



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

(21) **PI0619716-7 A2**

(22) Data de Depósito: 31/10/2006  
(43) Data da Publicação: 11/10/2011  
(RPI 2127)



\* B R P I O 6 1 9 7 1 6 A 2 \*

(51) *Int.Cl.:*  
C08L 23/14  
C08L 23/08

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA DE POLIOLEFINA E MISTURA

(30) **Prioridade Unionista:** 31/10/2005 US 60/731,885

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

(72) **Inventor(es):** Andy C. Chang, Thomas G. Pressly

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

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006042447 de 31/10/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/053603de 10/05/2007

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA DE POLIOLEFINA E MISTURA. A presente invenção inclui uma composição elastomérica de poliolefina compreendendo um elastômero baseado em propileno tendo pelo menos setenta e cinco por cento em peso de unidades derivadas de propileno, o elastômero baseado em propileno exibindo um calor de fusão de 1 a 35 J/g, um peso molecular médio ponderal ( $M_w$ ) de 54000 a 875000 g/mol, e uma deformação permanente menor que 40%; e um interpolímero homogêneo de etileno/alfa-olefina tendo uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) menor que 3,5, uma densidade de 0,885 a 0,915 g/mL, e um calor de fusão de 65 a 125 J/g, sendo que a razão do elastômero baseado em propileno para o interpolímero homogêneo de etileno/alfa-olefina é de 97:3 a 80:20, e sendo que a composição exibe um calor de fusão de 2 a 55 J/g e um módulo de flexão secante de 2% menor que 69 MPa.



PI0619716-7

"COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA DE POLIOLEFINA E MISTURA".

Campo da invenção

Esta invenção refere-se às composições elastoméricas poliolefínicas fabricadas usando um processo de fabricação em solução. Mais particularmente, a invenção refere-se às composições elastoméricas poliolefínicas contendo um elastômero baseado em propileno e uma quantidade menor de um interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo.

Histórico da invenção

Divulgam-se na técnica os elastômeros baseados em propileno. Para algumas aplicações de uso final, tais como artigos moldados por injeção, artigos termoformados, folha/película e artigos extrudados em perfis estes elastômeros podem exibir características vantajosas contra elastômeros baseados em etileno. O elastômero baseado em propileno pode ser utilizado numa aplicação de uso final contendo outro polímero baseado em propileno (tais como polipropileno de homopolímero (hPP), polipropileno de copolímero aleatório (RCP) e/ou copolímero de impacto (ICP)) (vide, por exemplo, EP0716121A1).

Os materiais elastoméricos tendem a ter menor cristalinidade (tipicamente, calores de fusão entre cerca de 1 e 35 J/grama para elastômeros baseados em propileno). Estes elastômeros tendem ser mais moles que os polímeros baseados em propileno típicos. Como resultado, os elastômeros podem se unir em vários estágios começando na manufatura (isto é formando blocos durante e imediatamente após a manufatura), e durante vários estágios de armazenamento e transporte, e uso por conversores de polímero.

A tendência de elastômeros se unirem pode ser especialmente difícil onde o elastômero se forma em pelotas durante a manufatura. É típico dos elastômeros se unirem logo após a formação em pelotas antes do elastômero ser completamente resfriado. Como os polímeros

baseados em propileno cristalizam significativamente mais lentamente que os polímeros baseados em etileno de densidade equivalente, eles podem demorar mais para desenvolver sua completa cristalinidade. Como  
5 conseqüência, a pegajosidade é particularmente problemática para elastômeros baseados em propileno. Esta característica dos elastômeros baseados em propileno pode criar problemas e entupimentos durante o transporte através das instalações de manufatura de polímero,  
10 reduzindo assim a taxa de manufatura do elastômero.

Mesmo após as pelotas terem sido produzidas nas instalações de manufatura com mínima formação de blocos, com o passar do tempo pode-se desenvolver formação de blocos adicional em temperatura e pressão durante  
15 armazenamento e transporte. Tipicamente, ocorre formação de blocos deste tipo como resultado da pressão que está sendo exercida sobre as pelotas em várias temperaturas nos recipiente tais como caixas, sacos, carros ferroviários, caminhões, ou silos. Este fenômeno pode ser  
20 descrito como começo atrasado de formação de blocos e é um problema comum com elastômeros de cristalinidade menor. Embora não pretendendo estar limitado por teoria, imagina-se que a termodinâmica move a separação de fase em temperatura de uso (isto é, de 0 a 65,6°C) para  
25 elastômeros baseados em propileno. Espécies amorfas (peso molecular menor ou diferentemente) podem migrar ("aflorar") para a superfície. Acredita-se que o componente interpolímero de etileno/alfa-olefina desta invenção pode minimizar este afloramento de tais espécies  
30 amorfas e também nuclear cristalinidade de segmento de propileno, minimizando assim a formação de blocos do elastômero durante a manufatura, transporte, e armazenamento do elastômero para as instalações/locais de uso final.

35 As pelotas são levadas do fabricante do polímero para o conversor de uso final onde, tipicamente, elas são transferidas para recipientes de espera ou similares e/ou

diretamente para o equipamento de conversão. Durante transporte, armazenamento, e uso, preferivelmente, as pelotas devem ser separáveis rapidamente umas das outras com uma quantidade mínima de esforço. No pior cenário de caso, a conversão das pelotas de elastômero em artigos de uso final pode ser diminuída, interrompida, ou parada completamente se as pelotas formarem blocos grandes dentro da corrente de processo do equipamento de fabricação de artigo.

5  
10 Tem-se tentado várias estratégias de aditivagem (isto é, adição de aditivos, tais como agentes de deslizamento, antifomadores de blocos, óleos, etc.) e estratégias mecânicas (isto é, agitação e dispersão por meio de equipamento adicional) para compensar a pegajosidade de polímeros elastoméricos. Entretanto, estes chamados remédios freqüentemente envolvem penas significativas tais como custos adicionais e muitos também afetam adversamente as propriedades-chave do polímero elastomérico. Por exemplo, os modificadores e aditivos antifomação de blocos podem comprometer significativamente as propriedades ópticas do elastômero baseado em propileno e/ou comportamento flexível mole dos materiais baseados em propileno. Polipropilenos de homopolímeros podem ser adicionados ao elastômero baseado em propileno durante a fabricação, entretanto, tal polipropileno pode aumentar a rigidez da composição e diminuirá a recuperação elástica, o que pode ser inaceitável para algumas aplicações de uso final.

20  
25  
30 Na WO 2006/044149A1 se propõem composições elastoméricas consistindo de uma mistura no reator de um elastômero rico em propileno e um polímero elastomérico que é ou não cristalino ou tem cristalinidade muito baixa e uma cristalinidade derivada de etileno. Entretanto, tais materiais não cristalinos ou cristalizados lentamente, tais como elastômeros de baixa cristalinidade não  
35 melhorarão significativamente a rigidez e/ou comportamento formador de blocos de uma mistura

elastomérica, que inclua elastômeros ricos em propileno de baixa cristalização. Adicionalmente, acredita-se que a inclusão de tais elastômeros não cristalinos ou elastômeros derivados de etileno pouco cristalinos numa  
5 mistura que inclui ainda um polipropileno além dos elastômeros baseados em propileno resultarão em névoa inaceitável e baixa claridade para determinadas aplicações de uso final. Além disso, em algumas aplicações, a rigidez da composição global será  
10 inadequada.

Seria desejável ter composições elastoméricas poliolefínicas, que contivessem um elastômero baseado em propileno e exibissem excelentes propriedades físicas, tal como flexibilidade, mantendo ainda ao mesmo tempo  
15 baixa rigidez e comportamento formado de blocos a fim de permitir que as composições sejam eficazmente e rapidamente manufaturadas sem transtornos de manufatura de formação de blocos durante transporte e armazenamento. Preferivelmente, tais composições elastoméricas serão  
20 compatíveis tanto com polímeros baseados em propileno como com polímeros baseados em etileno. Finalmente, seriam vantajosas tais composições que exibissem excelentes propriedades ópticas quando misturadas com polímeros baseados em etileno e polímeros baseados em  
25 propileno.

#### Objetivos da invenção

Um objetivo da invenção é prover uma composição contendo uma maioria de um elastômero baseado em propileno e uma  
30 minoria de um interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo. A composição exhibe névoa aceitável e características de baixa formação de blocos e é capaz de moldar-se em artigos em processos que utilizam material de refugo remoído no processo de manufatura do artigo, sem uma degradação substancial das propriedades físicas  
35 exibidas pelo artigo final. Preferivelmente, o artigo exhibirá propriedades ópticas aceitáveis, tais como baixa névoa e brilho elevado.

Outro objetivo da invenção é prover a composição acima na qual o interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo compreende um polímero compreendendo etileno e uma alfa-olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>. Preferivelmente a alfa-olefina é uma olefina de C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>; mais preferivelmente alfa-olefinas de C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> e 4-metil-1-penteno; ainda mais preferivelmente 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno; e muitíssimo preferivelmente 1-octeno.

Outro objetivo da invenção é prover uma composição que atinge maior cristalização para uma dada condição de resfriamento. Temperatura de cristalização máxima maior indica cristalização maior numa dada temperatura abaixo da temperatura de cristalização máxima (T<sub>c</sub>). Comparada à temperatura de cristalização máxima do elastômero baseado em propileno sozinho, a temperatura de cristalização máxima da composição inventiva é pelo menos 9°C maior, mais preferivelmente pelo menos 20°C maior, ainda mais preferivelmente pelo menos 30°C maior, e muitíssimo preferivelmente pelo menos 40°C maior, e em alguns casos pelo menos 60°C maior que a do elastômero baseado em propileno sozinho. A temperatura de cristalização máxima maior e a taxa de cristalização mais rápida é o resultado do uso de um interpolímero de etileno/alfa-olefina plastomérico, tal como descrito na presente invenção, que tende a cristalizar de modo relativamente rápido comparado com elastômeros baseados em etileno e elastômeros baseados em propileno. Se o elastômero baseado em propileno sozinho não exibir uma temperatura de cristalização máxima, então a mudança na temperatura de cristalização da composição em relação à do elastômero baseado em propileno será definida quando a quantidade da temperatura de cristalização estiver acima de 0°C. Estas composições proverão rigidez e comportamento formador de blocos reduzidos comparados aos elastômeros baseados em propileno sozinhos, mas ainda proverão excelente maciez, elasticidade, e preferivelmente excelentes propriedades ópticas nas aplicações de uso final.

Ainda outro objetivo da invenção é prover qualquer uma das composições acima nas quais o interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo exibe uma distribuição de peso molecular estreita (MWD menor que 2,5) medida por GPC de acordo com o procedimento divulgado em U.S. 5.272.236, preferivelmente menor que 3,0, e mais preferivelmente menor que 2,5.

Ainda um objetivo adicional da invenção é prover a composição acima na qual o interpolímero de etileno/alfa-olefina exibe tanto uma distribuição de peso molecular estreita como uma distribuição de cristalinidade estreita.

Outro objetivo da invenção é prover uma composição tal como acima descrita, sendo que a composição também é mole (baixo módulo de tração), flexível (baixo módulo de flexão), e elástica.

Um objetivo final da invenção é combinar o elastômero baseado em propileno com o interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo antes da pelletização na planta de manufatura do polímero, a fim de facilitar o manuseio e o transporte das pelotas de polímero através das instalações de manufatura.

As novas composições poliméricas da invenção são vantajosas porque elas requerem menos esforço para usar e necessitarão menos aditivos (tais como agentes de deslizamento e antiformação de blocos) em níveis menores. Além disso, as propriedades mecânicas desejáveis tais como flexibilidade, elasticidade e módulo (isto é, moleza), respectivamente, são surpreendentemente mantidas quando comparadas com um elastômero baseado em propileno misturado com polipropileno, enquanto que outras propriedades, tal como resistência ao impacto em baixa temperatura, são inesperadamente melhoradas.

Sumário da invenção

Numa primeira incorporação, a invenção é uma composição elastomérica poliolefínica consistindo essencialmente de:  
(a) um elastômero baseado em propileno tendo pelo menos

setenta e cinco por cento em peso (75% em peso) de unidades derivadas de propileno e de dez a vinte e cinco por cento em peso (10-25% em peso) de unidades derivadas de uma alfa-olefina de C<sub>2</sub> ou de C<sub>4-10</sub>, o elastômero baseado em propileno exibindo: (1) um calor de fusão por análise de DSC de 1 Joule/grama (J/g) a 35 J/g; (2) um peso molecular médio ponderal (M<sub>w</sub>) de 54.000 a 875.000 g/mol; e (3) uma deformação permanente menor que 40%; e (b) um interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo selecionado de um polietileno substancialmente linear e um polietileno linear ramificado homogeneamente tendo uma distribuição de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) menor que 3,5, uma densidade de 0,885 g/mL, e um calor de fusão de 65 a 125 J/g, sendo que a razão ponderal do elastômero baseado em propileno para o interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo é de 93:3 a 80:20, e sendo que a composição exibe um calor de fusão de 2 a 55 J/g, e um módulo de flexão secante de 2% menor que 69 MPa.

Numa segunda incorporação, a invenção é uma composição elastomérica poliolefínica consistindo essencialmente de: (a) um elastômero baseado em propileno tendo pelo menos setenta e cinco por cento em peso (75% em peso) de unidades derivadas de propileno e de onze a dezessete por cento em peso (11-17% em peso) de unidades derivadas de etileno, o elastômero baseado em propileno exibindo: (1) um calor de fusão por análise de DSC de 2 J/g a 15 J/g; (2) uma distribuição de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) menor que 3,5; (3) uma taxa de fluxo de matéria fundida de 2 a 30 g/10 minutos; e (4) seqüências de propileno substancialmente isotáticas; e (b) um interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo selecionado de um polietileno substancialmente linear e um polietileno linear ramificado homogeneamente compreendendo de 91 a 97 por cento molar de unidades derivadas de etileno e de 3 a 9 por cento molar de unidades derivadas de uma alfa-olefina tendo de 4 a 12 átomos de carbono e tendo uma densidade de 0,890 a 0,910 g/mL, uma distribuição de peso

molecular ( $M_w/M_n$ ) menor que 3,5, um índice de refração de 1,503 a 1,509, e um calor de fusão de 75 a 115 J/g, sendo que a razão ponderal do elastômero baseado em propileno para o interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo é

5 de 97:3 a 80:20, e sendo que a composição tem uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) entre 1,7 e 10 e exibe um calor de fusão de 2 a 55 J/g, uma temperatura de cristalização máxima de pelo menos 20°C, e um módulo de flexão secante de 2% menor que 67 MPa.

10 Numa terceira incorporação, a invenção é uma composição elastomérica poliolefínica consistindo essencialmente de: (a) um elastômero baseado em propileno tendo pelo menos setenta e cinco por cento em peso (75% em peso) de unidades derivadas de propileno e de doze a dezesseis por

15 cento em peso (12-16% em peso) de unidades derivadas de etileno, o elastômero baseado em propileno exibindo: (1) um calor de fusão por análise de DSC de 2 J/g a 12 J/g; (2) uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) menor que 3,5; (3) uma taxa de fluxo de matéria fundida de 2 a 30

20 g/10 minutos; e (4) seqüências de propileno substancialmente isotáticas; e (b) um interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo selecionado de um polietileno substancialmente linear e um polietileno linear ramificado homogeneamente compreendendo de 91 a 97

25 por cento molar de unidades derivadas de etileno e de 3 a 9 por cento molar de unidades derivadas de uma alfa-olefina tendo de 4 a 8 átomos de carbono e tendo uma densidade de 0,895 a 0,905 g/mL, uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) menor que 3,0, um índice de refração de

30 1,505 a 1,507, e um calor de fusão de 89 a 101 J/g, sendo que a razão ponderal do elastômero baseado em propileno para o interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo é de 90:10 a 84:16, e sendo que a composição tem uma

35 distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) entre 2,0 e 5,0, exibe um calor de fusão de 2 a 50 J/g, uma temperatura de cristalização máxima de pelo menos 40°C, e um módulo de flexão secante de 2% menor que 30 MPa.

O termo "consistindo essencialmente de" indica que além dos elementos, materiais, ou etapas especificados podem também opcionalmente estar presentes elementos, materiais ou etapas que não afetem o material básico nem as novas características da presente invenção. Por exemplo, aditivos que são comumente usados com polímeros baseados em propileno em níveis conhecidos daqueles treinados na técnica, preferivelmente não mais que dois por cento em peso, podem ser opcionalmente adicionados dentro dos limites da abrangência da invenção. Por exemplo, a composição elastomérica poliolefínica pode incluir cargas orgânicas e inorgânicas, antioxidantes (tais como, por exemplo, fenóis impedidos ou fosfitos), estabilizadores de luz (tais como, por exemplo, aminas impedidas), agentes antifomadores de blocos e de deslizamento, plastificantes (tais como, por exemplo, ftalato de dioctila e óleo de soja epoxidado), auxiliares de processamento (tais como, por exemplo, óleos, ácido esteárico ou um sal metálico do mesmo), e corantes ou pigmentos até o ponto em que eles não interfiram com as propriedades físicas desejadas da composição da presente invenção.

Na quarta incorporação da invenção, as composições elastoméricas poliolefínicas acima descritas podem ser misturadas com um outro polímero baseado em etileno ou baseado em propileno (tal como um polipropileno de homopolímero, um copolímero de polipropileno ou um polipropileno modificado para impacto).

