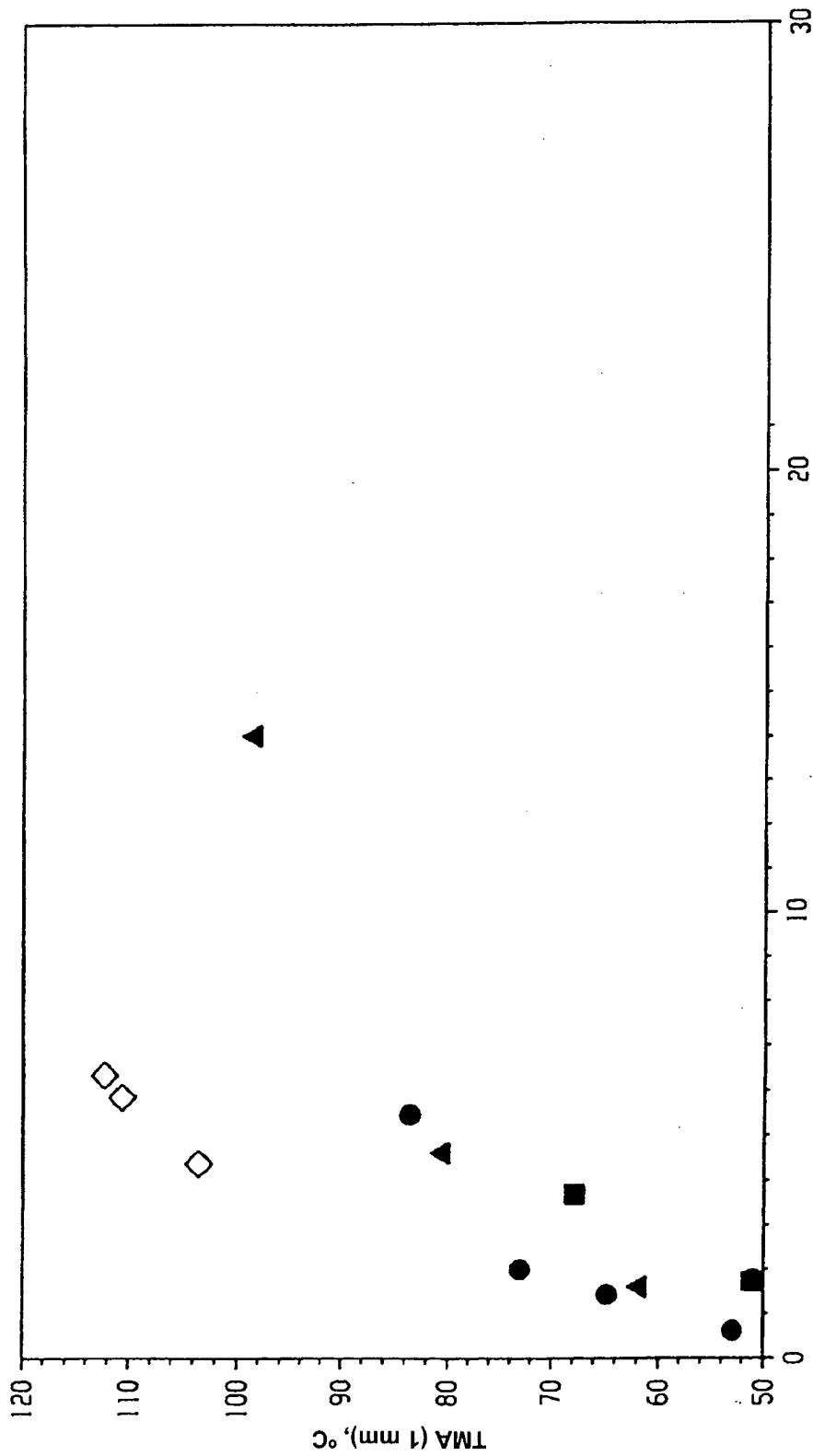


FIG.6



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

FIG.7

8/21

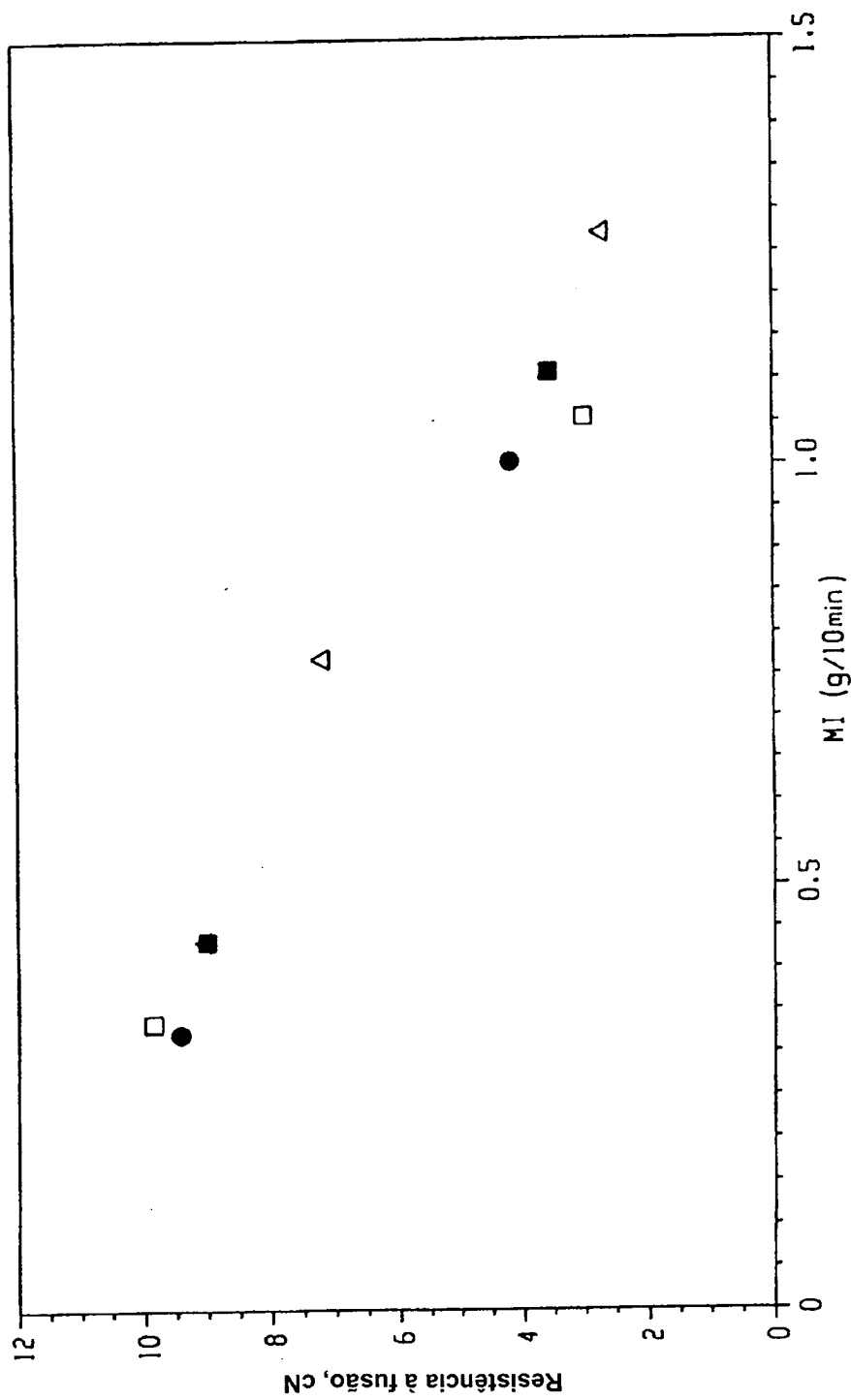


FIG.8

9/21

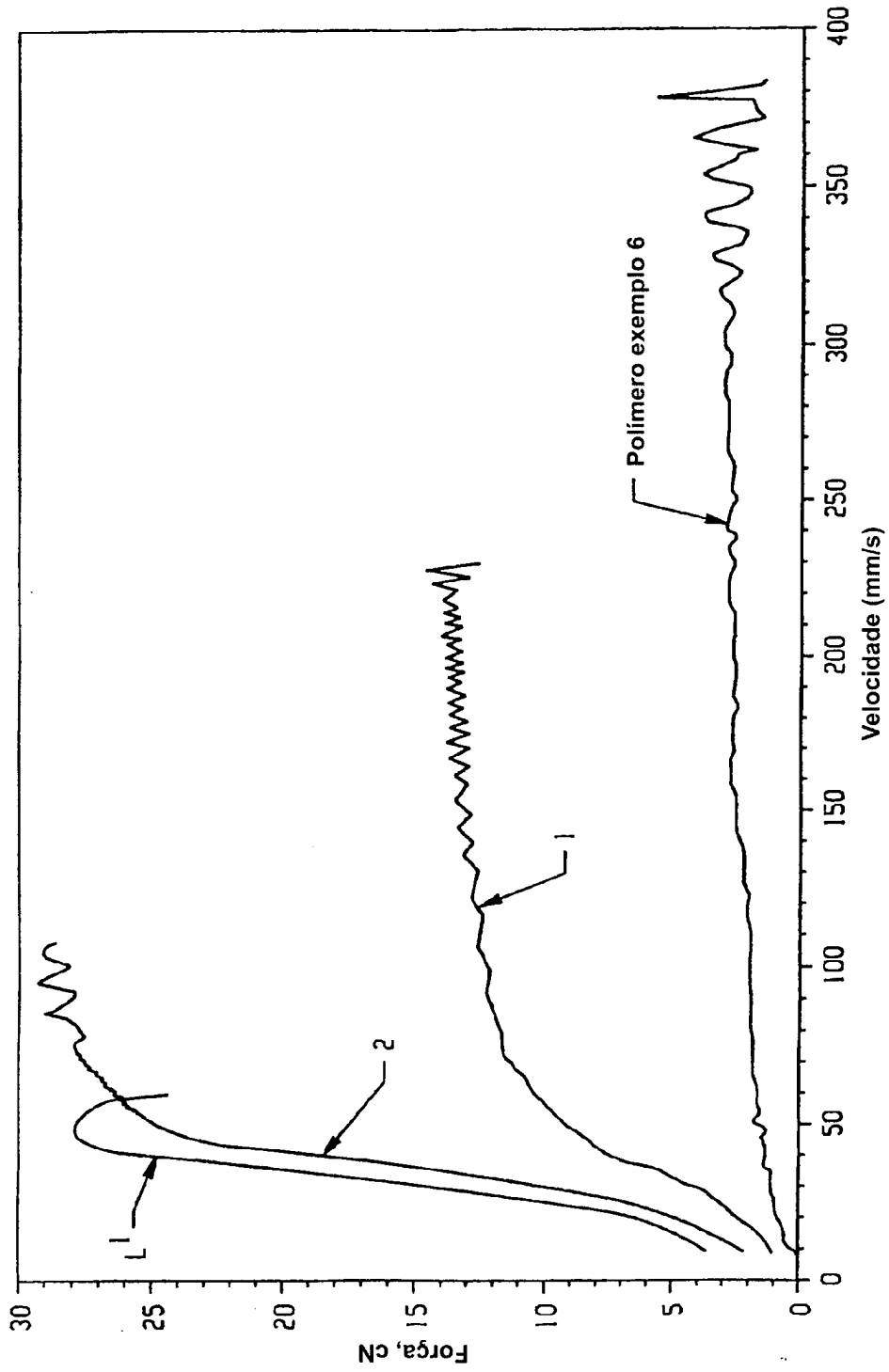


FIG.9

10/21

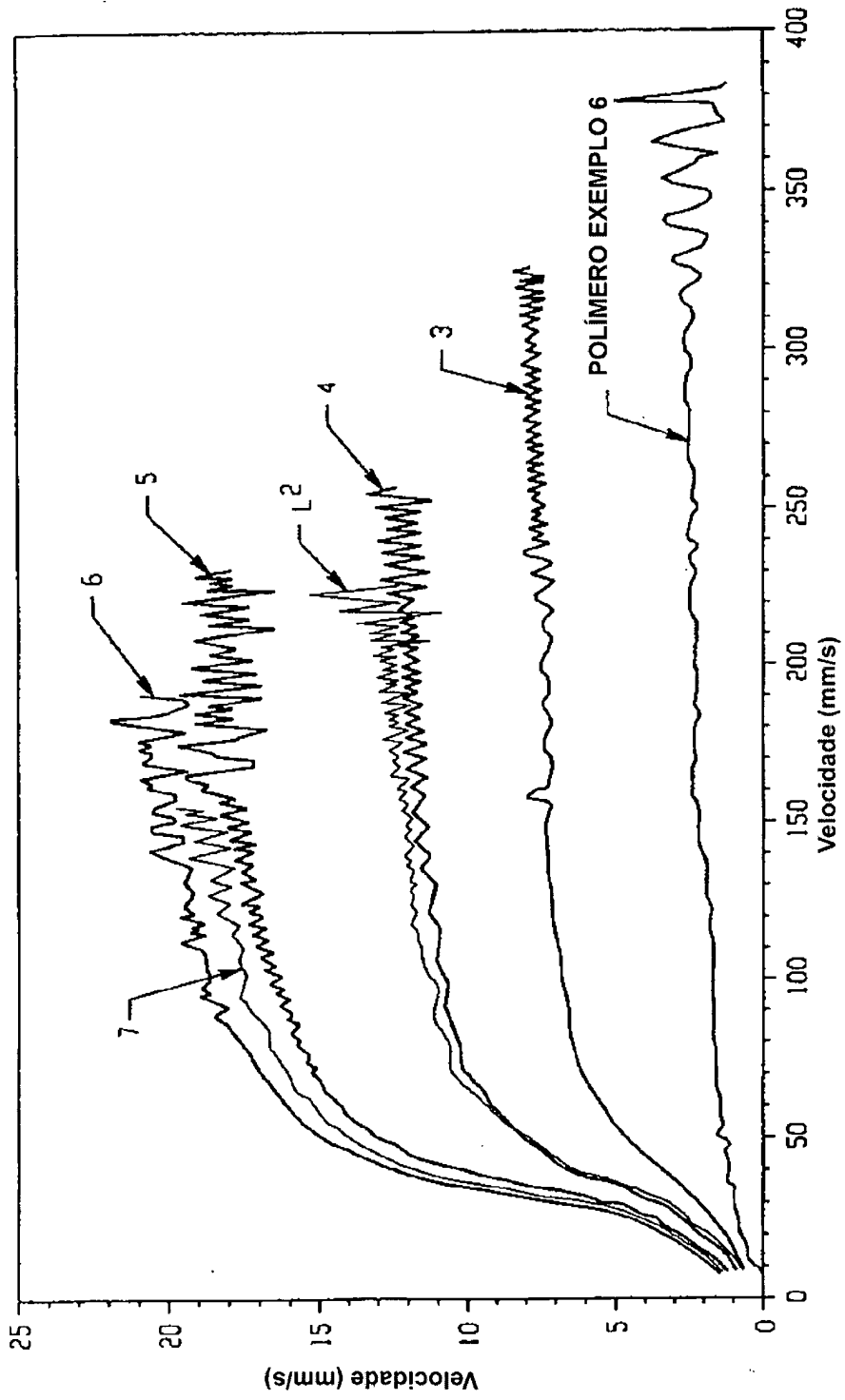


FIG.10

11/21

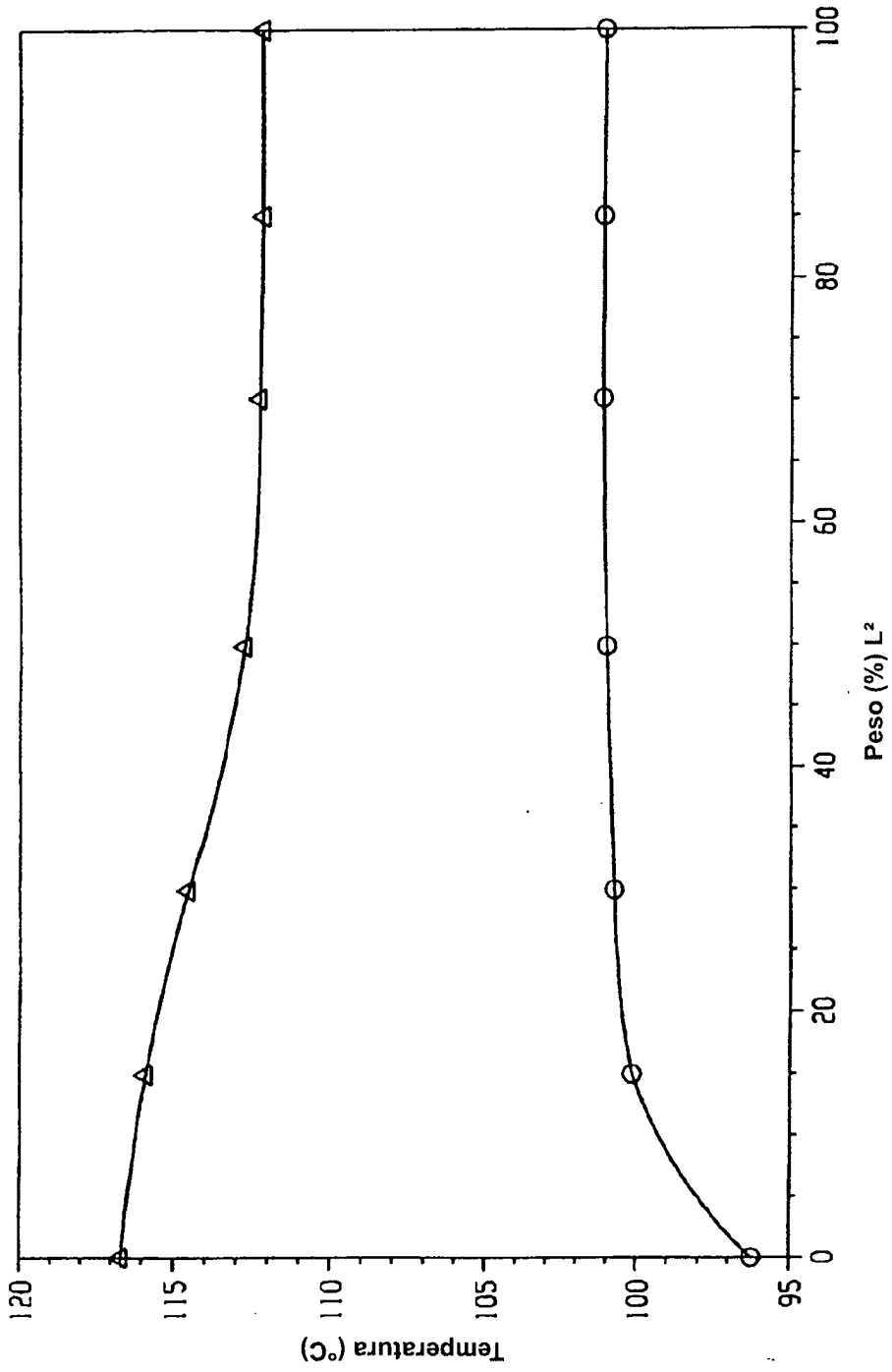


FIG.11

12/21

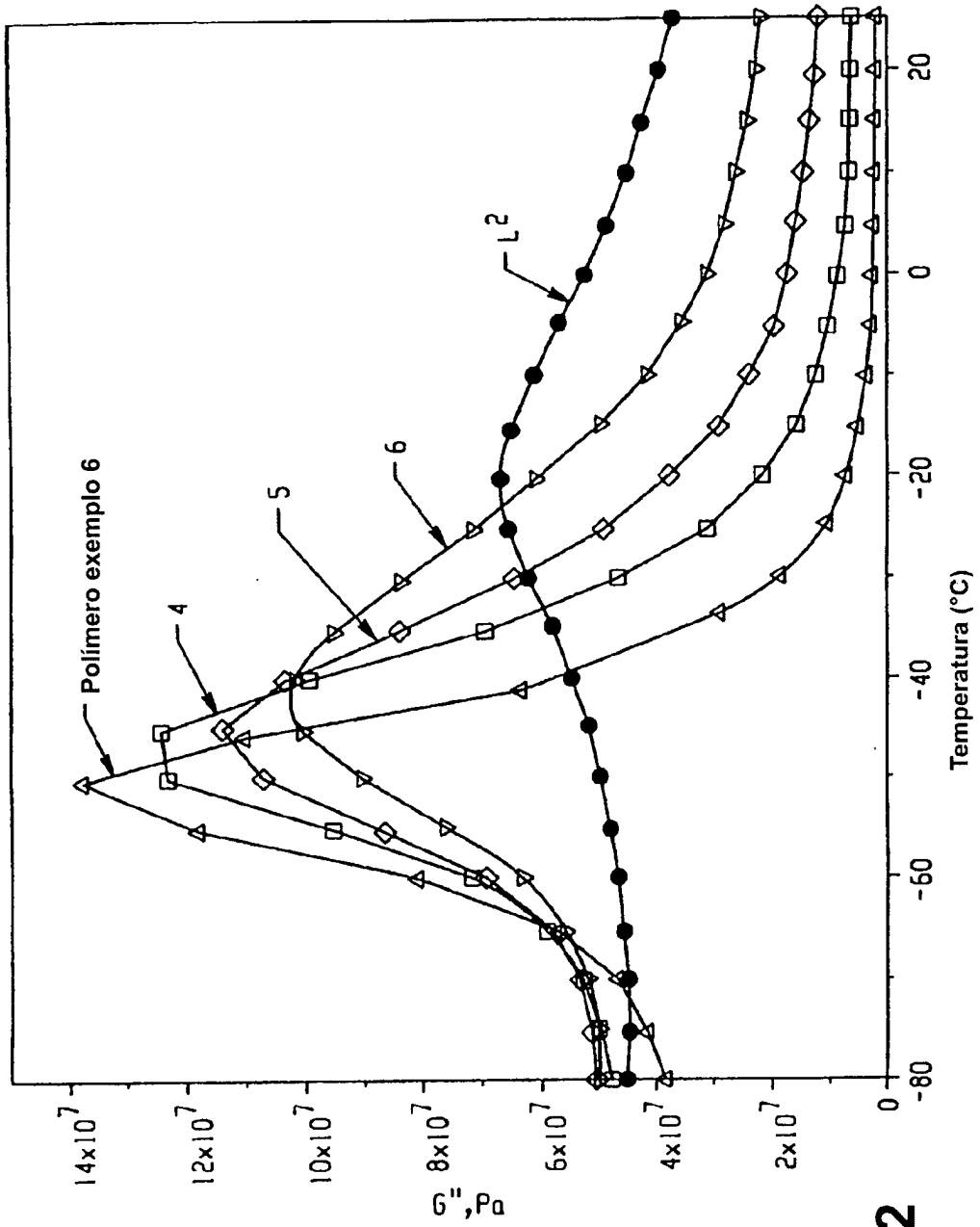


FIG.12

L^2

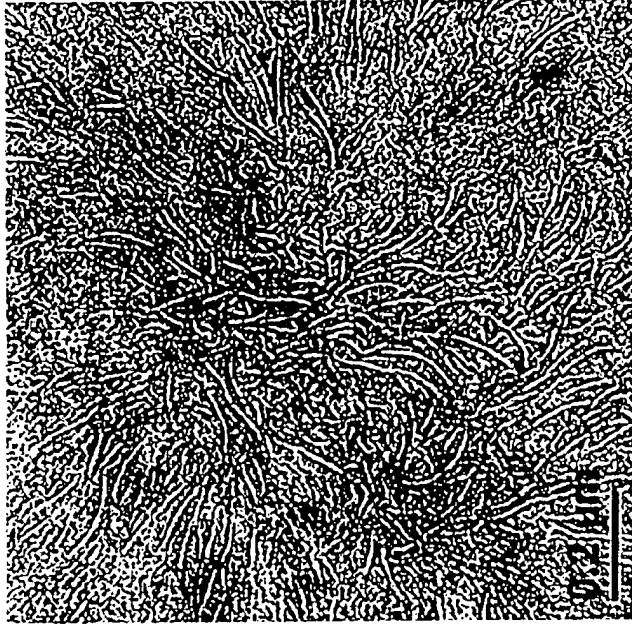


FIG.13B

Polimero exemplo 6

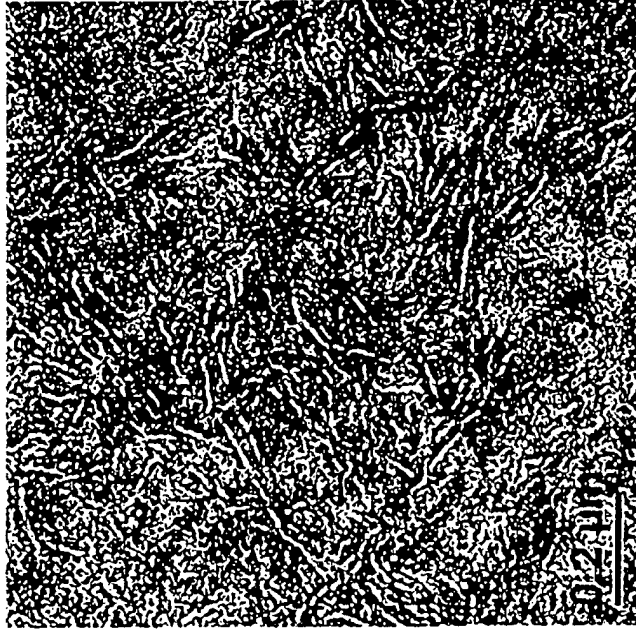


FIG.13A

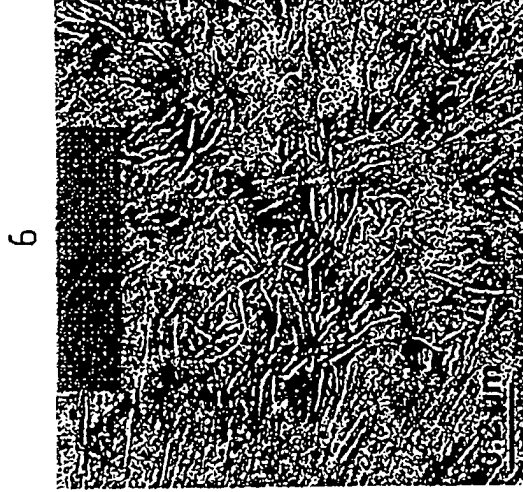


FIG.13E

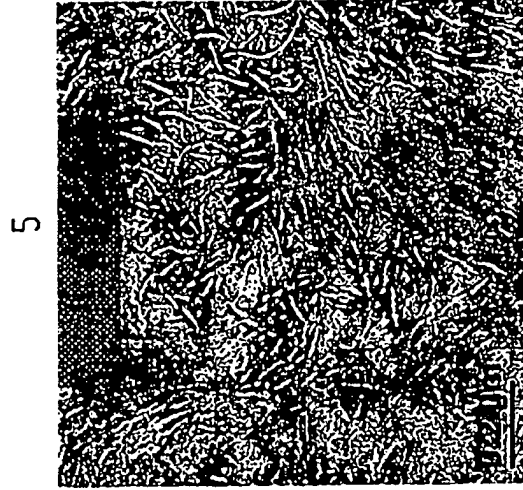


FIG.13D

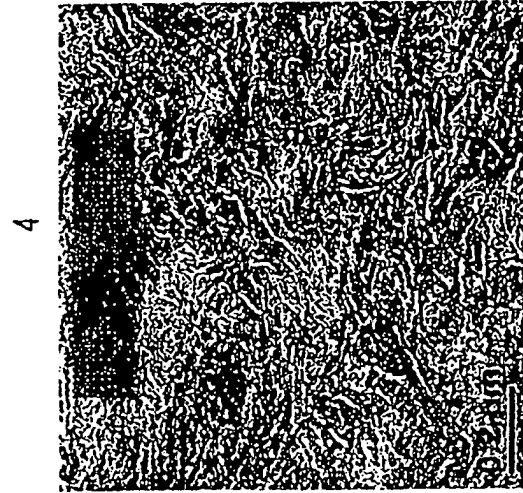


FIG.13C

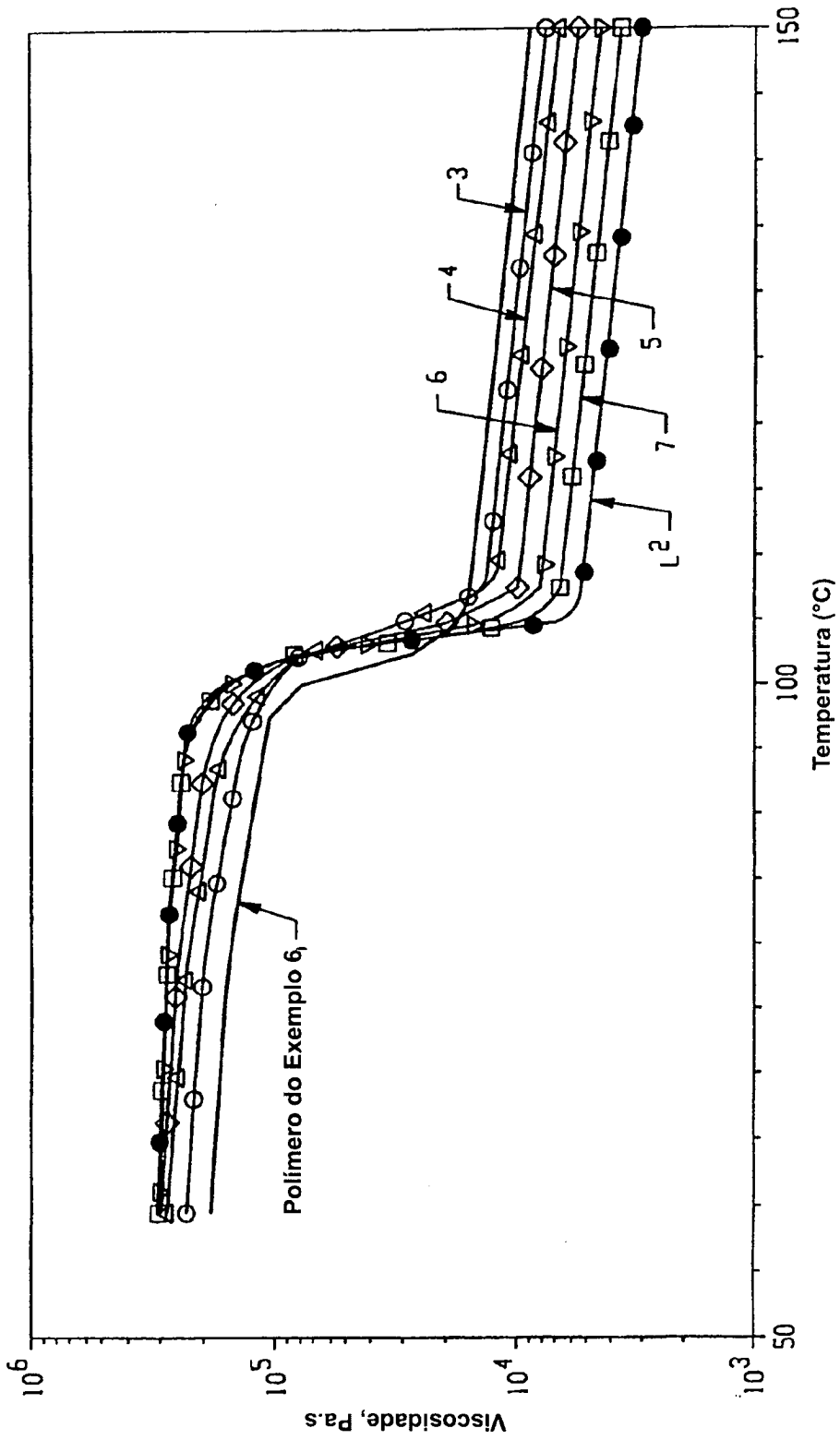


FIG.14

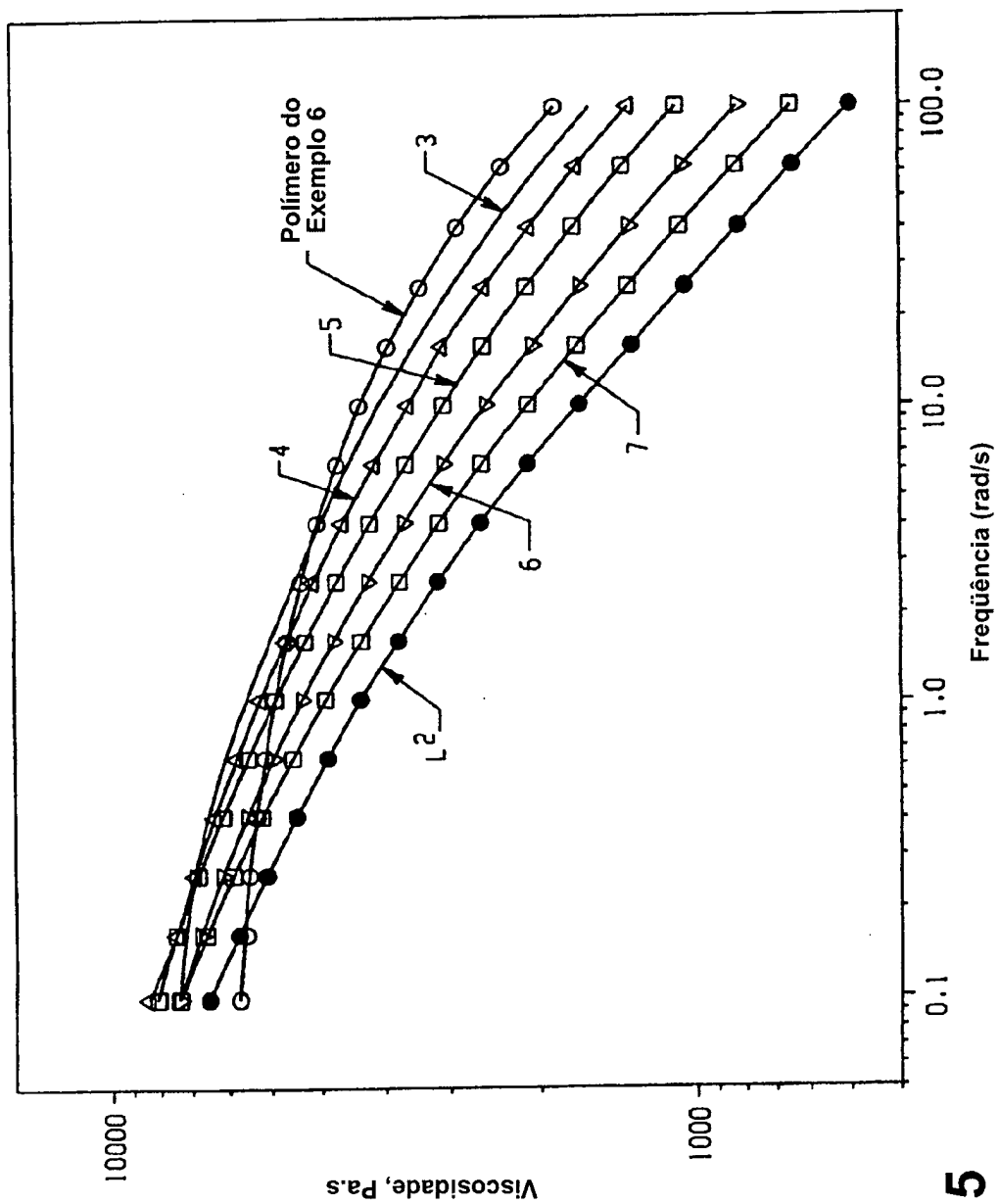


FIG.15

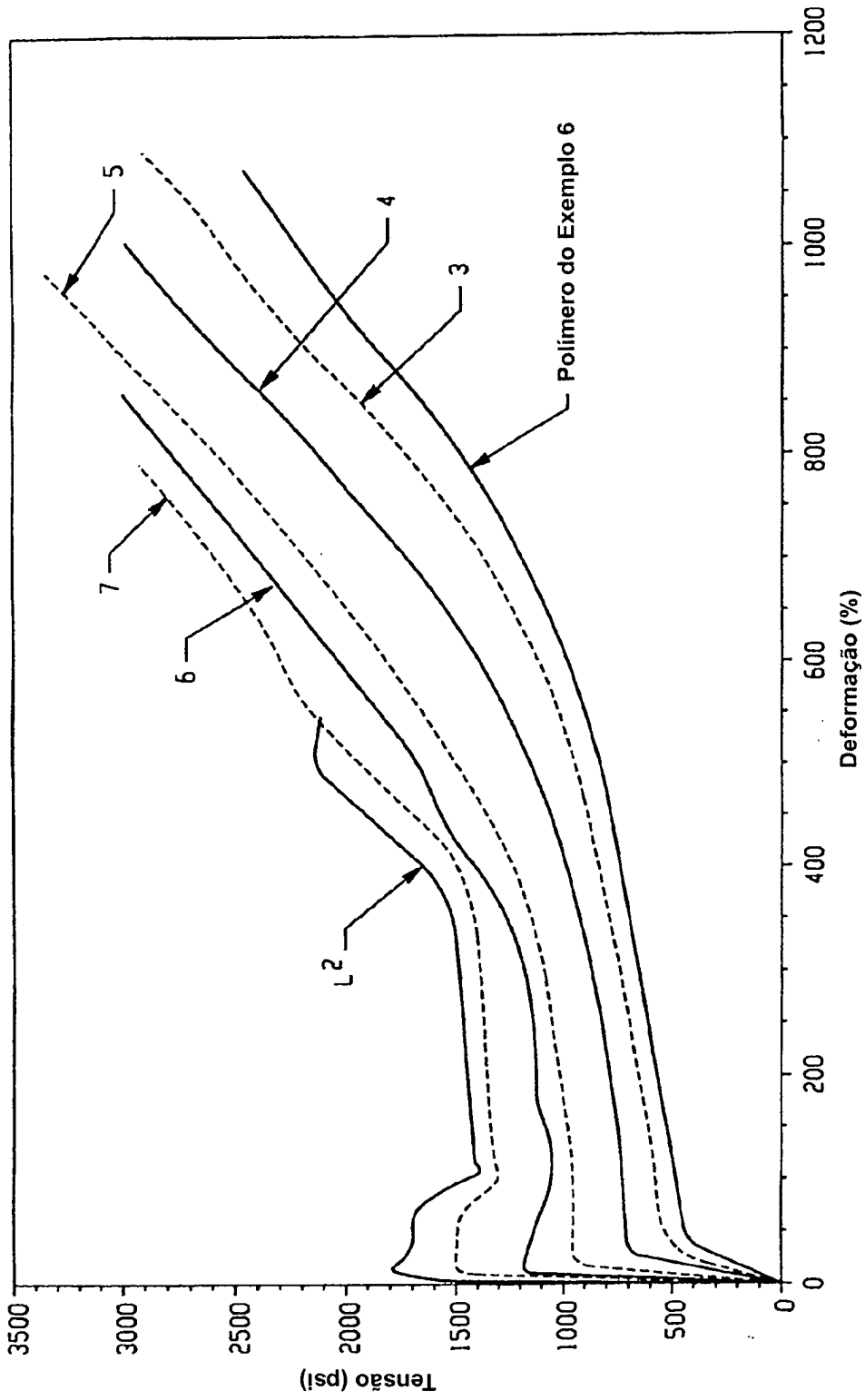


FIG.16

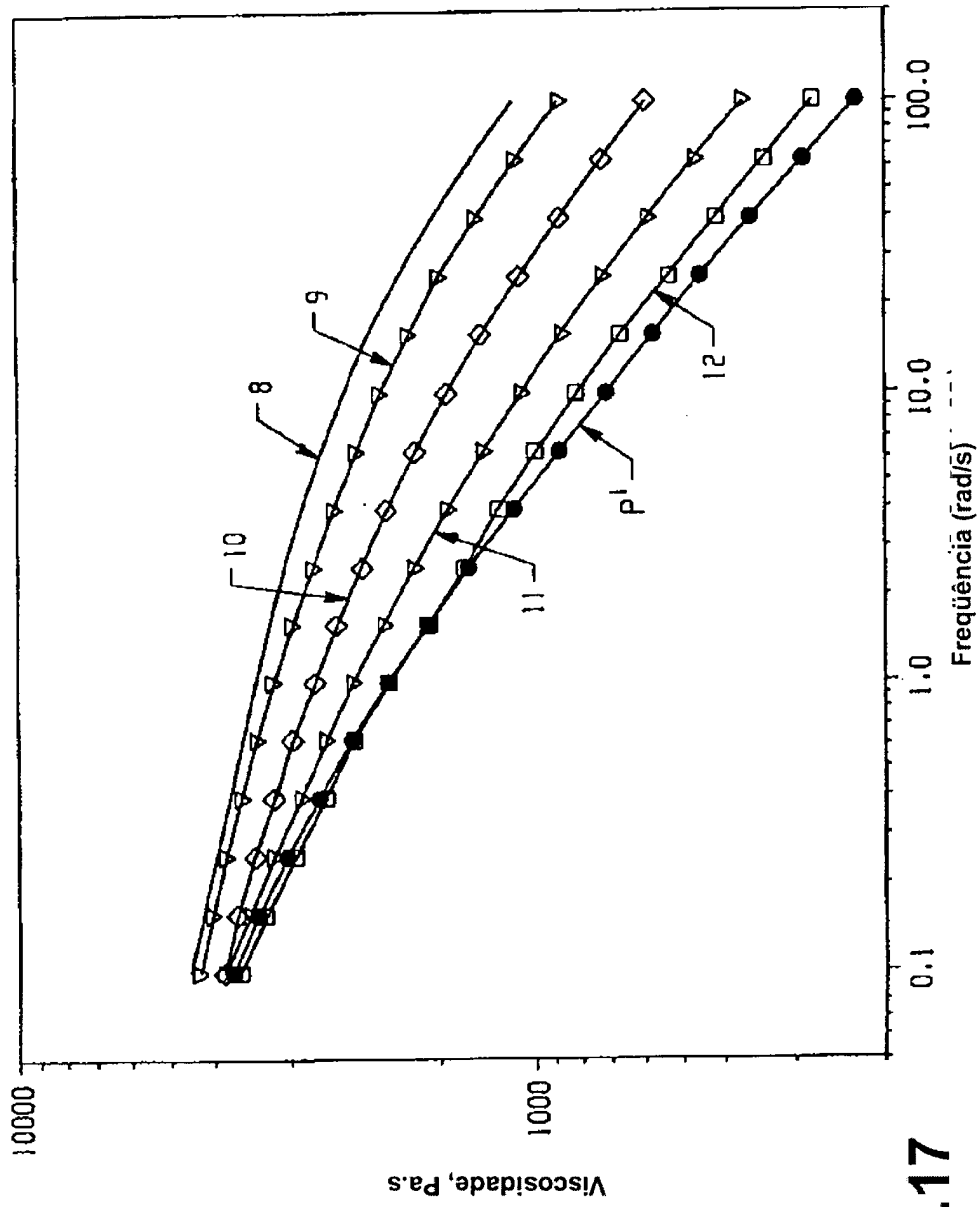


FIG.17

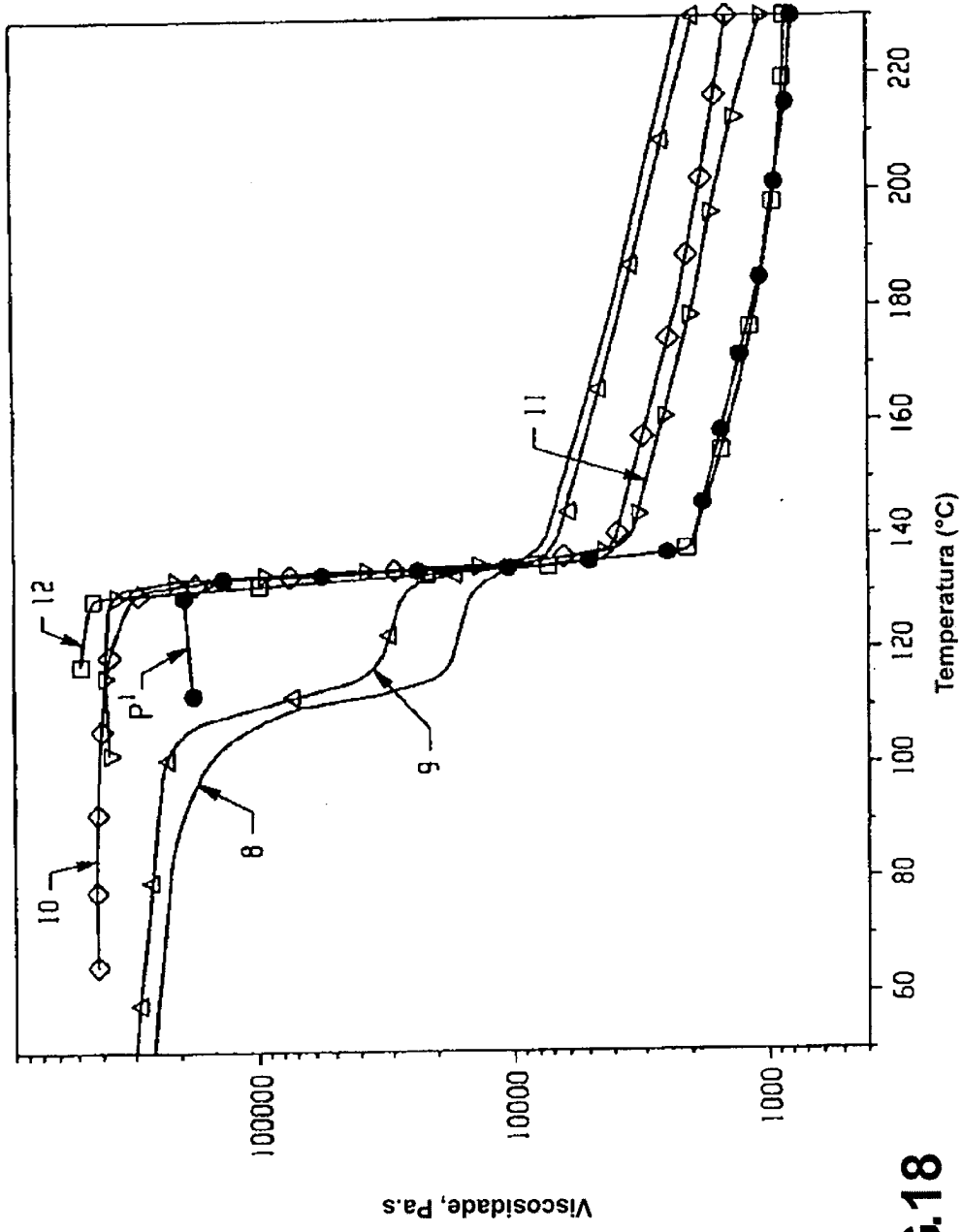


FIG.18

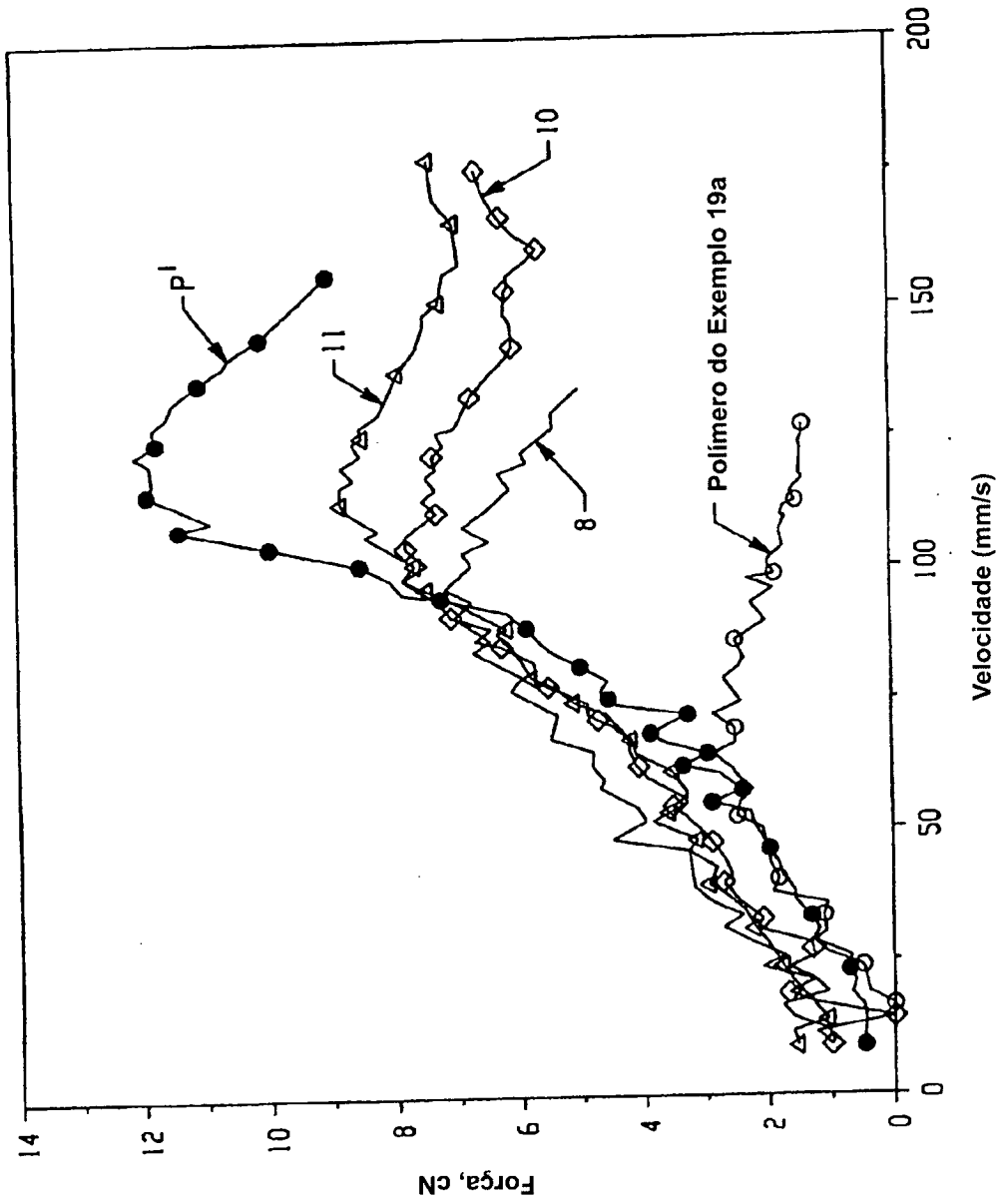


FIG.19

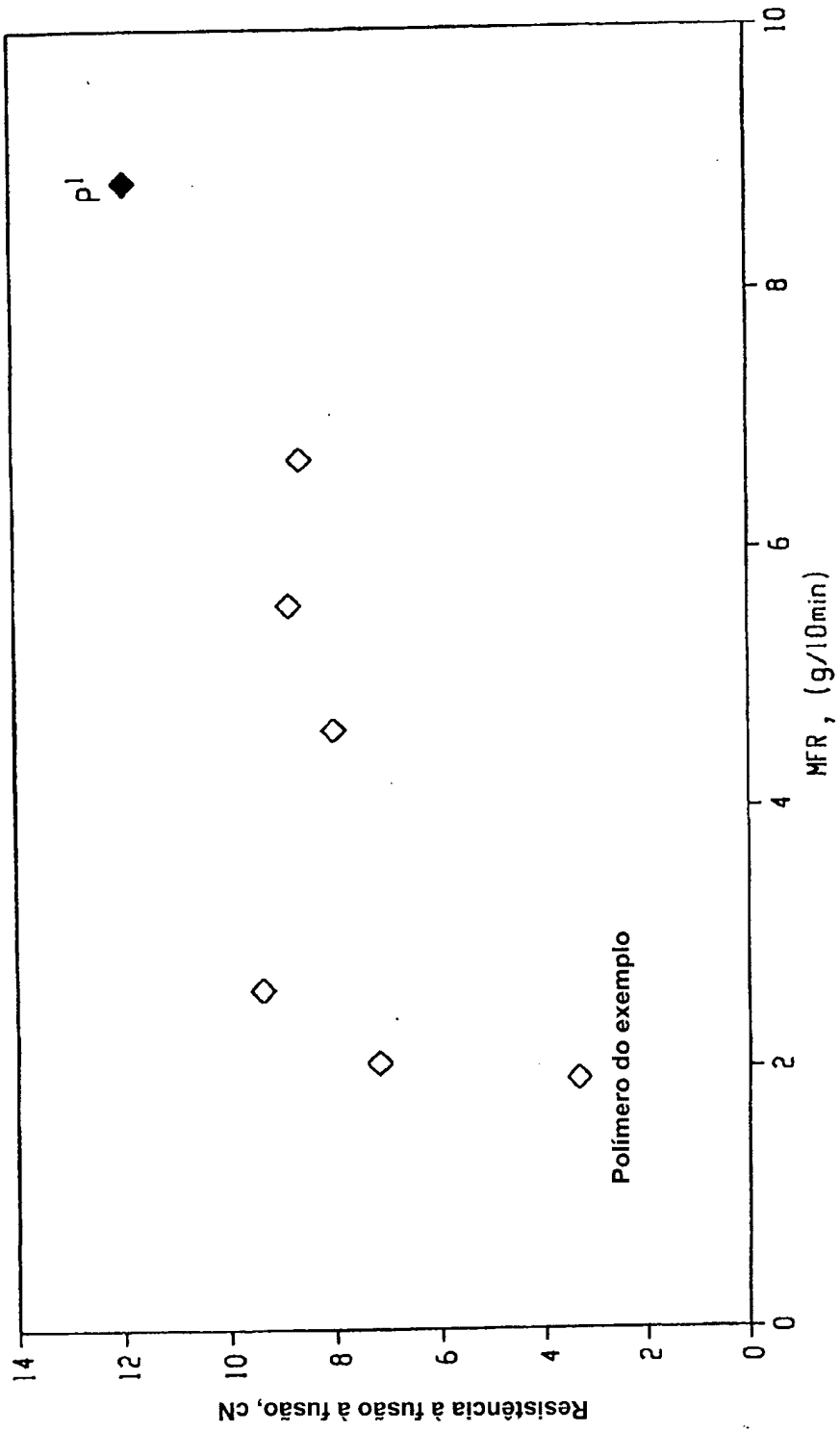


FIG.20

RESUMO