Preferivelmente, os elastômeros baseados em propileno são manufaturados com um catalisador de metalloceno, catalisador de ligante heteroarila centrado em metal, um catalisador não metallocênico, um catalisador de arila substituído centrado em metal, ou uma mistura dos mesmos. Preferivelmente, o catalisador utilizado é um catalisador de ligante heteroarila centrado em metal não metallocênico ou um catalisador de arila substituído centrado em metal não metallocênico que podem ambos ser descritos pela

seguinte fórmula geral, opcionalmente com um co-catalisador ativador:



na qual M é um metal selecionado de Grupos 3 a 6 e os  
5 lantanídeos (elementos 57 a 71) designados pela Tabela Periódica da IUPAC (versão de 03 de outubro de 2005); L é um ligante ligado ao metal de transição através de pelo menos um átomo que seja de C, O, N, P, F, Cl, Br, I, ou S, e L não é um ligante ciclopentadienila substituído ou  
10 não substituído de carga deslocalizada ligado por ligação pi, e pelo menos um dos L é um ligante heteroarila ou arila substituído; e n é um número inteiro.

Onde se desejam elastômeros baseados em propileno de distribuição de cristalinidade ampla, o uso de um  
15 catalisador de ligante heteroarila centrado em metal não metalocênico é muitíssimo preferivelmente utilizado para fabricar o elastômero.

Os catalisadores de ligante heteroarila centrado em metal não metalocênico e os catalisadores de ligante arila  
20 substituído centrado em metal não metalocênico estão adicionalmente descritos abaixo.

#### Figuras

A Figura 1 mostra o espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  de um copolímero de propileno/etileno (produzido com um  
25 catalisador de ligante heteroarila centrado em metal não metalocênico semelhante ao Catalisador A), que é semelhante ao (mas de conteúdo de etileno menor que) elastômero baseado em propileno descrito nos Exemplos.

A Figura 2 mostra o espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  do mesmo  
30 copolímero de propileno/etileno da Figura 1. Entretanto, mostra-se o espectro com uma escala de eixo Y ampliada em relação à Figura 1, a fim de mostrar mais claramente os picos de regio-erro em cerca de 14,6 e 15,7 ppm.

A Figura 3 mostra o espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  de um  
35 copolímero de propileno/etileno preparado usando um catalisador metalocênico. A figura mostra a ausência de picos de regio-erro na região em torno de 15 ppm para um

copolímero de propileno/etileno produzido com um catalisador metalocênico.

A Figura 4 mostra uma comparação de distribuições de cristalinidade ampla e estreita por DSC para P/E-1 e um  
5 copolímero de propileno/etileno fabricado com um catalisador metalocênico. A figura mostra também a área parcial de fração muito cristalina (HCF) relativa à área representativa do calor de fusão.

A Figura 5 mostra um exemplo de espectro infravermelho  
10 para um copolímero de propileno/etileno. O espectro é de um sistema de GPC/FTIR e mostra as regiões de estiramento de carbono-hidrogênio. As absorvâncias em frequências maiores que  $2940\text{ cm}^{-1}$  são calculadas como uma fração da absorvância total de  $2750\text{ cm}^{-1}$  a  $3050\text{ cm}^{-1}$  e usadas para  
15 calcular a fração ponderal de propileno.

A Figura 6 mostra a calibração usada para calcular a fração ponderal de propileno usando a área total e uma área parcial das absorvâncias em frequências maiores que  $2940\text{ cm}^{-1}$  num espectro infravermelho tal como na Figura  
20 5.

A Figura 7 mostra a distribuição de composição por GPC/FTIR para P/E-1. Os dados-chave representados são: a absorvância normalizada total em cada espectro (volume de eluição), a fração ponderal de etileno para cada espectro  
25 (volume de eluição), e o desvio relativo de composição ("RCD") para a distribuição de composição. As composições são calculadas apenas para 95% (em peso) dos espectros representando as concentrações máximas do polímero para evitar erros causados por sinal baixo a ruído.

A Figura 8 mostra a distribuição de composição por GPC/FTIR para um copolímero de propileno/etileno catalisado por metaloceno. Os dados-chave representados são: a absorvância normalizada total em cada espectro (volume de eluição), a fração ponderal de etileno para  
30 cada espectro (volume de eluição), e o desvio relativo de composição ("RCD") para a distribuição de composição. As composições são calculadas apenas para 95% (em peso) dos  
35

espectros representando as concentrações máximas do polímero para evitar erros causados por sinal baixo a ruído.

Descrição detalhada

5 Interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo

O interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo usado na mistura é, preferivelmente, um interpolímero de unidades derivadas de etileno e de um comonômero de alfa-olefina de  $C_{4-20}$ . Os comonômeros de alfa-olefinas preferidos são alfa-olefinas de  $C_{4-12}$ , mais preferivelmente alfa-olefinas de  $C_{4-8}$  e 4-metil-1-penteno, ainda mais preferivelmente alfa-olefinas de  $C_4$ ,  $C_6$  e  $C_8$ , e muitíssimo preferivelmente 1-octeno. O interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo compreende de 91 a 97 por cento molar de unidades derivadas de etileno com o restante compreendendo uma alfa-olefina. Os interpolímeros de etileno/alfa-olefina homogêneos são selecionados de polímeros de etileno substancialmente lineares e de polietileno linear ramificado homogeneamente (ambos descritos mais detalhadamente abaixo). Os interpolímeros de etileno/alfa-olefina homogêneos podem ser produzidos usando processos de fabricação conhecidos daqueles treinados na técnica, tais como processos de fabricação de polímero em fase gasosa, em solução ou em lama. Exemplos de interpolímeros de etileno/alfa-olefina homogêneos úteis na invenção são: polietileno substancialmente linear de etileno/1-octeno obtível de The Dow Chemical Company sob as denominações comerciais "AFFINITY" e "ENGAGE", polietileno linear ramificado homogeneamente obtível de ExxonMobil Chemical e DEX Plastomers (DSM/ExxonMobil Chemical) sob as denominações comerciais "EXACT" e "EXCEED", e interpolímeros de etileno/alfa-olefina obtíveis de Innovene (subsidiária de BP Group) sob a denominação comercial "INNOVEX", copolímeros de etileno/alfa-olefina obtíveis de Basell sob as denominações comerciais "LUPOLEX" e "LUFLEXEN", e copolímeros de etileno/alfa-

olefina obteníveis de Mitsui Chemicals sob a denominação comercial "TAFMER".

Um polietileno é qualquer polímero compreendendo mais que setenta por cento molar de unidades de repetição  $-CH_2CH_2-$  derivadas de um monômero de etileno. Os interpolímeros incluem copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros e polímeros de ordem mais elevada de etileno e olefinas de  $C_{4-20}$ .

"Polietileno substancialmente linear" é o polietileno descrito nas patentes U.S. n°s 5.272.236 e 5.278.272.

"Polietilenos lineares ramificados homogeneamente" são polietilenos tendo CDBI maior que 50% calculado de acordo com WO 1993/004486(A1) usando o equipamento e os procedimentos descritos na patente U.S. n° 5.008.204, tais como os polietilenos obteníveis de Exxon Chemical Company sob a denominação comercial "EXCEED" e "EXACT".

O índice de fusão ("MI") do interpolímero de etileno/alfa-olefina é de 0,1 a 1500 g/10 minutos, mais preferivelmente de 0,3 a 20 g/10 minutos, ainda mais preferivelmente de 0,5 a 15 g/10 minutos, muitíssimo preferivelmente de 1 a 10 g/10 minutos. Executa-se a medida de índice de fusão (MI) de acordo com ASTM D-1238, condição 190°C/2,16 kg, antigamente conhecida como "condição E" e também conhecida como MI ou  $I_2$ . O índice de fusão é inversamente proporcional ao peso molecular do polímero. Assim, quanto maior for o peso molecular menor será o índice de fusão, embora a relação não seja linear. Aqueles treinados na técnica sabem que o índice de fusão preferido pode variar dependendo das aplicações de uso final para as quais se utiliza a composição. Por exemplo, se a composição for útil para aplicações de película expandida, o índice de fusão preferido do interpolímero de etileno/alfa-olefina será, preferivelmente, de 0,1 a 3 g/10 minutos; para aplicações de fibra não tecida spunbond e/ou curtas, o índice de fusão será, preferivelmente, de 5 a 25 g/10 minutos; para revestimento por extrusão, o índice de fusão será,

preferivelmente, de 2 a 20 g/10 minutos; para aplicações de não tecidos expandidos sob fusão, o índice de fusão será, preferivelmente, de 10 a 600 g/10 minutos; para aplicações de adesivos hot melt, o índice de fusão será, preferivelmente, de 10 a 1000 g/10 minutos; para aplicações de moldagem por injeção, o índice de fusão será, preferivelmente, de 1 a 200 g/10 minutos. (Nota: resinas com MI maior que cerca de MI de 500 podem ser correlacionadas com viscosidade Brookfield a 177°C (350°F) tal como descrito na Tabela 1 de U.S. 6.054.544. Por exemplo, um polietileno com um MI de 1000 g/10 minutos tem uma viscosidade Brookfield de cerca de 8200 cps. Um polietileno com um MI de 500 g/10 minutos tem uma viscosidade Brookfield de 17000cps).

A densidade dos interpolímeros de etileno-alfa-olefina homogêneos é de 0,885 a 0,915 g/mL, preferivelmente de 0,890 a 0,910 g/mL, mais preferivelmente de 0,895 a 0,905 g/mL, e muitíssimo preferivelmente de 0,897 a 0,903 g/mL (medida em amostras moldadas por compressão a 190°C de acordo com ASTM D 4703-00 e resfriadas usando procedimento B) usando o procedimento de ASTM D 792 para determinar a densidade. Os interpolímeros de etileno/alfa-olefina homogêneos têm, preferivelmente, uma cristalinidade de 27 a 42 por cento em peso. Para interpolímeros de etileno/1-octeno, esta cristalinidade corresponde de 14 a 25 por cento em peso de unidades poliméricas derivadas de 1-octeno. Para interpolímeros de etileno/1-hexeno, esta cristalinidade corresponde de 12 a 20 por cento em peso de unidades poliméricas derivadas de 1-hexeno. Para interpolímeros de etileno/1-buteno, esta cristalinidade corresponde de 8,5 a 18,3 por cento em peso de unidades poliméricas derivadas de 1-buteno. A cristalinidade pode ser determinada a partir do calor de fusão usando a relação que polietileno tendo cristalinidade de 100 por cento em peso de cristalinidade tem um calor de fusão de 290 J/g. Com esta relação, a cristalinidade total de um interpolímero de etileno/alfa-

olefina (unidades: % em peso de cristalinidade) é calculada como o calor de fusão dividido por 290 J/g e multiplicado por 100.

Os interpolímeros de etileno/alfa-olefina homogêneos exibem um calor de fusão de 65 a 125 J/g, preferivelmente de 75 a 115 J/g, mais preferivelmente de 80 a 105 J/g, e muitíssimo preferivelmente de 89 a 101 J/g.

Os interpolímeros de etileno/alfa-olefina homogêneos exibem uma temperatura de cristalização máxima de 64°C a 94°C, preferivelmente de 69°C a 90°C, mais preferivelmente de 75°C a 83°C, e muitíssimo preferivelmente de 76°C a 82°C. Os interpolímeros de etileno/alfa-olefina homogêneos exibem uma temperatura de fusão máxima de 78°C a 110°C, preferivelmente de 84°C a 105°C, mais preferivelmente de 90°C a 101°C, e muitíssimo preferivelmente de 92°C a 99°C.

O interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo exibe um módulo de flexão (secante de 2%, por ASTM D 790) para amostras moldadas por compressão usando a condição anteriormente descrita de cerca de 27 a 131 MPa, preferivelmente de cerca de 35 a 101 MPa, mais preferivelmente de cerca de 45 a 78 MPa e muitíssimo preferivelmente de cerca de 51 a 70 MPa.

As exigências de resinas refletem a necessidade do interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo nuclear o elastômero baseado em propileno o que facilita a cristalização do polímero baseado em propileno.

Preferivelmente, o interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo tem um índice de refração medido por ASTM D 542-00 de 1,496 a 1,516, mais preferivelmente de 1,503 a 1,509, e muitíssimo preferivelmente de 1,505 a 1,507. Embora não querendo estar ligado por teoria, acredita-se que limitando o índice de refração do interpolímero de etileno/alfa-olefina a estas faixas será particularmente vantajoso para melhorar as propriedades ópticas se a composição inventiva for misturada com um polipropileno. Os interpolímeros de etileno/alfa-olefina homogêneos

estão presentes num nível de pelo menos 3 por cento em peso da composição, baseado no peso da mistura de elastômero baseado em propileno e interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo presente, mais  
5 preferivelmente pelo menos 5 por cento em peso e menos que 20 por cento em peso, preferivelmente menos que 15 por cento em peso baseado na mistura global de elastômero baseado em propileno/interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo. Preferivelmente, o interpolímero de  
10 etileno/alfa-olefina homogêneo está presente de 3 por cento em peso a 10 por cento em peso da composição (preferivelmente de 4 por cento em peso a 8 por cento em peso) quando for desejável uma mistura com óptica melhorada e/ou quando o elastômero baseado em propileno  
15 exibir um calor de fusão relativamente elevado (isto é, entre 20 e 35 J/g). Preferivelmente, o interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo está presente de 10 por cento em peso a 15 por cento em peso da composição quando o elastômero baseado em propileno exibir um calor de  
20 fusão relativamente menor (isto é, entre 1 a 16 J/g). Embora não querendo estar ligado por teoria, acredita-se imaginar que um mínimo de pelo menos 3% em peso de interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo seja necessário para induzir cristalização suficiente de  
25 cristalinidade de propileno no elastômero baseado em propileno para reduzir suficientemente a rigidez da composição para satisfazer as várias necessidades de manuseio de manufatura de composição (isto é, pelletização) para a fabricação de artigos de uso final. A  
30 quantidade máxima de interpolímero de etileno/alfa-olefina homogêneo a ser utilizado é limitada pela flexibilidade e comportamento elástico, e para algumas aplicações de uso final, é limitada pelas propriedades ópticas da mistura.  
35 Acredita-se que algumas aplicações podem favorecer comportamento reológico semelhante dos componentes de formulação para as taxas de deformação particulares

observadas durante a conversão. Em particular, métodos que podem preferir este comportamento reológico incluem fiação de fibras, extrusão de películas, e moldagem por injeção. Para estas aplicações, o comportamento reológico semelhante pode ser medido em cisalhamento, extensão, ou outros modos apropriados para o método de conversão particular.

Um método apropriado para mensuração de reologia de cisalhamento pode ser descrito como se segue. Usa-se um espectrômetro dinâmico-mecânico Ares Modelo LS de TA Instruments (New Castle, Delaware, EUA) com placas paralelas de 25 mm de diâmetro para determinar os dados dinâmico-reológicos. Uma varredura de frequência de cinco pontos espaçados de modo logarítmico por dezena é executada de 0,1 a 100 radianos por segundo (rad/s) em  $T_{\text{expt}}$  tal que  $T_{\text{expt}}$  é temperatura específica para o método de conversão e condição de processamento. Determina-se a deformação para estar dentro dos limites do regime viscoelástico executando uma varredura de deformação em 0,1 rad/s e  $T_{\text{expt}}$  em °C, por varredura de deformação de 2 a 30 por cento de deformação em etapas de 2 por cento para determinar a mínima deformação requerida para produzir torques dentro da especificação do transdutor; usa-se outra varredura de deformação em 100 rad/s e  $T_{\text{expt}}$  em °C para determinar a deformação máxima antes de ocorrer não linearidade de acordo com o procedimento divulgado por J. M. Dealy e K. F. Wissbrun, "Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing", Van Nostrand, Nova Iorque (1990). Executa-se todo o teste numa purga de nitrogênio para minimizar a degradação oxidante. Para comportamento reológico semelhante, a razão de viscosidade do componente polimérico de viscosidade máxima para o componente polimérico de viscosidade mínima é tipicamente de 5 para 1, preferivelmente de 4 para 1, mais preferivelmente de 2 para 1, e muitíssimo preferivelmente de 1 na taxa de deformação para a aplicação particular. Se a taxa de

deformação da aplicação estiver além da faixa mensurável do instrumento, a razão de viscosidade do componente polimérico de viscosidade máxima para o componente polimérico de viscosidade mínima poderá ser considerada  
5 como de 5 para 1, preferivelmente 4 para 1, mais preferivelmente 2 para 1, e muitíssimo preferivelmente 1 numa taxa de cisalhamento de 100 rad/s.

Elastômero baseado em propileno

O elastômero baseado em propileno compreende pelo menos  
10 75 por cento em peso de unidades derivadas de propileno (preferivelmente pelo menos 82 por cento em peso, mais preferivelmente pelo menos 83 por cento em peso, ainda mais preferivelmente pelo menos 84 por cento em peso), e de 10 a 25 por cento em peso de unidades derivadas de uma  
15 alfa-olefina selecionada de etileno e alfa-olefinas de C<sub>4-20</sub> (preferivelmente, de 10 a 18 por cento em peso, mais preferivelmente de 11 a 17 por cento em peso, e muitíssimo preferivelmente de 12 a 16 por cento em peso). Preferivelmente, a alfa-olefina compreende alfa-olefinas  
20 de C<sub>2</sub> e alfa-olefinas de C<sub>4-10</sub>, mais preferivelmente alfa-olefinas de C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub> e C<sub>8</sub>, ainda mais preferivelmente etileno e 1-buteno, e muitíssimo preferivelmente etileno. O elastômero baseado em propileno é elástico (tal como descrito abaixo), tem uma distribuição de peso molecular  
25 ( $M_w/M_n$ ) menor que 3,5 (preferivelmente menor que 3,0), e exhibe um calor de fusão ( $\Delta H$ ) por calorimetria diferencial de varredura (DSC) de 1 a 35 J/g, preferivelmente de 2 a 25 J/g, mais preferivelmente de 2 a 15 J/g, ainda mais preferivelmente de 2 a 12 J/g, e muitíssimo  
30 preferivelmente de 2 a 6 J/g.

Para amostras que tenham um calor de fusão menor que 2 J/g para o método descrito em outros lugares neste documento, se aplica um procedimento de DSC adicional para determinar as propriedades por DSC: (1) manter  
35 amostras a 210°C por 3 minutos; (2) resfriar a 10°C/min até 23°C; (3) remover de DSC e armazenar amostra em condições ambiente (23°C  $\pm$  2°C e umidade relativa de 50  $\pm$

5%) por 48 horas; (4) inserir a amostra no DSC e resfriar numa taxa de 10°C/min a -40°C e manter isotermicamente naquela temperatura por 3 minutos; (5) depois aquecer a amostra numa taxa de 10°C/min até completar a fusão.

5 Determina-se o calor de fusão a partir do termograma da etapa (5) tal como descrito no pedido de patente PCT N° WO 03/040201. Para este procedimento, o calor de fusão é, preferivelmente, de 2 a 12 J/g, e muitíssimo preferivelmente de 2 a 6 J/g.

10 O peso molecular médio ponderal ( $M_w$ ) do elastômero baseado em propileno é de pelo menos cerca de 54.000 a 875.000 g/mol, preferivelmente de cerca de 69.000 a 440.000 g/mol, mais preferivelmente de cerca de 111.000 a 390.000 g/mol, e muitíssimo preferivelmente de cerca de 15 165.000 a 360.000 g/mol.

Para os propósitos desta invenção, considera-se que um polímero ou composição polimérica exhibe comportamento "elástico" (isto é, é um elastômero) se o polímero ou composição polimérica estiver de acordo com a seguinte descrição. Cortam-se amostras micro-extensíveis ASTM D 20 1708 de uma placa moldada por compressão (vide descrição subsequente). Usando um Instron Modelo 5564 (Instron Corporation, Norwood, MA) ajustado com garras pneumáticas e uma célula de carga de 100 N, deforma-se a amostra a 25 100% de deformação em 500%/min (111,25 mm/min) de um comprimento de bitola inicial de 22,25 mm a 23°C + 2 °C e 50 + 5% de umidade relativa. As garras retornam à posição original e depois imediatamente estendidas até se medir o início de uma tensão de tração positiva (0,05 MPa). A 30 deformação correspondente a este ponto é definida como sendo a deformação permanente. As amostras que exibirem uma deformação permanente menor ou igual a 40% de deformação serão definidas como elásticas.

A seguir mostra-se um cálculo exemplar para P/E-1 dos 35 exemplos.

Comprimento inicial ( $L_0$ ): 22,25 mm

Comprimento em 100% de deformação durante 1° ciclo de

extensão: 44,5 mm

Comprimento em tensão de tração durante 2° ciclo a 0,05 MPa (L'): 24,92 mm

$$5 \quad \text{Deformação permanente} = \frac{L' - L_0}{L_0} \times 100\% = \frac{(24,92 - 22,25) \text{ mm}}{22,25 \text{ mm}} \times 100\% = 12\%$$

Uma vez que uma deformação permanente de 12% é menor que deformação de 40%, este material é classificado como elástico" (isto é, é um elastômero). Preferivelmente, os elastômeros baseados em propileno exibem uma deformação permanente menor que 30%, mais preferivelmente menor que 20%, e muitíssimo preferivelmente menor que 15%.

Elastômeros baseados em propileno exemplares úteis na invenção incluem copolímeros de propileno/alfa-olefina preparados usando catalisadores metalocênicos no processo em solução, tais como os copolímeros de propileno/etileno obteníveis de ExxonMobil Corporation sob a denominação comercial VISTAMAXX e os copolímeros de propileno/buteno obteníveis de Mitsui Chemicals sob a denominação comercial TAFMER e incluem também copolímeros de propileno/alfa-olefinas fabricados usando um catalisador de ligante heteroarila, centrado em metal, não metalocênico, tais como descritos em WO 2003/040201 A1. Um exemplo de um catalisador de ligante heteroarila, centrado em metal, não metalocênico é o Catalisador A, descrito abaixo. Num aspecto particular preferido da invenção, utiliza-se um copolímero de propileno/etileno produzido com um catalisador de ligante heteroarila, não metalocênico, e exibindo as propriedades aqui descritas.

Outro exemplo de um catalisador de ligante centrado em metal não metalocênico que pode ser utilizado para fabricar um elastômero baseado em propileno útil na invenção são os catalisadores descritos nas patentes U.S. n°s 6.897.276, 6.869.904, e 6.841.502 para Boussie et al., cujos ensinamentos relativos a tais catalisadores aqui se incorporam totalmente por referência. Estes catalisadores são aqui referidos como catalisadores de ligante arila substituído, centrado em metal não

metalocênicos.

O elastômero baseado em propileno da invenção tem, tipicamente, uma taxa de fluxo de matéria fundida (de acordo com ASTM D-1238, 2,16 kg, 210°C) de pelo menos 0,1  
5 a 1150 g/10 minutos, preferivelmente de 1 a 500 g/10 minutos, mais preferivelmente de 1,5 a 100 g/10 minutos, e muitíssimo preferivelmente de 2 a 30 g/10 minutos. Para aplicações requerendo viscosidade muito baixa, tal como em aplicações de não tecido meltblown e aplicações  
10 adesivas, tipicamente, não se mede a taxa de fluxo de matéria fundida e em vez disso os elastômeros baseados em propileno têm um peso molecular por GPC tal como revelado anteriormente e medido como mostrado abaixo.

Para os elastômeros baseados em propileno executa-se a  
15 medida da taxa de fluxo de matéria fundida (MFR) de acordo com ASTM D-1238, Condição 230°C/2,16 kg de peso. Tal como o índice de fusão, a taxa de fluxo de matéria fundida é inversamente proporcional ao peso molecular do polímero. Assim, quanto maior for o peso molecular, menor  
20 será a taxa de fluxo de matéria fundida, embora a relação não seja linear. A taxa de fluxo de matéria fundida do polímero de propileno/alfa-olefina a ser utilizada depende da aplicação de uso final em que ele é desejavelmente utilizado. Por exemplo, para películas  
25 expandidas temperadas com ar, a taxa de fluxo de matéria fundida é, tipicamente, de 0,1 a 10 g/10 minutos; para películas vazadas, a taxa de fluxo de matéria fundida é, tipicamente, de 2 a 20 g/10 minutos; para aplicações em não tecidos spunbond, a taxa de fluxo de matéria fundida  
30 é, tipicamente, de 12 a 60 g/10 minutos; para aplicações em não tecidos meltblown, a taxa de fluxo de matéria fundida é, tipicamente, de 100 a 1150 g/10 minutos. Resinas com MFR maior que cerca de 100 g/10 minutos podem ser fiadas. Resinas com MFR menor que cerca de 100 g/10  
35 minutos podem ser usadas em processos spunbond com a adição de agentes de cisão de cadeia tais como peróxidos, iniciadores de radicais livres, ou agentes durante o

processo tais como descritos em US 2003/0216494 A1.

A taxa de fluxo de matéria fundida é, tipicamente, de cerca de 0,3 a cerca de 500 g/10 minutos; para aplicação de moldagem por injeção, a taxa de fluxo de matéria fundida é, tipicamente, de cerca de 2 a cerca de 100 g/10 minutos; para aplicações de uso final em termoformação, a taxa de fluxo de matéria fundida é, tipicamente, de cerca de 0,2 a cerca de 5 g/10 minutos; para aplicações de extrusão de perfil, a taxa de fluxo de matéria fundida é, tipicamente, de cerca de 0,3 a cerca de 10 g/10 minutos; para aplicações de moldagem por sopro, a taxa de fluxo de matéria fundida é, tipicamente, de cerca de 0,2 a cerca de 5 g/10 minutos; para aplicações de extrusão de folha, a taxa de fluxo de matéria fundida é, tipicamente, de cerca de 0,3 a cerca de 10 g/10 minutos; para película orientada biaxialmente a taxa de fluxo de matéria fundida é, tipicamente, de cerca de 2 a cerca de 8 g/10 minutos.

O elastômero baseado em propileno exibe um módulo de flexão (medido como secante de 2% de acordo com ASTM D790) para amostras moldadas por compressão usando a condição descrita anteriormente de cerca de 1 a 69 MPa, preferivelmente de cerca de 2 a 25,3 MPa, mais preferivelmente de cerca de 3 a 15,5 MPa, e muitíssimo preferivelmente de cerca de 4 a 10 MPa.

Os copolímeros desta invenção têm, tipicamente, seqüências de propileno substancialmente isotático. "Seqüências de propileno substancialmente isotático" e termos semelhantes significam que as seqüências têm uma tríade isotática medida por NMR de  $^{13}\text{C}$  maior que cerca de 0,85, preferivelmente maior que cerca de 0,90, mais preferivelmente maior que cerca de 0,92 e muitíssimo preferivelmente maior que cerca de 0,93. As tríades isotáticas são bem conhecidas na técnica, e estão descritas em, por exemplo, USP 5.504.172 e WO 00/01745 que dizem respeito à seqüência isotática em termos de unidade de tríade na cadeia molecular de copolímero determinada por espectros de NMR de  $^{13}\text{C}$ . Os espectros de

NMR são determinados como se segue.

A espectroscopia de NMR de  $^{13}\text{C}$  é uma de um número de técnicas conhecidas na técnica para medir incorporação de comonômero num polímero. Descreve-se um exemplo desta  
5 técnica na determinação de conteúdo de comonômero para copolímeros de etileno/alfa-olefina em Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2&3), 201-317 (1989)). O procedimento básico para determinar o conteúdo de  
10 comonômero de um interpolímero olefínico envolve obter o espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  em condições onde a intensidade dos picos correspondentes a carbonos diferentes na amostra é diretamente proporcional ao número total de núcleos contribuintes na amostra. Métodos para garantir  
15 esta proporcionalidade são conhecidos na técnica e envolvem auxílio por tempo suficiente para relaxação após um pulso, o uso de desbloqueio/desacoplamento, agentes de relaxação, e similares. Na prática, obtém-se a intensidade relativa de um pico ou grupo de picos a partir de sua integral gerada por computador. Após obter  
20 o espectro e integrar os picos, aqueles picos associados com o comonômero são designados. Esta tarefa pode ser executada por referência a espectros conhecidos ou à literatura, ou por síntese ou análise de compostos-  
25 modelos, ou por uso de comonômero marcado isotropicamente. A porcentagem molar de comonômero pode ser determinada pela razão das integrais correspondentes ao número de mols de comonômero para as integrais correspondentes ao número de mols de todos os monômeros no interpolímero, tal como descrito em Randall, por  
30 exemplo.

Coletam-se os dados usando um espectrômetro de NMR Varian UNITY Plus de 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância de  $^{13}\text{C}$  de 100,4 MHz. Os parâmetros de  
35 aquisição são selecionados para garantir aquisição quantitativa de dados de  $^{13}\text{C}$  na presença do agente de relaxação. Os dados são adquiridos usando desacoplamento

de  $^1\text{H}$  desbloqueado, 4000 transientes por arquivo de dados, um atraso de repetição de pulso de 7 segundos, largura espectral de 24.200 Hz e um tamanho de arquivo de 32K pontos de dados, com a cabeça de sonda aquecida a 130°C. Prepara-se a amostra adicionando aproximadamente 3 mL de uma mistura a 50/50 de tetracloro-etano-d2/ortodiclorobenzeno isto é 0,025 M em acetil acetato de cromo (agente de relaxação) a 0,4 g de amostra num tubo de NMR de 10 mm. O espaço superior do tubo é purgado de oxigênio por troca com nitrogênio puro. A amostra é dissolvida e homogeneizada aquecendo o tubo e seus conteúdos a 150°C com refluxo periódico iniciado por acendedor.

Após a coleta de dados, as trocas químicas se referem internamente ao pentavalente mmmm a 21,90 ppm. Determina-se a isotaticidade no nível de tríade (mm) a partir das integrais de metila representando a tríade mm (22,5 a 21,28 ppm), a tríade mr (21,28-20,40 ppm), e a tríade rr (20,67-19,4 ppm). Determina-se a porcentagem de taticidade mm dividindo a intensidade da tríade mm pela soma das tríades mm, mr, e rr. Para copolímeros de propileno/etileno preparados com sistemas catalisadores, tal como o catalisador de ligante heteroarila centrado em metal não metalocênico (acima descrito), corrige-se a região mr para etileno e regio-erro subtraindo a contribuição de PPQ e PPE. Para estes copolímeros de propileno/etileno corrige-se a região rr para etileno e regio-erro subtraindo a contribuição de PQE e EPE. Para copolímeros com outros monômeros que produzem picos nas regiões de mm, mr, e rr, as integrais para estas regiões são corrigidas semelhantemente subtraindo os picos interferentes usando técnicas-padrão de NMR, uma vez identificados os picos. Isto pode ser executado, por exemplo, analisando uma série de copolímeros de vários níveis de incorporação de monômero, por trabalhos de literatura, por marcação isotópica, ou outros meios conhecidos na técnica.

Para copolímeros produzidos usando catalisador de ligante heteroarila centrado em metal não metalocênico, tais como descritos na publicação de patente U.S. nº 2003/0204017, acredita-se que os picos de NMR de  $^{13}\text{C}$  correspondentes a um regio-erro em cerca de 14,6 e 15,7 ppm são o resultado de erros de inserção-2,1 estereosseletivos de unidades de propileno na cadeia polimérica em crescimento. Em geral, para um dado conteúdo de comonômero, níveis mais elevados de regio-erros conduzem a uma diminuição do ponto de fusão e do módulo do polímero, enquanto que níveis menores conduzem a um ponto de fusão mais elevado e a um módulo maior do polímero.

Para copolímeros de propileno/etileno pode ser usado o procedimento seguinte para determinar a composição de comonômero e a distribuição de seqüência. Determinam-se áreas de integral a partir do espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  e entrada no cálculo matricial para determinar a fração molar de cada seqüência de tríade. Usa-se então determinação de matriz com integrais para produzir a fração molar de cada tríade. O cálculo matricial é uma implementação de mínimos quadrados lineares do método de Randall (Journal of Macromolecular Chemistry and Physics, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201-317, 1989) modificado para incluir picos e seqüências adicionais para o regio-erro 2,1. A Tabela B mostra as regiões de integral e designações de tríade usadas na matriz de determinação. Os números associados com cada carbono indicam em qual região do espectro ele ressoará.

Matematicamente o método matricial é uma equação vetorial  $s = fM$  onde  $M$  é uma matriz de determinação,  $s$  é um vetor de linha de espectro, e  $f$  é um vetor de composição de fração molar. A implementação bem sucedida do método matricial requer que  $M$ ,  $f$ , e  $s$  sejam definidos tal que a equação resultante seja determinada ou sobre determinada (número de equações independentes maior ou igual ao número de variáveis) e a solução da equação contém a

informação molecular necessária para calcular a  
informação estrutural desejada. A primeira etapa no  
método matricial é determinar os elementos no vetor de  
composição  $f$ . Os elementos deste vetor devem ser  
5 parâmetros moleculares selecionados para prover  
informação estrutural a respeito do sistema em estudo.  
Para copolímeros, um conjunto razoável de parâmetros  
seria qualquer distribuição de  $n$ -ad ímpar. Normalmente  
picos de tríades individuais são razoavelmente bem  
10 resolvidos e fáceis de designar, portanto a distribuição  
de tríade é muitíssimo freqüentemente usada neste vetor  
de composição  $f$ . As tríades para o copolímero de E/P são  
EEE, EEP, PEE, PEP, PPP, PPE, EPP, e EPE. Para uma cadeia  
polimérica de peso molecular razoavelmente elevado ( $\geq$   
15 10.000 g/mol), o experimento de NMR de  $^{13}\text{C}$  não pode  
distinguir EEP de PEE ou PPE de EPP. Uma vez que todos os  
copolímeros de E/P markowianos têm a fração molar de PEE  
igual à de EPP, a restrição de igualdade foi escolhida  
para implementação também. Executou-se o mesmo tratamento  
20 para PPE e EPP. As duas restrições de igualdade acima  
reduzem as oito tríades em seis variáveis independentes.  
Por razão de clareza, o vetor de composição  $f$  é ainda  
representado por todas as oito tríades. As restrições de  
igualdade são implementadas como restrições internas  
25 quando se resolve a matriz. A segunda etapa no método  
matricial é definir o vetor de espectro  $s$ . Usualmente os  
elementos deste vetor serão regiões de integrais bem  
definidas no espectro. Para garantir um sistema  
determinado o número de integrais necessárias tem de ser  
30 igual ao número de variáveis independentes. A terceira  
etapa é determinar a matriz de determinação  $M$ . Constrói-  
se a matriz encontrando a contribuição dos carbonos da  
unidade monomérica central em cada tríade (coluna) com  
relação a cada região de integral (linha). Necessitamos  
35 sermos consistentes a respeito da direção de propagação  
do polímero quando decidirmos que carbonos pertencem à  
unidade central. Uma propriedade útil desta matriz de

determinação é que a soma de cada linha deve ser igual ao número de carbonos na unidade central da tríade que é a colaboradora da linha. Esta igualdade pode ser checada facilmente e assim impedir alguns erros de entrada de dados comuns.

Após construir a matriz de determinação, é necessário executar uma checagem de redundância. Em outras palavras, o número de colunas linearmente independentes necessita ser maior ou igual ao número de variáveis independentes no vetor produto. Se a matriz falhar no teste de redundância é necessário retornar à segunda etapa e à divisão das regiões de integral e então redefinir a matriz de determinação até passar na checagem de redundância.