"MISTURA POLIMÉRICA, PERFIL, GAXETA, ESPUMA E ARTIGO TERMOFORMADO"

5 Obtém-se modificação de reologia de um interpolímero de etileno/ α -olefina misturando o interpolímero com pelo menos uma poliolefina ramificada. As poliolefinas podem ser homopolímeros ou interpolímeros e têm um índice de ramificação menor que 1. O interpolímero de etileno/ α -olefina é um copolímero em bloco tendo pelo menos um

10 bloco duro e pelo menos um bloco mole. O bloco mole compreende uma quantidade maior de comônômeros que o bloco duro. O interpolímero tem um número de características únicas aqui divulgadas. O interpolímero de etileno/ α -olefina de reologia modificada, isto é, as

15 misturas poliméricas resultantes, podem ser extrudadas ou moldadas em muitos artigos úteis, tais como películas, folhas, perfis, gaxetas, espumas, etc.

REIVINDICAÇÕES (originais)

1. Mistura polimérica, caracterizada pelo fato de compreender (I) pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina:
- 5 (a) tem M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e de d correspondem à relação:
- $$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2; \text{ ou}$$
- 10 (b) tem M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se caracteriza 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 mais alto pico de DSC e o mais alto pico de CRYSTAF, sendo que os valores
- 15 numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:
- $$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero e até } 130 \text{ J/g, } \Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ maior que } 130 \text{ J/g, sendo que se determina o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do}$$
- 20 polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de 30°C ; ou
- (c) se caracteriza por uma recuperação elástica porcentual, R_e , em 300 por cento de deformação, e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do
- 25 interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de R_e e d satisfazem a relação seguinte quando o interpolímero de etileno/ α -olefina está substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$; ou