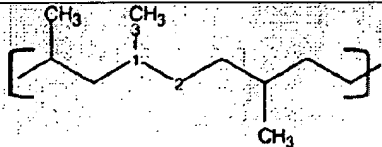
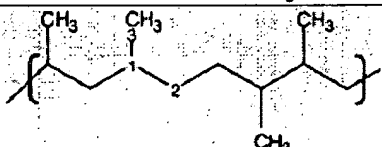
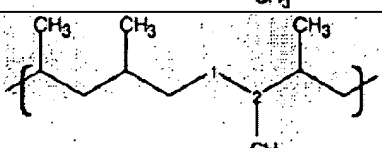
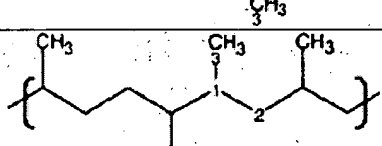
Em geral, quando o número de colunas mais o número de restrições ou limitações adicionais for maior que o número de linhas na matriz  $M$  o sistema será sobre determinado. Quanto maior for esta diferença, mais o sistema será sobre-determinado. Quanto mais sobre-determinado for o sistema, mais o método matricial poderá corrigir ou identificar dados inconsistentes que podem surgir de integração de dados de razão de baixo sinal para ruído ( $S/N$ ), ou saturação parcial de algumas ressonâncias.

A etapa final é resolver a matriz. Executa-se isto facilmente em Microsoft Excel usando a função "solver". A função solver trabalha primeiro achando um vetor solução (razões molares entre tríades diferentes) e depois achando iterativamente para minimizar a soma das diferenças entre o vetor produto calculado e o vetor produto de entrada  $s$ . A função solver também permite uma entrada de restrições ou limitações explicitamente.

#### Tabela B

A contribuição de cada carbono na unidade central de cada tríade com relação a diferentes regiões de integral

Nome da tríade	Estrutura	Região p/1	Região p/2	Região p/3
PPP		L	A	O
PPE		J	C	O
EPP		J	A	O
EPE		H	C	O
EEEE		K	K	
EEEP		K	J	
EEP		M	C	
PEE		M	J	
PEP		N	C	
PQE		F	G	O
QEP		F	F	

XPPQE		J	F	O
XPPQP		J	E	O
PPQPX		I	D	Q
PQPPX		F	D	P

P= propileno; E= etileno; Q= propileno inserido em 2,1.

Faixas de troca química

A	B	C	D	E	F	G	H	I
48,00	43,80	39,00	37,25	35,80	35,00	34,00	33,60	32,90
45,60	43,40	37,30	36,95	35,40	34,50	33,60	33,00	32,50

J	K	L	M	N	O	P	Q
31,30	30,2	29,30	27,60	25,00	22,00	16,00	15,00
30,30	29,80	28,20	27,10	24,50	19,50	15,00	14,00

Calcula-se a composição de propileno inserido em 1,2 somando todas as frações molares de seqüência de tríades centradas em propileno estereorregular. Calcula-se a composição de propileno inserido em 1,2 (Q) somando todas as frações molares de seqüência de tríades centradas em Q. Determina-se a porcentagem molar de propileno somando todas as tríades centradas em P e multiplicando a fração molar por 100. Determina-se a composição de etileno subtraindo os valores de porcentagem molar de P e Q de 100.

Exemplo 2

15 Catalisado por metalloceno:

Este exemplo mostra o cálculo para copolímero de propileno/etileno preparado usando um catalisador de metalloceno de acordo com o Exemplo 15 de USP 5.616.664, usando tanto uma interpretação convencional de Koenig, J. L. (Spectroscopy of Polymers American Chemical Society,

20

Washington, DC, 1992) e o método matricial, acima descrito. O copolímero de propileno/etileno é fabricado de acordo com o Exemplo 1 do pedido de patente U.S. n° 2003/0204017. Analisa-se o copolímero de propileno/etileno como se segue. Coletam-se os dados usando um espectrômetro de NMR Varian UNITY Plus de 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância de  $^{13}\text{C}$  de 100,4 MHz.

Determina-se a isotaticidade no nível de tríade (mm) a partir das integrais da tríade mm (22,70-21,28 ppm), da tríade mr (21,28-20,67 ppm), e a tríade rr (20,67-19,74 ppm). Determina-se a isotaticidade mm dividindo a intensidade da tríade mm pela soma das tríades mm, mr, e rr. Para copolímeros de etileno corrige-se a região mr subtraindo a integral de 37,5-39 ppm. Para copolímeros com outros monômeros que produzem picos nas regiões das tríades mm, mr, e rr, as integrais para estas regiões são corrigidas semelhantemente subtraindo a intensidade do pico interferente usando técnicas-padrão de NMR, uma vez identificados os picos. Isto pode ser executado, por exemplo, analisando uma série de copolímeros de vários níveis de incorporação de monômero, por trabalhos de literatura, por marcação isotópica, ou outros meios conhecidos na técnica.

Num aspecto particularmente preferido da invenção, o elastômero baseado em propileno utilizado na invenção compreende um copolímero de propileno/ etileno preparado usando um catalisador de ligante heteroarila centrado em metal não metalocênico descrito no pedido serial de patente U.S. n° 10/139.786, depositado em 5 de maio de 2002 (WO 03/040201), que aqui se incorpora por referência em sua totalidade por seus ensinamentos a respeito de tais catalisadores. Para tais catalisadores, o termo "heteroarila" inclui heteroarila substituído. Um exemplo de tal catalisador de ligante heteroarila centrado em metal não metalocênico é o Catalisador A descrito nos Exemplos, abaixo. Os elastômeros baseados em propileno

preparados com tal catalisador de ligante heteroarila centrado em metal não metalocênico exibem um regio-erro único. Identifica-se o regio-erro por picos de NMR de  $^{13}\text{C}$  correspondentes a cerca de 14,6 e cerca de 15,7 ppm, que  
5 acredita-se serem o resultado de erros de inserção 1,2 estereosseletivos de unidades de propileno na cadeia polimérica em crescimento. Neste aspecto particularmente preferido, estes são aproximadamente de igual intensidade, e eles representam, tipicamente, de cerca de  
10 0,02 a cerca de 7 por cento molar das inserções de propileno na cadeia de copolímero.

Uma comparação de vários espectros de NMR de  $^{13}\text{C}$  ilustra ainda os regio-erros únicos de elastômeros de copolímero de propileno/etileno utilizados no aspecto  
15 particularmente preferido da invenção. As Figuras 1 e 2 são os espectros dos copolímeros de propileno/etileno semelhantes aos elastômeros baseados em propileno utilizados nos Exemplos, exceto pelo fato deles terem um conteúdo menor de etileno que o dos elastômeros dos  
20 Exemplos. O espectro de cada polímero informa um elevado grau de isotaticidade (tríade isotática (mm) medida por NMR de  $^{13}\text{C}$  maior que 0,94) e os regio-erros únicos destes copolímeros baseados em propileno/etileno. O espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  da Figura 3 é aquele de um copolímero de  
25 propileno/etileno preparado usando um catalisador de metaloceno. Este espectro não informa o regio-erro (em trono de 15 ppm) característico dos copolímeros de propileno/etileno muitíssimo preferidos usados nesta invenção.

30 Preferivelmente, os elastômeros baseados em propileno têm uma distribuição de peso molecular (MWD), definida como o peso molecular médio ponderal dividido pelo peso molecular médio numérico ( $M_w/M_n$ ) de 3,5 ou menor, preferivelmente 3,0 ou menor.

35 O peso molecular e a distribuição de peso molecular são determinados usando cromatografia de permeação em gel (GPC) numa unidade cromatográfica de alta temperatura PL-

GPC-220 de Polymer Laboratories equipada com quatro colunas lineares de leito misto (Polymer Laboratories (tamanho de partícula de 20 microns)). A temperatura de forno está a 160°C com a zona quente de amostrador  
 5 automático a 160°C e a zona morna a 145°C. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno contendo 200 ppm de 2,6-diterciobutil-4-metil-fenol. A taxa de fluxo é de 1,0 mililitro/minuto e o volume de injeção é de 100 microlitros. Prepararam-se soluções acerca de 0,2% em  
 10 peso das amostras para injeção dissolvendo a amostra em 1,2,4-triclorobenzeno purgado por nitrogênio contendo 200 ppm de 2,6-diterciobutil-4-metil-fenol por 2,5 horas a 160°C com leve misturação.

Deduz-se a determinação de peso molecular usando dez  
 15 padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita (de Polymer Laboratories, EasiCal PS1 variando de 580-7.500.000 g/mol) juntamente com seus volumes de eluição. Determinam-se os pesos moleculares equivalentes de copolímero de propileno/etileno usando coeficientes de  
 20 Mark-Houwink apropriados para polipropileno (descritos por Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, e A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763-3782 (1984)) e para poliestireno (descritos por E.P. Otocka, R.J. Roe, N.Y. Hellman, P.M. Muglia, Macromolecules, 4,  
 25 507 (1971)) na equação de Mark-Houwink:

$$\{N\} = KM^a$$

onde  $K_{pp} = 1,90E-04$ ,  $a_{pp} = 0,725$  e  $K_{ps} = 1,26E-04$ ,  $a_{ps} = 0,702$ .

Calorimetria diferencial de varredura

Calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica  
 30 comum que pode ser usada para examinar a fusão e a cristalização de polímeros semicristalinos. Os princípios gerais de medidas por DSC e aplicações de DSC para estudar polímeros semicristalinos estão descritos em  
 textos-padrão (por exemplo, E. A. Turi, ed., Thermal  
 35 Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, 1981). No aspecto particularmente preferido da invenção, os elastômeros baseados em propileno (preferivelmente

elastômeros de propileno/etileno) são utilizados na invenção e se caracterizam por uma curva de DSC com uma  $T_{me}$  que permanece essencialmente a mesma e uma  $T_{máx}$  que diminui quando a quantidade de comonômero insaturado no copolímero aumenta.  $T_{me}$  significa a temperatura na qual a fusão termina e  $T_{máx}$  significa a temperatura máxima de fusão, ambas determinadas alguém de treino habitual na técnica de análise por DSC usando dados da etapa final de aquecimento. Determina-se a análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) usando um DSC modelo Q1000 de TA Instruments, Inc. A calibração do DSC é feita tal como se segue. Primeiro, obtém-se uma linha-base operando o DSC de  $-90^{\circ}\text{C}$  a  $290^{\circ}\text{C}$  sem qualquer amostra na panela de alumínio do DSC. Depois, analisam-se 7 miligramas de amostra nova de índio aquecendo a amostra a  $180^{\circ}\text{C}$ , resfriando a amostra a  $140^{\circ}\text{C}$  numa taxa de resfriamento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  seguido por manter isotermicamente a amostra a  $140^{\circ}\text{C}$  por 1 minuto, seguido por aquecimento da amostra de  $140^{\circ}\text{C}$  a  $180^{\circ}\text{C}$  numa taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O calor de fusão e o início de fusão da amostra de índio são determinados e checados para estarem dentro dos limites de  $0,5^{\circ}\text{C}$  de  $156,6^{\circ}\text{C}$  para o início de fusão e dentro dos limites de  $0,5$  J/g de  $28,71$  J/g para o calor de fusão. Depois se analisa água desionizada resfriando uma pequena gota de amostra nova na panela de DSC de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $-30^{\circ}\text{C}$  numa taxa de resfriamento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Mantém-se isotermicamente a amostra a  $-30^{\circ}\text{C}$  por 2 minutos e aquece-se a  $30^{\circ}\text{C}$  numa taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Determina-se e checa-se o início de fusão para estar dentro dos limites de  $0,5^{\circ}\text{C}$  de  $0^{\circ}\text{C}$ .

As amostras de elastômeros baseados em propileno são prensadas numa película fina numa temperatura de  $190^{\circ}\text{C}$ . Pesam-se cerca de 5 a 8 mg de amostra e coloca-se na panela de DSC. A tampa é cravada na panela para garantir atmosfera fechada. Coloca-se a panela de DSC na célula de DSC e aquece-se numa taxa elevada de  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até uma temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$  acima da temperatura de fusão. A

amostra é mantida nesta temperatura por cerca de 3 minutos. Depois, a amostra é resfriada numa taxa de 10°C/min até -40°C, e mantida isotermicamente naquela temperatura por 3 minutos. Conseqüentemente a amostra é  
5 aquecida numa taxa de 10°C/min até completar a fusão. As curvas de entalpia resultantes são analisadas para temperatura máxima de fusão, temperatura de início e pico de cristalização, calor de fusão e calor de cristalização,  $T_{me}$ ,  $T_{máx}$  e qualquer outra quantidade de  
10 interesse a partir dos termogramas descritos no pedido de patente U.S. n° (WO03040201). O fator que se usa para converter calor de fusão em porcentagem em peso nominal de cristalinidade é  $165 \text{ J/g} = 100\%$  em peso de cristalinidade. Com este fator de conversão, a  
15 cristalinidade total de um copolímero baseado em propileno (unidades: % em peso de cristalinidade) é calculada como o calor de fusão dividido por 165 J/g e multiplicado por 100%.

#### Distribuição de cristalinidade ampla

20 Num aspecto particularmente preferido da invenção, os elastômeros baseados em propileno exibem distribuição de cristalinidade ampla. Os inventores acreditam que o uso de um elastômero baseado em propileno tendo uma distribuição de cristalinidade ampla resultará em  
25 composições tendo características de pegajosidade/bloqueio descritas mais completamente abaixo. Para elastômeros tendo um calor de fusão maior que cerca de 20 J/g, preferivelmente determina-se a distribuição de cristalinidade a partir de análise  
30 TREF/ATREF tal como descrito abaixo.

A determinação de distribuição de comprimento de seqüência cristalizável pode ser executada numa escala preparativa por fracionamento por eluição com elevação de temperatura (TREF). A massa relativa de frações  
35 individuais pode ser usada como uma base para estimar uma distribuição mais contínua. L. Wild, et al., Journal of Polymer Science: Polymer Physics Ed., 20, 441 (1982),

reduziu o tamanho de amostra e adicionou um detector de massa para produzir uma representação contínua da distribuição como uma função da temperatura de eluição. Este fracionamento por eluição com elevação de temperatura analítica (ATREF) em versão reduzida, não trata do isolamento real de frações, mas de determinar mais acuradamente a distribuição ponderal de frações. Embora TREF foi originalmente aplicado a copolímeros de etileno e alfa-olefinas superiores, ele também pode ser usado para a análise de copolímeros isotáticos de propileno com etileno (ou alfa-olefinas superiores). A análise de copolímeros de propileno requer temperaturas mais elevadas para a dissolução e cristalização de polipropileno isotático puro, mas a maior parte dos produtos de copolimerização de interesse elui em temperaturas semelhantes às observadas para copolímeros de etileno. A tabela seguinte é um sumário de condições usadas para a análise de copolímeros de propileno. Exceto quando notado as condições para TREF são consistentes com aquelas de Wild, et al., *ibid*, e Hazlitt, *Journal of Applied Polymer Science: Appl. Symp.*, 45, 25 (1990).

Tabela C: Parâmetros usados para TREF

Parâmetro	Explicação
Tamanho e tipo de coluna	Projétil de aço inoxidável com volume intersticial de 1,5 cm <sup>3</sup>
Detector de massa	Detector infravermelho de feixe único IR4 adquirido de PolymerChar de Valência, Espanha
Temperatura de injeção	150°C
Disp. de controle de temperatura	Forno °C
Solvente	1,2,4-triclorobenzeno
Taxa de fluxo	1,0 mL/min
Concentração	0,1 a 0,3% (peso/peso)
Taxa de resfriamento 1	140°C a 120°C @ -6,0°C/min
Taxa de resfriamento 2	120°C a 44,5°C @ -0,1°C/min
Taxa de resfriamento 3	44,5°C a 20°C @ -0,3°C/min

Taxa de aquecimento	20°C a 140°C @ 1,8°C/min
Taxa de aquisição de dados	12/min

Os dados obtidos de TREF são expressos como um gráfico normalizado de fração ponderal como uma função da temperatura de eluição. O mecanismo de separação é análogo àquele de copolímeros de etileno, através do qual o conteúdo molar do componente cristalizável (etileno) é o principal fator que determina a temperatura de eluição. No caso de copolímeros de propileno, é o conteúdo molar de unidades de propileno isotáticas que determina principalmente a temperatura de eluição.

Um fator estatístico que pode ser usado para descrever a distribuição de cristalinidade de um elastômero baseado em propileno é a inclinação, que é uma estatística que reflete a assimetria da curva de TREF para um polímero particular. A Equação 1 representa matematicamente o índice de inclinação,  $S_{ix}$ , como uma medida desta assimetria.