- 30 (d) tem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, a fração se caracterizando por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que o daquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo
- 35 entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e

um conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero etileno/ α -olefina; ou (e) se caracteriza por um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um
5 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; e (II) pelo menos uma poliolefina ramificada com um índice de ramificação menor que 1.

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

$$15 \quad T_m > 858,91 - 1825,3(d) - 1112,8(d)^2.$$

3. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1,
caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5 e se
20 caracterizar 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 mais alto pico de DSC e o mais alto pico de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações:

$$25 \quad \Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero e até } 130 \text{ J/g, } \Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ maior que } 130 \text{ J/g, sendo que se determina o pico de CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico de CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será de } 30^\circ\text{C.}$$

30 4. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1,
caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina se distinguir por uma recuperação elástica porcentual, R_e , em 300 por cento de deformação, e 1 ciclo medido com uma película moldada por compressão do
35 interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores de R_e e d satisfazem a relação seguinte quando o interpolímero

de etileno/ α -olefina está substancialmente livre de uma fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$.

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

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

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

10 $R_e > 1501 - 1629(d)$.

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

$$R_e > 1511 - 1629(d).$$

15 8. Mistura polimérica, caracterizada pelo fato de compreender: (I) pelo menos um interpolímero de etileno/ α -olefina, sendo que o interpolímero de etileno/ α -olefina tem: (a) pelo menos uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, que se distingue por 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 ou (b) um índice de bloco médio maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que
20 cerca de 1,3 e (II) pelo menos uma poliolefina ramificada com um índice de ramificação menor que 1.

9. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter uma fração molecular que elui entre
30 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, a fração se distinguindo por ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que o daquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito
35 interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e um conteúdo molar de comonômero (baseado em todo o

- polímero) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero etileno/ α -olefina.
10. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser distinguido 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.