Equação 1

$$S_{ix} = \frac{\sqrt[3]{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^3}}{\sqrt{\sum w_i * (T_i - T_{Max})^2}}$$

Define-se o valor  $T_{máx}$  como a temperatura da fração ponderal máxima eluindo entre 50 e 90°C na curva de TREF.  $T_i$  e  $w_i$  são, respectivamente, a temperatura de eluição e a fração ponderal da uma  $i$ -ésima fração arbitrária na distribuição de TREF. As distribuições foram normalizadas (a soma de todos os  $w_i$  é igual a 100%) com respeito à área total da curva eluindo acima de 30°C e menos que 90°C. Assim, o índice reflete somente a forma do comonômero (etileno) contendo polímero cristalizado e qualquer polímero não cristalizado (polímero ainda em solução a ou abaixo de 30°C) foi omitido do cálculo mostrado na Equação 1. Num aspecto particularmente preferido a presente invenção tem distribuição de cristalinidade ampla indicada por um índice de inclinação

para o elastômero baseado em propileno maior que  $(-1,2)$ , preferivelmente maior que  $(-1,0)$ , mais preferivelmente maior que  $(-0,8)$ , e ainda mais preferivelmente maior que  $(-0,7)$ , e em alguns casos maior que  $(-0,60)$ . Tal índice de inclinação é indicativo de um elastômero baseado em propileno tendo uma distribuição de cristalinidade ampla. Além do índice de inclinação, outra medida da amplitude da curva de TREF (e, portanto, uma medida da amplitude da distribuição de cristalinidade de um copolímero) é a temperatura de eluição média do quartil de eluição final ( $T_{M4}$ ). A temperatura de eluição média é a temperatura de eluição média de 25% da fração ponderal da distribuição de TREF (exclui-se do cálculo o polímero ainda em solução a ou abaixo de  $30^{\circ}\text{C}$ , tal como acima discutido para o índice de inclinação) que elui por último ou nas mais elevadas temperaturas. O intervalo de quartil superior de temperatura ( $T_{M4} - T_{m\acute{a}x}$ ) define a diferença entre a temperatura de eluição média do quartil final de eluição e a temperatura máxima  $T_{m\acute{a}x}$ . Neste aspecto particularmente preferido da invenção, os copolímeros de propileno/alfa-olefina têm distribuições de cristalinidade amplas indicadas em parte por um intervalo de quartil superior de temperatura maior que  $4,0^{\circ}\text{C}$ , preferivelmente de pelo menos  $4,5^{\circ}\text{C}$ , mais preferivelmente de pelo menos  $5^{\circ}\text{C}$ , ainda mais preferivelmente de pelo menos  $6^{\circ}\text{C}$ , muitíssimo preferivelmente de pelo menos  $7^{\circ}\text{C}$ , e em alguns casos, de pelo menos  $8^{\circ}\text{C}$  e ainda de pelo menos  $9^{\circ}\text{C}$ . Em geral, valores maiores para o intervalo de quartil superior de temperatura correspondem às distribuições de cristalinidade mais amplas para o copolímero. Os elastômeros baseados em propileno utilizados na invenção exibem, preferivelmente, distribuição de cristalinidade ampla satisfazendo o intervalo de quartil superior de temperatura acima descrito.

Além disso, neste aspecto particularmente preferido, os elastômeros baseados em propileno compreendem copolímeros de propileno/etileno e mostram resultados incomuns e

inesperados quando examinados por TREF. As distribuições tendem a cobrir um grande intervalo de temperatura de eluição enquanto ao mesmo tempo dando um pico estreito e proeminente. Além disso, numa ampla faixa de incorporação de etileno, a temperatura máxima,  $T_{\text{máx}}$ , é próxima de 60°C a 65°C. Em copolímeros baseados em propileno convencionais, para níveis semelhantes de incorporação de etileno, este pico move-se para temperaturas de eluição mais elevadas com menor incorporação de etileno.

10 Para catalisadores metallocênicos convencionais a relação aproximada da fração molar de propileno,  $X_p$ , para a temperatura de eluição TREF para o valor máximo  $T_{\text{máx}}$ , é dada pela seguinte equação:

$$\text{Log}_e(X_p) = -289/(273 + T_{\text{máx}}) + 0,74$$

15 Para os elastômeros baseados em propileno neste aspecto particularmente preferido, o log natural da fração molar de propileno,  $\text{Ln}P$ , é maior que aquele dos metallocenos convencionais, tal como mostrado nesta equação:

$$\text{Ln}P > -289/(273 + T_{\text{máx}}) + 0,75$$

20 Para elastômeros baseados em propileno que exibem um calor de fusão menor que 20 J/g, preferivelmente se indica a distribuição de cristalinidade ampla ou pela determinação da fração muito cristalina (HCF) usando DSC ou pela determinação do deslocamento de composição relativa (RCD) usando GPC-FTIR. Estas análises são executadas como se segue:

Define-se fração muito cristalina, HCF, como a área parcial na curva de fusão de DSC acima de 128°C. Obtém-se a área parcial obtendo-se primeiro o calor de fusão, depois baixando uma perpendicular a 128°C e obtendo-se a área parcial acima de 128°C (com relação à mesma linha-base usada para o calor de fusão). Os copolímeros de propileno/etileno do aspecto muitíssimo preferido da presente invenção têm um calor de fusão menor que 20 J/g e têm uma fração HCF maior que cerca de 0,1 J/g e um conteúdo de etileno maior que cerca de 10% em peso, mais preferivelmente a HCF será maior que 0,2 J/g, e

muitíssimo preferivelmente a HCF será maior que cerca de 0,5 J/g e um conteúdo de etileno maior que cerca de 10% em peso.

A Figura 4 mostra uma comparação de distribuições de cristalinidade amplas e estreitas por DSC para P-E-1 e para um copolímero de propileno/etileno catalisado por metaloceno tendo cerca de 13,7 por cento em peso de unidades derivadas de etileno. A figura mostra também a área parcial de fração muito cristalina (HCF) relativa à área representando o calor de fusão.

Como uma alternativa ou complemento ao método DSC acima descrito, a amplitude relativa da distribuição de cristalinidade para copolímero de cristalinidade menor pode ser estabelecida usando metodologias GPC-FTIR (R. P. Markovich, L. G. Hazlitt, L. Smith, ACS Symposium Series: Chromatography of Polymers, v. 521, pp. 270-276, 1991; R. P. Markovich, L. G. Hazlitt, L. Smith, Polymeric Materials Science and Engineering, 65, 98-100, 1991; P. J. DesLauriers, D. C. Rohlfig, E. T. Hsieh, "Quantifying Short Chain Branching in Ethylene 1-olefin Copolymers using Size Exclusion Chromatography and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (SEC-FTIR)", Polymer, 43 (2002), 159-170). Estes métodos destinados, originalmente, aos copolímeros baseados em etileno, podem ser rapidamente adaptados para sistemas baseados em propileno para prover composição polimérica como uma função do peso molecular de polímero. Os copolímeros de propileno/etileno que exibem distribuições amplas de composição (com respeito à incorporação de etileno), quando medidas tal como descrito no método GPC-FTIR seguinte, também mostraram exibir distribuições amplas de cristalinidade indicadas por elevados valores de HCF no método DSC acima descrito. Por esta razão, para os propósitos da presente invenção, a distribuição de composição e distribuição de cristalinidade serão consideradas como congruentes, pelo fato de a amplitude relativa da distribuição de cristalinidade indicada pela magnitude do valor de HCF

para um copolímero de baixa cristalinidade global (isto é, calor de fusão menor que 20 J/g) corresponder a uma distribuição de composição mais ampla indicada pela magnitude de RCD (a ser descrita abaixo) medida por GPC-  
5 FTIR.

As várias especificações e parâmetros para a análise por GPC-FTIR são dados nas Tabelas D e E. Os espectros seqüenciais são obtidos do sistema GPC-FTIR enquanto que frações de copolímero dissolvido eluem da coluna de GPC  
10 (de modo a diminuir o peso molecular) através de um fluxo projetado apropriadamente através de célula (Part # 0820-2000, Polymer Laboratories Inc., Amherst, MA). Integra-se uma região de absorbância de 2750  $\text{cm}^{-1}$  a 3050  $\text{cm}^{-1}$  dentro de cada espectro de FTIR tal como mostrado na Figura 5 e  
15 registrado como uma função do número de espectro ou volume de eluição e se usa como uma aproximação muito boa da massa (ou concentração) em cada número de espectro ou volume de eluição no cromatograma de GPC. Refere-se à esta área integrada como a absorbância total do espectro  
20 e ainda é normalizada dividindo pela soma de todas as outras integrações de área totais para todos os outros espectros. Esta área total normalizada é, portanto, igual à fração ponderal do polímero total representada por um dado espectro (num volume de eluição específico).  
25 Portanto, a fração ponderal de polímero eluído é a curva de Gauss em cada uma das Figuras 7-8 que deriva das áreas totais normalizadas de cada espectro. Estima-se a composição de propileno/etileno em cada conjunto de espectro seqüencial (ou em cada volume de eluição  
30 sucessivo) usando a área parcial das absorbâncias no espectro ocorrendo em mais que 294  $\text{cm}^{-1}$  mostrado na Figura 5 usando uma curva de calibração (como por exemplo na Figura 6). Prepara-se a calibração integrando os espectros eluídos médios para vários copolímeros cuja  
35 composição foi anteriormente determinada por NMR usando os métodos aqui encontrados. Assim, a composição (fração ponderal de etileno) pode ser determinada para cada

espectro e plotada como uma função de número de espectro ou volume de eluição. Estas distribuições estão mostradas nas Figuras 7-8.

Finalmente, a amplitude de qualquer distribuição de composição de GPC-FTIR particular (e pela definição acima descrita, a distribuição de cristalinidade relativa) pode ser estimada comparando o conteúdo máximo e mínimo de etileno (das frações) usando somente os espectros com a absorvância total máxima (isto é, a concentração polimérica máxima) que quando somados dão 95% (em peso) do polímero eluído e ignorando os espectros com absorvância total mínima (ou as "asas" na curva de GPC mostrada na Figura 6). Isto é necessário para evitar problemas que surgem de sinal baixo a ruído. Os valores máximo e mínimo são escolhidos como o valor médio dos três valores de etileno calculados máximos e mínimos, respectivamente, entre os 95% (em peso) de espectros para os quais as composições são calculadas. A diferença entre a composição de etileno máxima e mínima dividido pela composição de etileno de todo o polímero, calculada por média é definido como desvio relativo de composição ou RCD e é expresso como uma porcentagem. Se as espécies de eluição tendo o conteúdo máximo de etileno ocorrerem num peso molecular maior (isto é, em volumes de eluição mais próximos do começo) que as espécies tendo o conteúdo mínimo de etileno, então o valor RCD será positivo, caso contrário será negativo. Os elastômeros baseados em propileno de um aspecto particularmente preferido da invenção exibem uma distribuição de cristalinidade ampla definida por uma RCD maior que cerca de 15%, mais preferivelmente maior que 30%, e muitíssimo preferivelmente maior que 45%.

Calculam-se para cada polímero os pesos moleculares a partir do peso molecular médio ponderal informado,  $M_w$ , e do peso molecular médio numérico informado,  $M_n$ . Estes são obtidos de análises descritas em outros lugares neste documento. Cada número de espectro seqüencial (ou volume

de eluição) pode ser convertido num peso molecular resolvendo as seguintes equações simultâneas.

Nestas equações,  $S$  é o número de espectro (que é análogo

$$M_w = \sum_{s=0}^N w_s \cdot M_s \quad M_n = \left[ \sum_{s=0}^N w_s / M_s \right]^{-1} \quad \text{Log } M_s = m \cdot S + b$$

ao volume de eluição) para cada um dos  $N+1$  espectros de  
 5 FTIR seqüenciais ( $0 \leq S \leq N$ ),  $M_s$  é o peso molecular no  
 número de espectro  $S$ ,  $w_s$  é a área total normalizada para  
 o espectro  $S$ , e  $m$  e  $b$  são os coeficientes necessários  
 para calcular o peso molecular em cada espectro  $S$ . Estas  
 equações são de fácil resolução usando ferramentas tal  
 10 como SOLVER (Microsoft Corp., Redmond, WA), por exemplo,  
 minimizando a função seguinte para  $a$  e  $b$ :

$$f(a,b) = \left[ 1 - \frac{Mw}{M_w} \right]^2 + \left[ 1 - \frac{Mn}{M_n} \right]^2 = \left[ 1 - \frac{Mw}{\sum_{s=0}^N w_s \cdot M_s} \right]^2 + \left[ 1 - Mn \cdot \sum_{s=0}^N w_s / M_s \right]^2$$

Tabela D: Sumário de parâmetros de FTIR (Thermo Electron Corp., Waltham, MA)

Informação de coleta de dados	Descrição de espectrômetro
Número de varreduras de amostra: 32	Espectrômetro: Magna System 560
Intervalo de amostragem: 9,32 s	Fonte: IR
Resolução: 4,000	Detector: MCT/A Dissociador do feixe: KBr
Níveis de carga zero: 0	Espaçamento de amostra: 2,0000
Número de pontos de varredura: 8480	Bits de digitalizador: 20
Número de pontos de FFT: 8192	Velocidade de espelho: 3,1647
Frequência de laser: 15798,3 $\text{cm}^{-1}$	Abertura: 95,00
Posição de pico de interferograma: 4096	Ganho de amostra: 1,0
Apodização: Happ-Genzel	Filtro de passo elevado: 200,0000
Nº de varreduras de fundo: 0	Filtro de passo baixo: 20000,0000
	História de processamento de dados

Descrição de dados	Tipo de coleta de dados: GC/IR
Número de pontos: 1738	Tempo de coleta de dados: 30,01
Eixo-X: Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Formato final: feixe único
Eixo-Y: feixe único	Resolução: 4,000
1° valor X: 649,9036	de 649,9036 a 3999,7031
Último valor X: 3999,7031	
Espaçamento de dados: 1,928497	Descrição de série
	Valor mínimo: 0,1553
	Valor máximo: 30,0080
	Tamanho de etapa: 0,1555
	N° de espectros: 193

Tabela E

Sumário de célula através de fluxo (Polymer Laboratories Inc., Amherst, MA) e parâmetros de GPC (Waters Corp., Milford, MA).

- 5 Interface de FTIR de Polymer Labs (Parte # 0820-2000) com conexões líquidas no topo.  
Janela de célula: fluoreto de cálcio (volume morto: 70  $\mu\text{L}$ , comprimento de trajetória: 1 mm).  
Instrumento de GPC: GPC de alta temperatura Waters 150C.
- 10 Colunas: 4 x 300 x 7,5 mm de Polymer Labs 10  $\mu$  B misto.  
Solvente: percloroetileno (Sigma-Aldrich grau HPLC).  
Taxa de fluxo: 1 mL/min.  
Concentração: 2,5 mg/mL  
Injeção: 250  $\mu\text{L}$ .
- 15 Temperaturas: 110°C.
- A Figura 5 mostra um exemplo de espectro infravermelho para um elastômero baseado em propileno, que é um copolímero de propileno/etileno. O espectro é de um sistema de GPC-FTIR e mostra as regiões de estiramento de
- 20 carbono-hidrogênio. As absorbâncias em frequências maiores que 2940  $\text{cm}^{-1}$  são calculadas como uma fração da absorbância total de 2750  $\text{cm}^{-1}$  a 3050  $\text{cm}^{-1}$  e usadas para calcular a fração ponderal de propileno.
- A Figura 6 mostra a calibração usada para calcular a
- 25 fração ponderal de propileno usando a área total e uma

área parcial das absorvâncias em frequências maiores que  $2940\text{ cm}^{-1}$  num espectro infravermelho tal como na Figura 5.

A Figura 7 mostra a distribuição de composição por GPC-FTIR para P/E-1. Os dados-chave representados são: a absorvância normalizada total em cada espectro (volume de eluição), a fração ponderal de etileno para cada espectro (volume de eluição), e a desvio relativo de composição ("RCD") para a distribuição de composição. Calculam-se as composições somente para 95% (em peso) dos espectros representando as concentrações máximas do polímero para evitar erros causados por sinal baixo a ruído.

A Figura 8 mostra a distribuição de composição por GPC-FTIR para um copolímero de propileno/etileno metalocênico tendo 13,7 por cento em peso de unidades derivadas de etileno. Os dados-chave representados são: a absorvância normalizada total em cada espectro (volume de eluição), a fração ponderal de etileno para cada espectro (volume de eluição), e a desvio relativo de composição ("RCD") para a distribuição de composição. Calculam-se as composições somente para 95% (em peso) dos espectros representando as concentrações máximas do polímero para evitar erros causados por sinal baixo a ruído.

A composição

A composição consiste essencialmente de um interpolímero homogêneo de etileno/alfa-olefina e de um elastômero baseado em propileno (ambos descritos mais completamente, acima). A composição pode ser preparada misturando fisicamente os componentes da composição. Alternativamente, a composição pode ser uma assim chamada composição de mistura em reator, através do qual prepara-se a composição num único reator com mais de uma etapa de polimerização ou em vários reatores operados em série (isto é, o produto de um reator passa para o segundo reator onde se obtém o segundo produto) ou em paralelo (isto é, cada reator produz um produto separado que se combinam a jusante dos reatores). Preferivelmente,

prepara-se a composição na planta de fabricação de polímero onde se fabrica o elastômero baseado em propileno, com os componentes sendo trazidos juntos antes da pelletização da composição.

5 A composição tem uma polidispersão ( $M_w/M_n$ ) de 1,7 a 10, preferivelmente de 1,8 a 8, mais preferivelmente de 1,8 a 7, ainda mais preferivelmente de 1,8 a 6, e muitíssimo preferivelmente de 2,0 a 5,0. A composição exibe um calor de fusão de 2 a 55 J/g, preferivelmente de 2 a 50 J/g,  
10 mais preferivelmente de 3 a 25 J/g, muitíssimo preferivelmente de 4 a 22 J/g.

Tipicamente, a composição exibe uma temperatura máxima de cristalização maior que a temperatura máxima de cristalização exibida pelo componente elastômero baseado  
15 em propileno sozinho. Preferivelmente a temperatura máxima de cristalização da composição é de pelo menos 9°C, mais preferivelmente de pelo menos 20°C, ainda mais preferivelmente de pelo menos 30°C, e muitíssimo preferivelmente de pelo menos 40°C. Em alguns aspectos  
20 particularmente preferidos da invenção, a temperatura máxima de cristalização da composição é de pelo menos 60°C. Acredita-se que tal temperatura máxima de cristalização minimizará a pegajosidade da composição quando ela é transferida através das instalações de  
25 fabricação de polímero, transportada, armazenada, e manuseada por equipamento nas instalações de fabricação de artigo final.

A composição exibe um módulo de flexão secante de 2% menor que 69 MPa, preferivelmente menor que 67 MPa, mais  
30 preferivelmente menor que 40 MPa, ainda mais preferivelmente menor que 30 MPa, e muitíssimo preferivelmente menor que 25 MPa. A composição é elástica tal como revelado pela definição anterior.

As taxas referidas de cristalização isotérmica em volume  
35 para a composição inventiva (contendo o interpolímero de etileno/alfa-olefina e o elastômero baseado em propileno) são mais rápidas (maiores que cerca de 10%, mais

preferivelmente maiores que 15%, ainda mais preferivelmente maiores que 20%) que as taxas de cristalização para o elastômero baseado em propileno sozinho. Acredita-se que a cinética de cristalização

5 melhorada pelo menos em parte contribui para a menor pegajosidade e/ou comportamento bloqueador da composição comparada ao elastômero baseado em propileno, especialmente durante curtos períodos de tempo, tal como transporte das pelotas recentemente formadas através das

10 instalações de fabricação. O comportamento de cristalização melhorado também pode ser benéfico quando se fabricam artigos que contam com comportamento de cristalização mais rápido, tais como produtos fabricados moldados por injeção.

15 Além disso, embora não querendo estar limitado por teoria, os inventores acreditam que composições incorporando elastômeros baseados em propileno exibindo uma ampla distribuição de cristalinidade, tal como acima definido, se beneficiarão mais da adição de um

20 interpolímero homogêneo de etileno/alfa-olefina que um elastômero baseado em propileno tendo uma distribuição de cristalinidade estreita, tal como um elastômero baseado em propileno fabricado usando um catalisador metalocênico. Imagina-se que um elastômero baseado em

25 propileno tendo uma distribuição de cristalização ampla, quando colocado numa composição com um interpolímero homogêneo de etileno/alfa-olefina, possuirá força motriz termodinâmica maior para separação de fase das espécies baseadas em propileno de cristalinidade menor do que as

30 espécies baseadas em propileno de cristalinidade maior. Isto é auxiliado ainda por um elastômero baseado em propileno, tal como P/E-1 dos exemplos, que tem uma fração cristalina maior (HCF) tendo um peso molecular menor comparado ao peso molecular médio do elastômero.

35 Isto é indicado por níveis maiores de propileno incorporado na região de peso molecular menor do GPC-FTIR. Como resultado, as espécies de cristalinidade menor

tenderão a se associar com o interpolímero homogêneo de etileno/alfa-olefina contido na composição. Acredita-se ainda que devido à termodinâmica, as espécies baseadas em propileno de cristalinidade maior tenderão a migrar para a superfície, com o interpolímero homogêneo de etileno/alfa-olefina (e as espécies baseadas em propileno de cristalinidade menor) situando-se abaixo da superfície do artigo. Isto deve resultar em artigos menos pegajosos e menos aderência dos artigos entre si quando se utiliza na composição inventiva um elastômero baseado em propileno de distribuição de cristalinidade ampla, devido à quantidade reduzida de espécies baseadas em propileno de baixa cristalinidade situadas na superfície do artigo (tais como pelotas, películas, fibras, etc.). Igualmente, para elastômeros baseados em propileno de distribuição de cristalinidade estreita, uma porcentagem em peso maior de interpolímero homogêneo de etileno/alfa-olefina pode ser necessária para reduzir suficientemente a pegajosidade de pelotas e outros artigos confeccionados com a composição. Quando usada em misturas com polipropileno (tais como polipropileno de homopolímero, copolímeros de polipropileno, ou polipropileno modificado para impacto), tal como numa mistura ternária, a névoa preferida medida usando ASTM D 1003 para uma placa moldada por injeção fina de 1 milímetro (40 milipolegadas) é menor que 90, preferivelmente menor que 85, mais preferivelmente menor que 70, ainda mais preferivelmente menor que 55. A placa moldada por injeção é formada usando moldador por injeção Demag NC de 100 ton (Van Dorn Demag Corporation, Strongsville, OH) equipada com um molde MUD estilo ASTM/ISO 8,4" x 9,5" T de combinação com porta para a superfície fabricado por Master Precision Mold, Inc. (Greenville, MI). O molde é equipado com resfriador a água capaz de resfriar o molde a 16°C (70°F). Usa-se um molde separado para confeccionar placas de 1 mm (40 milipolegadas) de espessura para medir propriedades ópticas. Este molde não é capaz de resfriar por um

resfriador externo.

A tabela abaixo especifica condições de moldagem típicas. Mostram-se as faixas de temperatura correspondendo à zona 1, zona 2, e zona 3 na extrusora e no bocal; descrevem-se faixas para tempo de injeção, tempo de retenção, tempo de resfriamento, e tipo de ciclo; mostram-se também valores típicos de coxim e de tamanho de projétil; e se especificam pressões presente durante injeção, a contrapressão, e as faixas e valores de pressão de retenção.

Condições de moldagem por injeção

PARÂMETRO	Ajuste
TEMPERATURAS	
Hélice	
Zona 1 (°F)	400-600
Zona 2 (°F)	400-600
Zona 3 (°F)	400-600
Bocal	70-100
TEMPOS	
injeção (s)	1-20
retenção (s)	25-110
resfriamento (s)	63-99
ciclo (s)	10-20
Tamanho de projétil (cm)	2-8
Coxim (cm)	2-10
PRESSÕES	
Pressão de injeção (psi)	500
Contrapressão (psi)	400-100
Pressão de retenção (psi)	500

Aplicações de uso final e artigos fabricados:

A composição pode ser benéficamente usada em numeroso processos de fabricação para confeccionar artigos com vantagens. Alguns exemplos destes artigos e processos são: (1) tanto películas expandidas temperadas com água e ar como películas vazadas; processos para película vazada e para película expandida temperada com ar estão descritos, por exemplo, em The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, terceira edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1981, vol. 16, pp. 416-417 e vol. 18, pp. 191-192. Requisitos e técnicas de co-extrusão apropriados são conhecidos daqueles de treino habitual na

técnica; (2) aplicações de moldagem por injeção, tais como descritas, por exemplo, em *Molding Handbook*, T. A. Osswald, T. Turng, P. Gramann, Hanser Gardner Publications, ISBN # 1569903182, 2001; (3) aplicações de termoformação, tais como descritas, por exemplo, em *Technology of Thermoforming*, J. L. Throne, Hanser Gardner Publications, ISBN # 1569901988, 1996; (4) aplicações de pano não tecido e fibra meltblown, tais como descritas em *The Nonwovens Handbook*, Association of Nonwovens Fabrics Industry, Cary NC. e *Principles of Nonwovens*, INDA, Cary NC.; e (5) panos não tecidos e fibras spunbond, tais como descritos em *Nonwovens Fabrics: Raw Materials, Manufacture, Applications*, ISBN # 3527304061, Wiley-VHC, 2003.

#### 15 Exemplos

Utilizam-se nos exemplos as seguintes resinas:

PP-1 é um polipropileno de homopolímero de taxa de fluxo de matéria fundida de 3,2 g/10 minutos obténível de The Dow Chemical Company sob a designação de grau H105-03NA tendo um módulo de flexão de 1600 MPa (por ISO178), 35% de névoa (por ASTM D1003), e brilho de 45° (por ASTM D245).

E/O-1 é um polietileno substancialmente linear de etileno/1-octeno obténível de Dow Chemical Company sob a designação de grau AFFINITY PL1280 tendo um conteúdo de etileno de 81 por cento em peso, um conteúdo de octeno de 19 por cento em peso, uma densidade de 0,900 g/cm<sup>3</sup>, um índice de fusão de 6 g/10 minutos, I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> de 8, uma distribuição de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de cerca de 2,3 e  
30  
exibe um calor de fusão de 95 J/g e um módulo de flexão secante de 2% de cerca de 78 MPa de acordo com ASTM D790.

E/H-1 é um polietileno substancialmente linear de etileno/1-hexeno tendo um conteúdo de etileno de cerca de 84 por cento em peso, um conteúdo de hexeno de 16 por cento em peso, uma densidade de 0,903 g/cm<sup>3</sup>, um índice de fusão de 4,8 g/10 minutos, I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> de 6, uma distribuição de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de cerca de 2,12 e  
35  
exibe um

calor de fusão de 105 J/g.

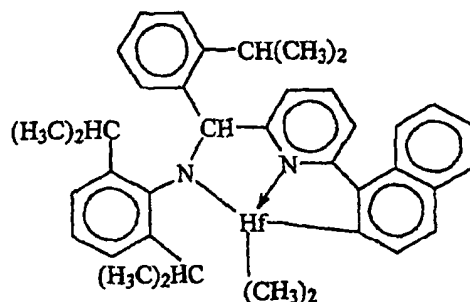
E/B-1 é um polietileno substancialmente linear de etileno/1-buteno tendo um conteúdo de etileno de cerca de 87 por cento em peso, um conteúdo de buteno de 13 por cento em peso, uma densidade de 0,901 g/cm<sup>3</sup>, um índice de fusão de 6,7 g/10 minutos, I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> de 7,9, uma distribuição de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de cerca de 2,08 e exibe um calor de fusão de 98 J/g e um módulo de flexão secante de 2% de cerca de 61 MPa de acordo com ASTM D790.

10 P/E-1 é um elastômero de propileno/etileno preparado usando Catalisador A e um método de polimerização semelhante ao procedimento de polimerização abaixo descrito. P/E-1 tem uma distribuição de peso molecular de 2,46, taxa de fluxo de matéria fundida de 11,9 g/10 minutos, uma taticidade de pelo menos 94% de tríades, um conteúdo de etileno de 15 por cento em peso, uma densidade de 0,857 g/cm<sup>3</sup>, um calor de fusão de 9,6 J/g, exibe um módulo de flexão secante de 2% de cerca de 10 MPa de acordo com ASTM D790, exibe uma deformação permanente menor que 12% determinada pelo procedimento descrito anteriormente, e tem uma distribuição de cristalinidade ampla indicada por um RCP de 45,5% e um HCF de 1,0 J/g de acordo com os procedimentos acima descritos.

25 Catalisador A

Síntese de Catalisador A

[N-[2,6-bis(1-metil-etil)fenil]-α-[2-(1-metil-etil)fenil]-6-(1-naftanlenil-κ-C<sup>2</sup>)-2-piridina-metanaminato(2-)-κN<sup>1</sup>, κN<sup>2</sup>]dimetil-háfio



30 (a) 2-formil-6-bromopiridina. Este composto é sintetizado

de acordo com procedimentos de literatura, Tetrahedron Lett., (2001)42, 4841.

(b) 6-bromo-2-(2,6-diisopropilfenil)iminopiridina. Carrega-se um balão de fundo redondo de 3 gargalos de 500 mL seco com uma solução de 2-formil-6-bromopiridina (72,1 g, 383 mmol) e 2,6-diisopropilanilina (72,5 g, 383 mmol) em 500 mL de tolueno anidro contendo peneiras moleculares de tamanho de poro de 0,3 nm (6 g) e 80 mg de p-TsOH. O reator está equipado com um condensador, um agitador mecânico aéreo um poço de par termoelétrico. A mistura é aquecida a 70°C em N<sub>2</sub> por 12 h. Após filtração e remoção de voláteis sob pressão reduzida, isola-se um óleo marrom. O rendimento foi de 109 g, 81,9 por cento.

GC/MS 346 (M<sup>+</sup>), 331, 289, 189, 173, 159, 147, 131, 116, 103, 91, 78.

(c) 6-(1-naftil)-2-[(2,6-diisopropilfenil)imino]piridina. Dissolvem-se ácido naftil borônico (54,5 g, 316 mmol) e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (83,9 g, 792 mmol) em 200 mL de H<sub>2</sub>O/EtOH a 1:1 desgaseificado. Esta solução é adicionada a uma solução de 6-bromo-2-(2,6-diisopropilfenil)iminopiridina (109 g, 316 mmol) em tolueno (500 mL). Dentro de uma caixa seca dissolve-se 1 g (0,86 mmol) de tetraquis(trifenil fosfina) paládio (0) em 50 mL de tolueno desgaseificado. Remove-se a solução da caixa seca e carrega-se no reator purgado com N<sub>2</sub>. A solução bifásica é agitada vigorosamente e aquecida a 70°C por 4-12 horas. Após resfriamento até a temperatura ambiente, separa-se a fase orgânica, lava-se a camada aquosa com tolueno (3 x 75 mL), os extratos orgânicos combinados são lavados com H<sub>2</sub>O (3 x 200 mL) e secos em MgSO<sub>4</sub>. Após remoção dos voláteis sob pressão reduzida, o óleo amarelo-claro resultante é purificado via recristalização de metanol para dar um sólido amarelo. Rendimento de 109 g, 87,2%; ponto de fusão 142-144°C.

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ 1,3(d, 12H), 3,14(m, 2H), 7,26 (m, 3H), 7,5-7,6 (m, 5H), 7,75-7,8 (m, 3H), 8,02 (m, 1H), 8,48 (m, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  23,96, 28,5, 119,23, 123,50, 124,93, 125,88, 125,94, 126,49, 127,04, 127,24, 128,18, 128,94, 129,7, 131,58, 134,5, 137,56, 137,63, 138, 34, 148,93, 154,83, 159,66, 163,86.

5 GC/MS 396 ( $\text{M}^+$ ), 380, 351, 337, 220, 207, 189, 147.

(d) 2-isopropil-fenil lítio. Dentro de uma caixa de luvas com atmosfera inerte, adiciona-se n-butil lítio (52,5 mmol, 21 mL de 2,5 M em hexanos) através de um funil de adição por um período de 35-45 min a uma solução de 2-  
10 isopropil bromo-benzeno (9,8 g, 49,2 mmol) em éter (50 mL). Após completar a adição, agita-se a mistura em temperatura ambiente por 4 h. Depois, remove-se a vácuo o solvente éter de um dia para outro. No dia seguinte adiciona-se hexano ao sólido branco restante e a mistura  
15 é filtrada, lavada com hexano adicional, e seca a vácuo. Coleta-se 2-isopropil-fenil lítio (4,98 g, 39,52 mmol) como um pó branco brilhante. Posteriormente obtém-se uma segunda coleta de produto (0,22 g) de uma segunda filtração do filtrante hexano original.

20  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{d}_8$ -THF)  $\delta$  1,17 (d,  $J=6,8$  Hz, 6H), 2,91 (septo,  $J=6,8$  Hz, 1H), 6,62-6,69 (multipletos, 2H), 6,77 (d,  $J=7,3$  Hz, 1H), 7,69 (multiplete, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{d}_8$ -THF)  $\delta$  25,99, 41,41, 120,19, 122,73, 122,94, 142,86, 160,73, 189,97.

25 (e) N-[2,6-bis(1-metil-etil)fenil]- $\alpha$ -[2-(1-metil-etil)fenil-6-(1-naftanlenil)] 2-piridina-metanamina.

A imina, 6-(1-naftil)-2-[(2,6-diisopropilfenil)imino]piridina da etapa (c) (2,20 g, 5,6 mmol) é agitada magneticamente como uma pasta semifluida  
30 em 60-70 mL de éter seco numa atmosfera de nitrogênio. Adiciona-se lentamente uma solução de 2-isopropil-fenil lítio (1,21 g, 9,67 mmol em 25 mL de éter seco) em éter usando uma seringa por um período de 4-5 min. Após completar a adição, remove-se uma pequena amostra,  
35 tempera-se com  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1N e analisa-se a camada orgânica por cromatografia de líquido em alta pressão (HPLC) para checar consumo completo de material de partida. O

restante da reação é temperado pela adição lenta e cuidados de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1N (10 mL). A mistura é diluída com mais éter e a camada orgânica lavada duas vezes com salmoura, seca ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), filtrada, e extraída de solvente sob pressão reduzida. O produto bruto obtido como um óleo vermelho espesso (2,92 g; rendimento teórico= 2,587 g) é usando sem purificação adicional.

$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0,96 (d,  $J= 6,6$  Hz, 3H), 1,006 (d,  $J= 6,8$  Hz, 3H), 1,064 (d,  $J= 6,8$  Hz, 6H), 3,21-3,34 (multipletos, 3H), 4,87 (br s, NH), 5,72 (s, 1H), 6,98 (d,  $J= 7,6$  Hz, 1H), 7,00-7,20 (multipletos, 7H), 7,23-7,29 (multipletos, 4H), 7,51 (d,  $J= 7,1$  Hz, 1H), 7,60-7,65 (multipletos, 2H), 7,75 (multiplete, 1H), 8,18 (multiplete, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  23,80, 24,21, 24,24, 24,36, 28,81, 67,08, 120,20, 122,92, 123,96, 124,42, 125,35, 125,81, 126,01, 126,28, 126,52, 126,65, 127,80, 128,52, 128,62, 129,25, 131,82, 134,52, 136,81, 138,82, 140,94, 143,37, 146,66, 159,0,5, 162,97.