- 10 11. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ser estireno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, 1,5-hexadieno, ou uma combinação dos mesmos.
- 15 12. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina estar presente na faixa de cerca de 5% a cerca de 95% em peso da composição total.
13. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizada pelo fato de a poliolefina ser um polipropileno de alta resistência à fusão.
- 20 14. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de o polipropileno ser um polipropileno modificado para impacto.
- 25 15. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de o polipropileno ter uma resistência à fusão de pelo menos 15 cN.
16. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizada pelo fato de a poliolefina ser um polietileno.
- 30 17. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de a poliolefina ser um polietileno de baixa densidade.
18. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 1 ou 8, caracterizada pelo fato de o polietileno de baixa densidade se distinguir por uma resistência à fusão, MS, e um índice de fusão, I_2 , sendo que resistência à fusão e
- 35

índice de fusão satisfazem à relação:

$$MS > 24,1 - 18,0 \cdot \log_{10}(I_2).$$

19. Mistura polimérica, de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de o polietileno de baixa densidade ter uma resistência à fusão de pelo menos cerca de 15 cN.
20. Perfil, caracterizado pelo fato de compreender a mistura polimérica conforme definida pela reivindicação 1 ou 8.
- 10 21. Gaxeta, caracterizada pelo fato de compreender a mistura polimérica conforme definida pela reivindicação 1 ou 8.
22. Espuma, caracterizada pelo fato de compreender a mistura polimérica conforme definida pela reivindicação 1 ou 8.
- 15 23. Artigo termoformado, caracterizado pelo fato de compreender a mistura polimérica conforme definida pela reivindicação 1 ou 8.
24. Perfil, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de ser preparado por extrusão de perfil.
- 20 25. Gaxeta, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de ser preparada por extrusão de perfil.