(f) [N-[2,6-bis(1-metil-etil)fenil]- $\alpha$ -[2-(1-metil-etil)fenil]-6-(1-naftanlenil- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-piridina-metanaminato(2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>,  $\kappa$ N<sup>2</sup>]dimetil-háfnio

Carrega-se uma jarra de vidro com 8,89 mmol do ligante da etapa (e) dissolvido em 30 mL de tolueno. A esta solução adiciona-se por seringa 8,98 mmol de n-BuLi (solução 2,5 M em hexanos). Esta solução é agitada por 1 hora, depois se adicionam 8,89 mmol de  $\text{HfCl}_4$  sólido. Tampa-se a jarra com um condensador de refluxo refrigerado a ar e aquece-se a mistura em refluxo por 1 hora. Após resfriamento, adicionam-se 31,1 mmol de  $\text{MeMgBr}$  (3,5 equivalentes, solução 3 M em dietil éter) por seringa e agita-se a mistura resultante de um dia para outro em temperatura ambiente. Removem-se os solventes (tolueno, hexanos e dietil éter) da mistura reagente usando um sistema de vácuo fixado na caixa seca. Adiciona-se tolueno (30 mL) ao resíduo e filtra-se a mistura, e lava-se o resíduo (sais de magnésio) com tolueno adicional (30 mL). Remove-

se a vácuo o solvente da solução de tolueno combinada, adiciona-se hexano, e depois se remove a vácuo. Adiciona-se novamente hexano e filtra-se a pasta semifluida resultante e lava-se o produto com pentano para dar o  
5 produto desejado como um pó amarelo.

$^1\text{H}$  NMR( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  8,58 (d,  $J= 7,8$  Hz, 1H), 8,25 (d,  $J= 8,4$  Hz, 1H), 7,72 (d,  $J= 6,9$  Hz, 1H), 7,50 (d,  $J= 8,1$  Hz, 1H), 7,36-7,27 (multipletos, 3H), 7,19-6,99 (multipletos, 7H), 6,82 (t,  $J= 8,1$  Hz, 1H), 6,57 (s, 1H), 6,55 (d,  $J=$   
10 7,8 Hz, 1H), 3,83 (hepteto,  $J= 6,9$  Hz, 1H), 3,37 (hepteto,  $J= 6,9$  Hz, 1H), 2,89 (hepteto,  $J= 6,9$  Hz, 1H), 1,38 (d,  $J= 6,6$  Hz, 3H), 1,37 (d,  $J= 6,9$  Hz, 3H), 1,17 (d,  $J= 6,9$  Hz, 3H), 1,15 (d,  $J= 7,2$  Hz, 3H), 0,96 (s, 3H), 0,70 (s, 3H), 0,69 (d,  $J= 5,4$  Hz, 3H), 0,39 (d,  $J=$   
15 6,9 Hz, 3H).

Procedimento de copolimerização de propileno/etileno em solução de laço contínuo geral

Preparam-se os copolímeros de propileno/etileno se acordo com o seguinte procedimento.

20 Catalisador A

O processo de polimerização é exotérmico. Há ~900 BTU liberados por libra de propileno polimerizado e ~1500 BTU liberados por libra de etileno polimerizado. A principal consideração de design de processo é como remover o calor  
25 de reação. Os copolímeros de propileno/etileno são produzidos num reator circular de polimerização em solução a baixa pressão, feito de um tubo circular de 3" mais dois trocadores de calor, com um volume total de 50,3 galões. Solvente e monômero (propileno) são  
30 injetados no reator como um líquido. O comonômero gasoso (etileno) é completamente dissolvido no solvente líquido. A carga é resfriada a  $10^\circ\text{C}$  antes da injeção no reator. O reator opera em concentrações poliméricas iguais a 20% em peso. A elevação de temperatura adiabática da solução  
35 explica um pouco da remoção de calor da reação de polimerização. Os trocadores de calor dentro do reator são utilizados para remover o calor de reação restante,

permitindo controlar a temperatura do reator em 105°C.

O solvente usado é uma fração isoparafínica de alta pureza adquirida de Exxon chamada ISOPAR E. O propileno novo passa através de um leito de SELEXSORB COS para

5 purificação antes de se misturar com a corrente de reciclagem (contendo solvente, propileno, etileno, e hidrogênio). A corrente de reciclagem passa através de um leito de 75% de peneira molecular 13X e 25% de SELEXSORB CD para purificação adicional antes de usar uma bomba de

10 alimentação de alta pressão (700 psig) para bombear os conteúdos para o reator. O etileno novo passa através de um leito de SELEXSORB COS para purificação antes de comprimir a corrente para 750 psig. O hidrogênio (um telógeno usado para reduzir peso molecular) é misturado

15 com o etileno comprimido antes dos dois serem misturados/dissolvidos na carga líquida. A corrente total é resfriada até uma temperatura de alimentação apropriada (10°C). O reator opera a 525 psig e uma temperatura de controle igual a 105°C. A conversão de propileno no

20 reator é mantida controlando a taxa de injeção de catalisador. A temperatura de reação é mantida controlando a temperatura através do lado de camisa do trocador de calor em 85°C. O tempo de permanência no reator é curto, 10 minutos. A conversão de propileno por

25 passo de reator é de 60% em peso. Na saída do reator, injetam-se água e aditivos na solução polimérica. A água hidrolisa o catalisador, terminando a reação de polimerização. Os aditivos consistem de antioxidantes, 500 ppm de IRGANOX™ 1010 e 1000 ppm de IRGAFOS™ 168, que

30 permanecem com o polímero e agem como estabilizadores para impedir degradação polimérica durante a armazenagem antes de fabricação subsequente nas instalações do usuário final. A solução pós-reator é superaquecida da temperatura de reator para 230°C em preparação para uma

35 desvolatilização de dois estágios. O solvente e monômeros não reagidos são removidos durante o processo de desvolatilização. O polímero fundido é bombeado para uma

matriz para corte subaquático em pelotas.

Os vapores de monômero e solvente saindo do topo dos desvolatilizadores são enviados para um coalescedor. O coalescedor remove polímero arrastado no vapor durante a desvolatilização. A corrente de vapor limpo deixando o coalescedor é parcialmente condensada através de uma série de trocadores de calor. A mistura bifásica entra num tambor de separação. O solvente e monômeros condensados são purificados (esta é a corrente de reciclagem acima descrita) e reutilizados no processo de reação. Os vapores que deixam o tambor de separação, contendo principalmente propileno e etileno são enviados para uma chama de bloco e queimados. Os copolímeros de propileno/etileno preparados de acordo com o processo descrito acima podem ser utilizados para os copolímeros de propileno/alfa-olefina da invenção.

Tabela I. Resinas

Exemplo	PP-1	E/O-1	E/H-1	E/B-1	P/E-1
Etileno (% em peso)	0	81	84	87	18,6
Propileno (% em peso)	100	0	0	0	81,4
Buteno (% em peso)	0	0	0	13	0
Hexeno (% em peso)	0	0	16	0	0
Octeno (% em peso)	0	19	0	0	0
Etileno (% molar)	0	94,3	94	93,1	25,5
Propileno (% molar)	100	0	0	0	74,5
Buteno (% molar)	0	0	0	6,9	0
Hexeno (% molar)	0	0	6	0	0
Octeno (% molar)	0	5,7	0	0	0
Densidade	0,9	0,9	0,903	0,901	0,857

(g/cm <sup>3</sup> )					
M <sub>w</sub> (kg/mol)	-	69,3	73,8	57,5	156,7
M <sub>n</sub> (kg/mol)	-	31,5	34,8	27,7	63,6
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	-	2,2	2,12	2,08	2,46
MFR ou MI	3,2 <sup>a</sup>	6 <sup>b</sup>	4,8 <sup>b</sup>	6,7 <sup>b</sup>	11,9 <sup>a</sup>
Benzoato de sódio (ppm)	600	0	0	0	0
T <sub>c</sub> (°C)	-	80	79	73	0 <sup>c</sup>
T <sub>m</sub> (°C)	160	95	97	91	n/a
Módulo de flexão (MPa)	1600 <sup>d</sup>	96 <sup>e</sup>	-	61 <sup>e</sup>	9 <sup>e</sup>
Deformação permanente (%)	88	-	-	-	12
Névoa - 20 mil (%) (ASTM D 1003)	57 ± 2	-	-	-	-

<sup>a</sup>ASTM D 1238, 2,16 kg, 230°C (MFR).

<sup>b</sup>ASTM D 1238, 2,16 kg, 190°C (MI).

<sup>c</sup>Definido para ser 0°C devido à ausência de pico de cristalização.

5 <sup>d</sup>ISO 178.

<sup>e</sup>ASTM D 790, secante de 2%.

"n/a" significa não aplicável.

"-" significa não medido.

Tabela II. Exemplos

Exemplo	Ex. 1	Ex. 3	Ex. 4	CE 1
Componente A	P/E-1	P/E-1	P/E-1	P/E-1
Componente B	E/O-1	E/B-1	E/H-1	-
Componente A (% em peso)	95	95	95	100
Componente B (% em peso)	5	5	5	0
AO1 (% em peso)	0,033	0,033	0,033	0
AO2 (% em peso)	0,066	0,066	0,066	0
M <sub>w</sub> (kg/mol)	159,1	-	-	156,7
M <sub>n</sub> (kg/mol)	65,9	-	-	63,6
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2,41	-	-	2,46
T <sub>c</sub> (°C)	62,1			0 <sup>c</sup>
ΔH (J/g)	12	13	14	9,6
Deformação permanente (%)	24 ± 1	-	-	12
Névoa - 20 mil (%) (ASTM)	59 ± 3	-	-	5

D 1003)				
Brilho de 20° - 20 mil (%) (ASTM D 245)	37 ± 7	-	-	-

°Definido para ser 0°C devido à ausência de pico de cristalização.

O prefixo "Ex." representa um exemplo inventivo.

O prefixo "CE" representa um exemplo comparativo.

5 AO1 é tetraquis[3-(3,5-diterciobutil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol adicional (IRGANOX 1010) adicionado quando da fabricação do exemplo.

AO2 é tris(2,4-di-terciobutil-fenil)fosfito adicional  
10 (IRGAFOS 168) adicionado quando da fabricação do exemplo.

"-" significa não medido.

Tabela III. Misturas ternárias

Exemplo #	Ex. 2	CE 2	CE 3
PP-1 (% em peso)	89,4	89,9	89,9
Elastômero	Ex. 1	CE 1	CE 1
Elastômero (% em peso)	10,5	10,0	10,0
Temperatura de transição D-B Izod (°C)	7 ± 3	9 ± 3	9 ± 3
Izod entalhado em temperatura ambiente (23°C) (ft.lb/in)	10,0 ± 0,1	9,5 ± 0,3	9,5 ± 0,2
Izod entalhado a 10°C (ft.lb/in)	6,3 ± 0,2	5,2 ± 0,4	5,1 ± 0,3
Izod entalhado a 5°C (ft.lb/in)	3 ± 1	1,4 ± 0,3	1,2
Módulo de flexão, secante 1% (kspi)	174 ± 4	180 ± 5	174 ± 5
MFR (g/10 min)	4,1 <sup>a</sup>	3,9 <sup>a</sup>	4,0 <sup>a</sup>
Névoa - 40 mil (%) (ASTM D 1003)	34 ± 2	37,3 ± 0,4	42,2 ± 0,4
Brilho 20°-40 mil (%) (ASTM D 245)	105 ± 1	101,6 ± 0,6	96,6 ± 0,7

<sup>a</sup>ASTM D 1238, 2,16 kg, 230°C (MFR).

O prefixo "Ex." representa um exemplo inventivo.

15 O prefixo "CE" representa um exemplo comparativo.

Mistura-se P/E-1 com E/O-1, E/H-1, e E/B-1. Um sumário das propriedades das misturas em comparação com P/E-1

sozinho está contido na Tabela II. Como se observa da Tabela II, as misturas inventivas provêm excelentes propriedades físicas (incluindo elasticidade) enquanto ao mesmo tempo exibem propriedades de cristalização melhoradas (indicado pela temperatura máxima de cristalização ( $T_c$ )).

A mistura inventiva do Ex. 1 foi misturada com PP-1. Mostram-se os resultados na Tabela III. Como se percebe da Tabela III, a formulação compreendendo a composição do Ex. 1 com PP-1 provê uma excelente formulação provendo excelentes propriedades físicas, mas não limitadas a, valores de névoa e brilho tão bons quanto os exemplos comparativos. Em particular, a composição inventiva tem uma combinação desejável de rigidez (medida por módulo de flexão), tenacidade (medida por Izod), e propriedades ópticas (medidas por testes incluindo névoa). Esta combinação de alta rigidez, alta tenacidade, e baixa névoa é particularmente desejável para aplicações incluindo mas não limitado às embalagens duráveis (isto é, recipientes reutilizáveis para itens alimentares e não alimentares) e embalagens rígidas (isto é, recipientes de um só uso vendidos com alimentos preparados ou preservados contidos nos mesmos). O balanço particular de rigidez/tenacidade/névoa encontra utilidade em tais aplicações onde se requer alta rigidez para manter rigidez estrutural em espessura mínima, onde se requer tenacidade para impedir rupturas em caso de impacto em temperaturas ambientes ou abaixo delas, e onde se requer baixa névoa para exhibir apropriadamente os conteúdos.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição elastomérica de poliolefina, caracterizada pelo fato de consistir essencialmente de: (a) um elastômero baseado em propileno tendo pelo menos setenta e cinco por cento em peso (75% em peso) de unidades derivadas de propileno e de dez a vinte e cinco por cento em peso (10-25% em peso) de unidades derivadas de uma alfa-olefina de C<sub>2</sub> ou de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, o elastômero baseado em propileno exibindo: (1) um calor de fusão por análise DSC de 1 J/g a 35 J/g; (2) um peso molecular médio ponderal (M<sub>w</sub>) de 54000 a 875000 g/mol; e (3) uma deformação permanente menor que 40%; e (b) um interpolímero homogêneo de etileno/alfa-olefina selecionado de um polietileno substancialmente linear e um polietileno linear ramificado homogeneamente tendo uma distribuição de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) menor que 3,5, uma densidade de 0,885 a 0,915 g/mL, e um calor de fusão de 65 a 125 J/g, sendo que a razão ponderal do elastômero baseado em propileno para o interpolímero homogêneo de etileno/alfa-olefina é de 97:3 a 80:20, e sendo que a composição exibe um calor de fusão de 2 a 55 J/g e um módulo de flexão secante de 2% menor que 69 MPa.

2. Composição elastomérica de poliolefina, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o elastômero baseado em propileno ter distribuição de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) menor que 3,5.

3. Composição elastomérica de poliolefina, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero homogêneo de alfa-olefina ter um índice de refração de 1,496 a 1,516.

4. Composição elastomérica de poliolefina, caracterizada pelo fato de consistir essencialmente de: (a) um elastômero baseado em propileno tendo pelo menos setenta e cinco por cento em peso (75% em peso) de unidades derivadas de propileno e de onze a dezessete por cento em peso (11-17% em peso) de unidades derivadas de etileno, o elastômero baseado em propileno exibindo: (1) um calor de

fusão por análise DSC de 2 J/g a 15 J/g; (2) uma  
 distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) menor que 3,5; (3)  
 uma taxa de fluxo de matéria fundida de 2 a 30 g/10  
 minutos; e (4) seqüências de propileno substancialmente  
 5 isotáticas; e (b) um interpolímero homogêneo de  
 etileno/alfa-olefina selecionado de um polietileno  
 substancialmente linear e um polietileno linear  
 ramificado homogeneamente compreendendo de 91 a 97 por  
 cento molar de unidades derivadas de etileno e de 3 a 9  
 10 por cento molar de unidades derivadas de uma alfa-olefina  
 tendo de 4 a 12 átomos de carbono e tendo uma densidade  
 de 0,890 a 0,910 g/mL, uma distribuição de peso molecular  
 ( $M_w/M_n$ ) menor que 3,5, um índice de refração de 1,503 a  
 1,509, e um calor de fusão de 75 a 115 J/g, sendo que a  
 15 razão ponderal do elastômero baseado em propileno para o  
 interpolímero homogêneo de etileno/alfa-olefina é de 97:3  
 a 80:20, e sendo que a composição tem uma distribuição de  
 peso molecular ( $M_w/M_n$ ) entre 1,7 e 10 e exhibe um calor de  
 fusão de 2 a 55 J/g, uma temperatura máxima de  
 20 cristalização de pelo menos 20°C, e um módulo de flexão  
 secante de 2% menor que 67 MPa.

5. Composição elastomérica de poliolefina, de acordo com  
 a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de o  
 elastômero baseado em propileno ter uma distribuição de  
 25 cristalinidade ampla.

6. Composição elastomérica de poliolefina, de acordo com  
 a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de o  
 elastômero baseado em propileno ter uma RCD de pelo menos  
 15%.

30 7. Composição elastomérica de poliolefina, de acordo com  
 a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de o  
 elastômero baseado em propileno ter um intervalo de  
 quartil superior de temperatura de pelo menos 4,0°C.

8. Composição elastomérica de poliolefina, de acordo com  
 35 qualquer uma das reivindicações 1-7, caracterizada pelo  
 fato de ser uma mistura no reator do elastômero baseado  
 em propileno (a) e do interpolímero homogêneo de

etileno/alfa-olefina (b).

9. Mistura, caracterizada pelo fato de compreender a composição elastomérica conforme definida por qualquer uma das reivindicações 1-7 e um polímero baseado em etileno ou baseado em propileno.

10. Mistura, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de compreender a composição elastomérica conforme definida por qualquer uma das reivindicações 1-7 e um polipropileno, o polipropileno selecionado do grupo consistindo de: polipropileno de homopolímero, polipropileno de copolímero, e um polipropileno modificado para impacto.

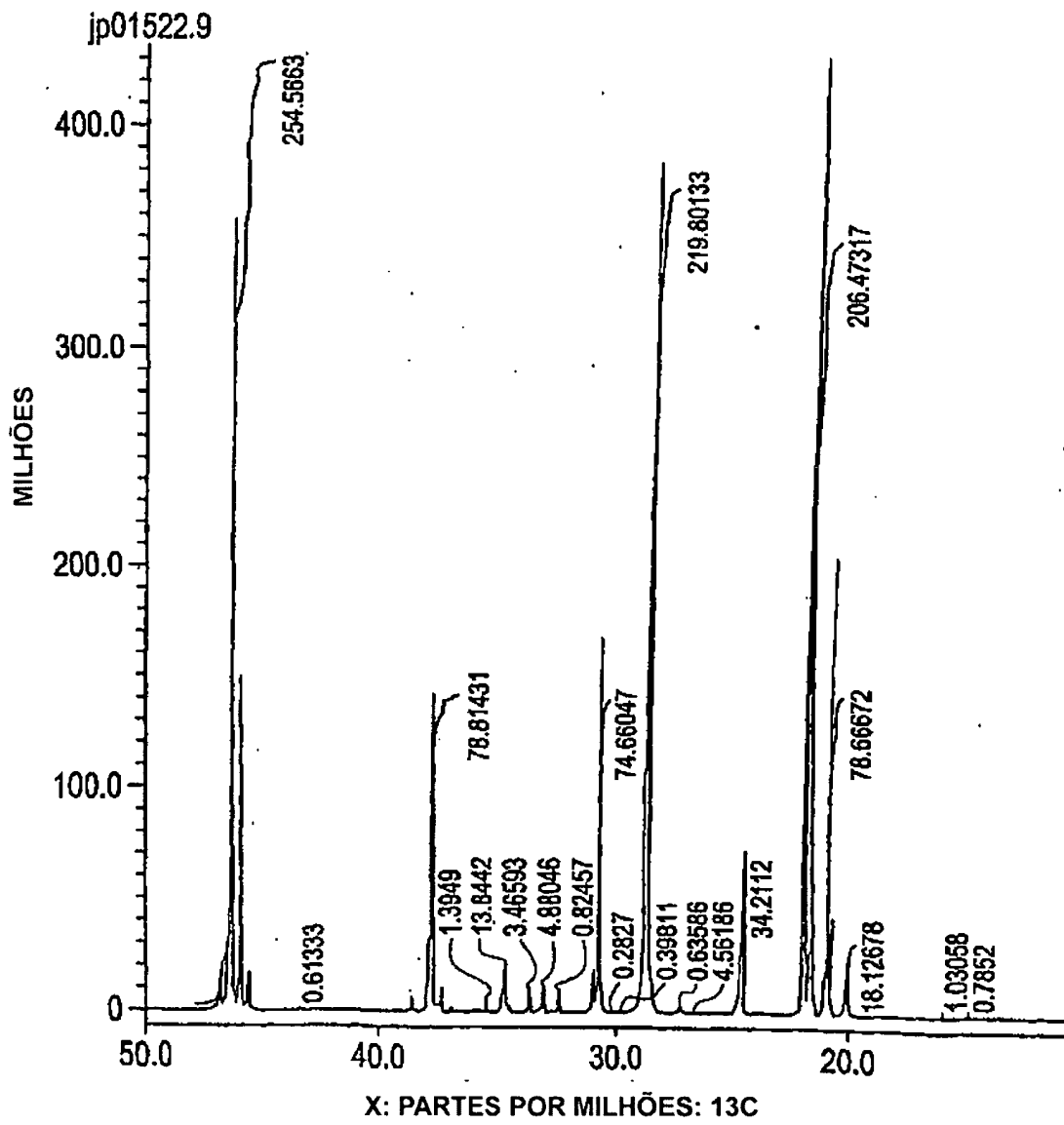


FIG.1

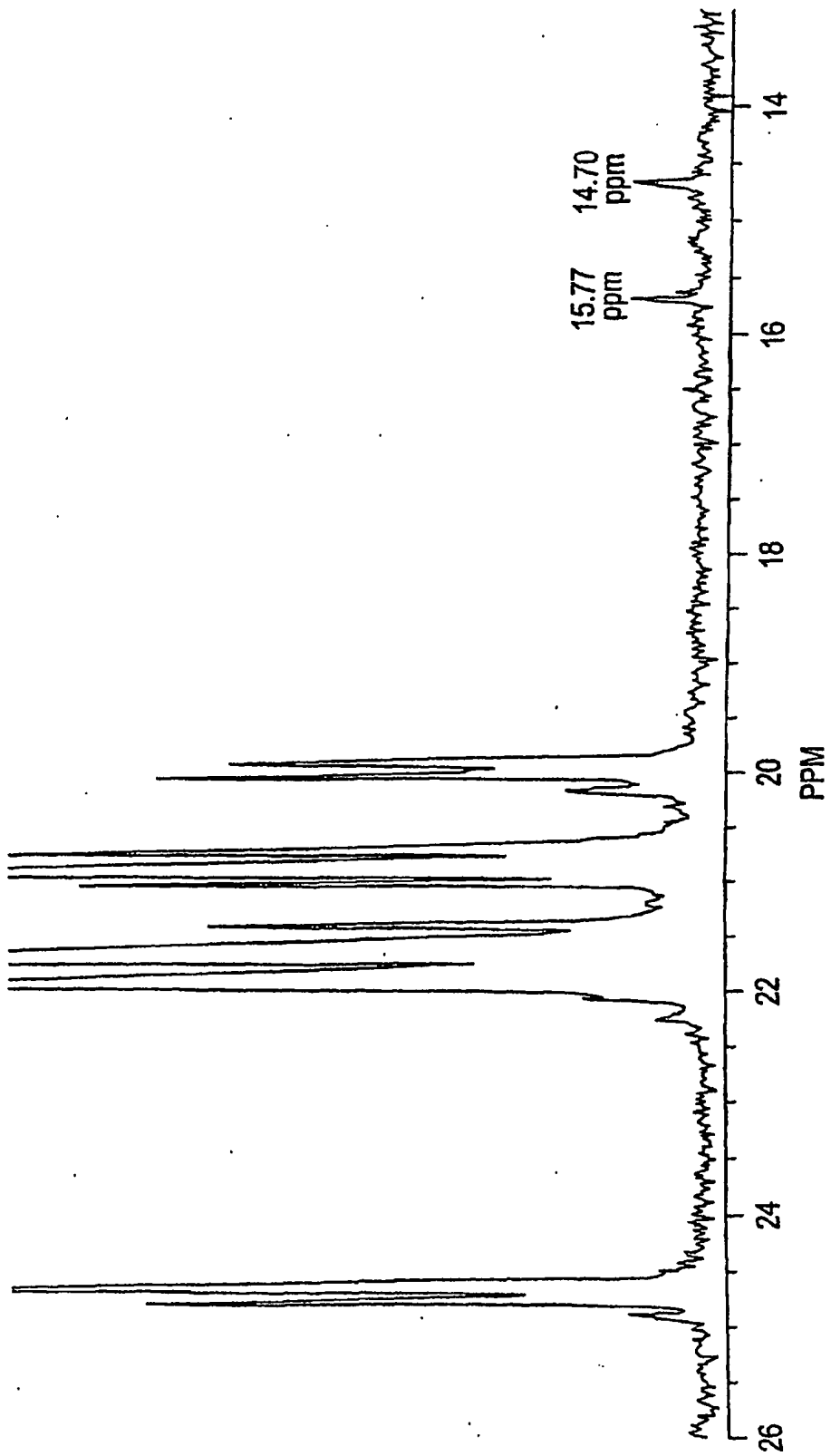


FIG.2

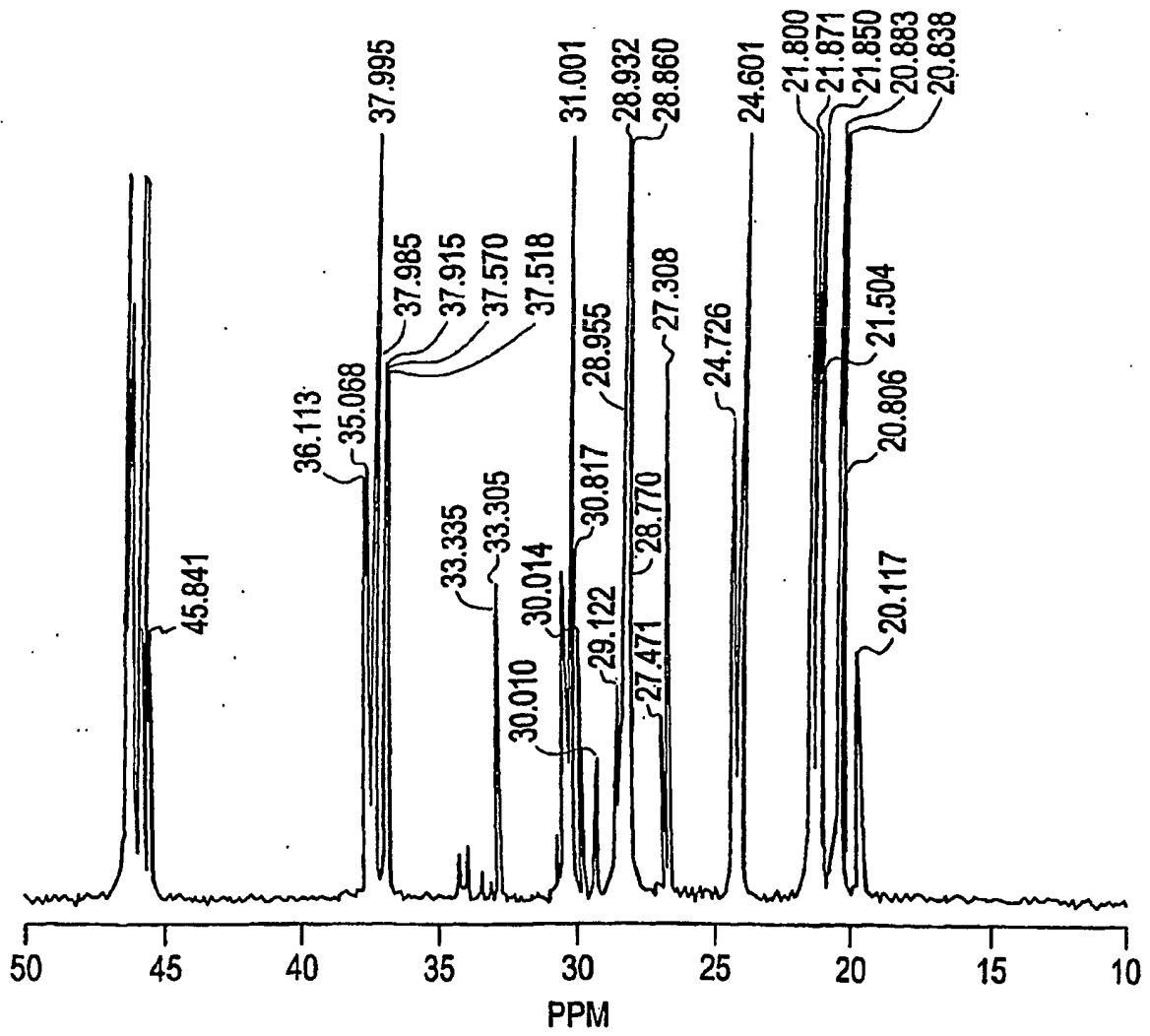


FIG.3

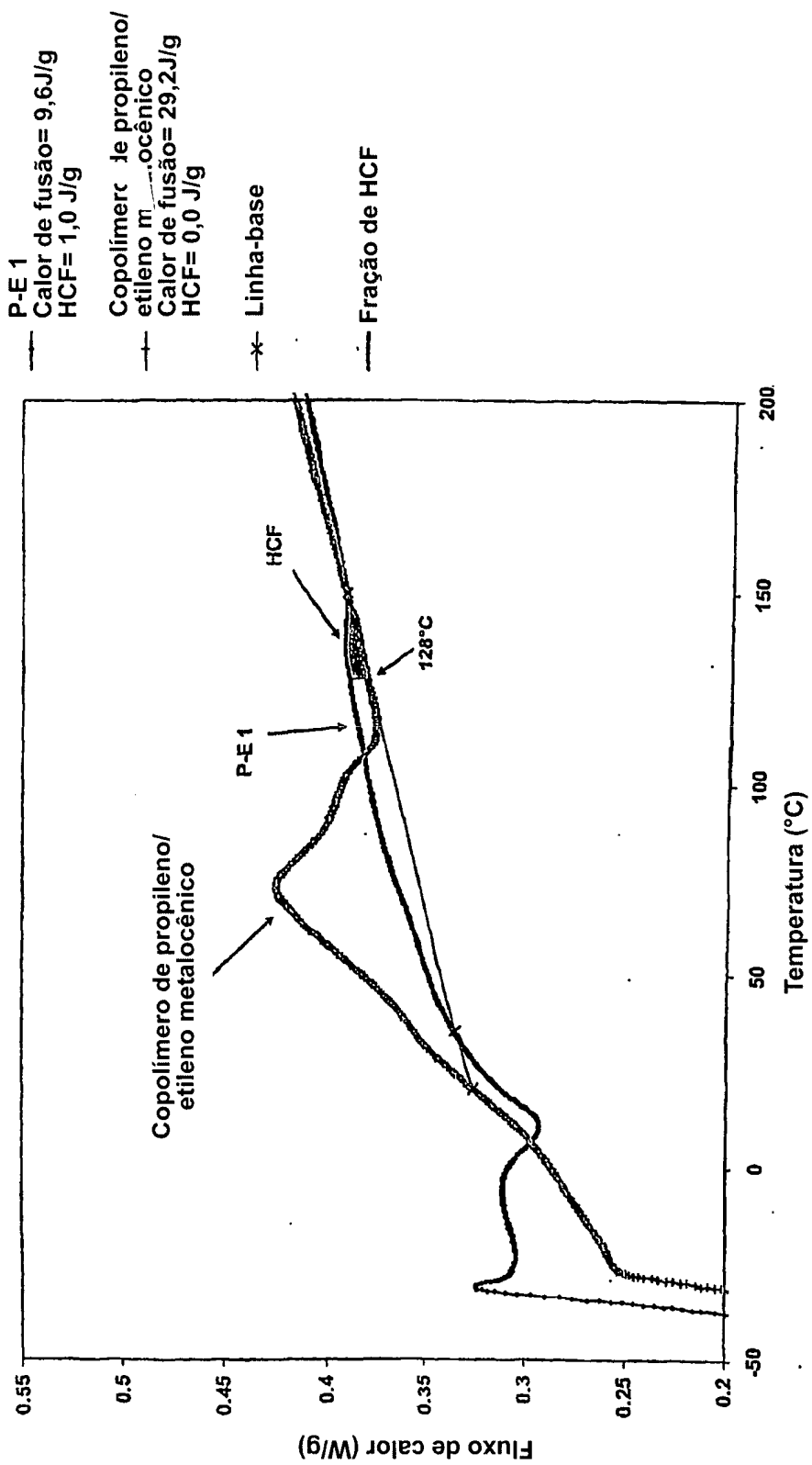


FIG.4

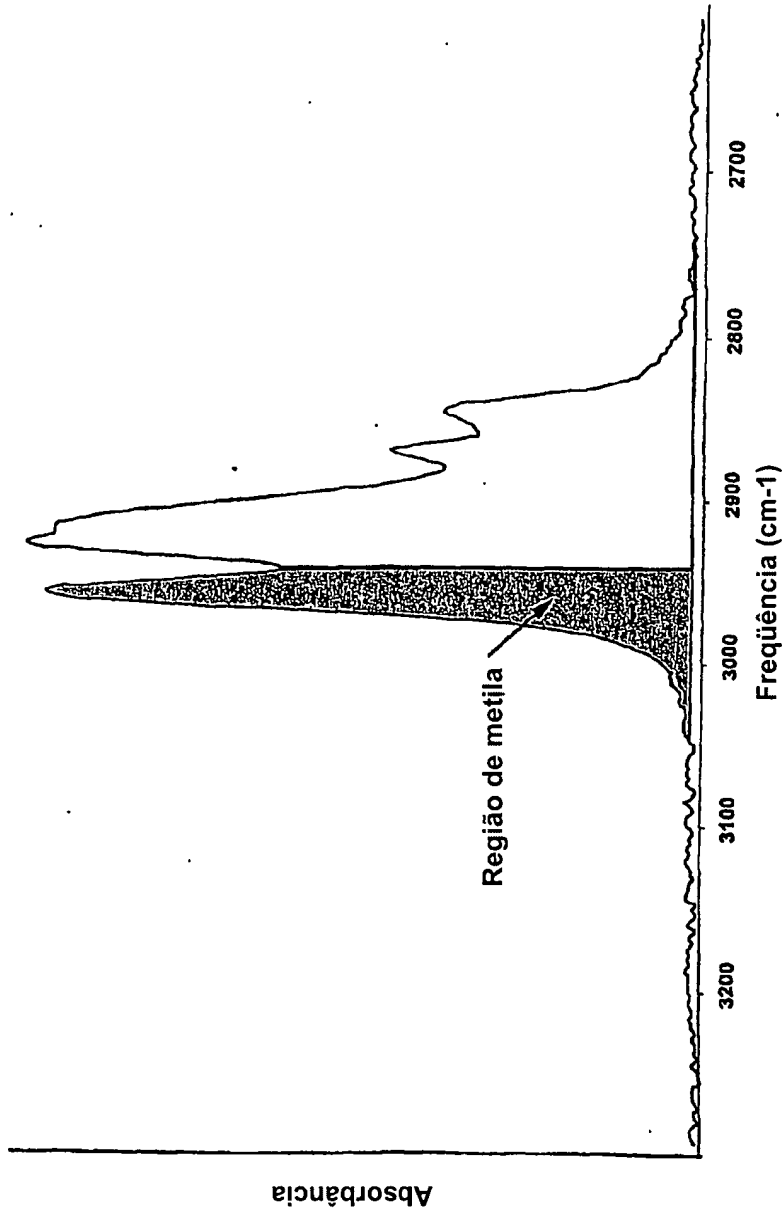


FIG.5

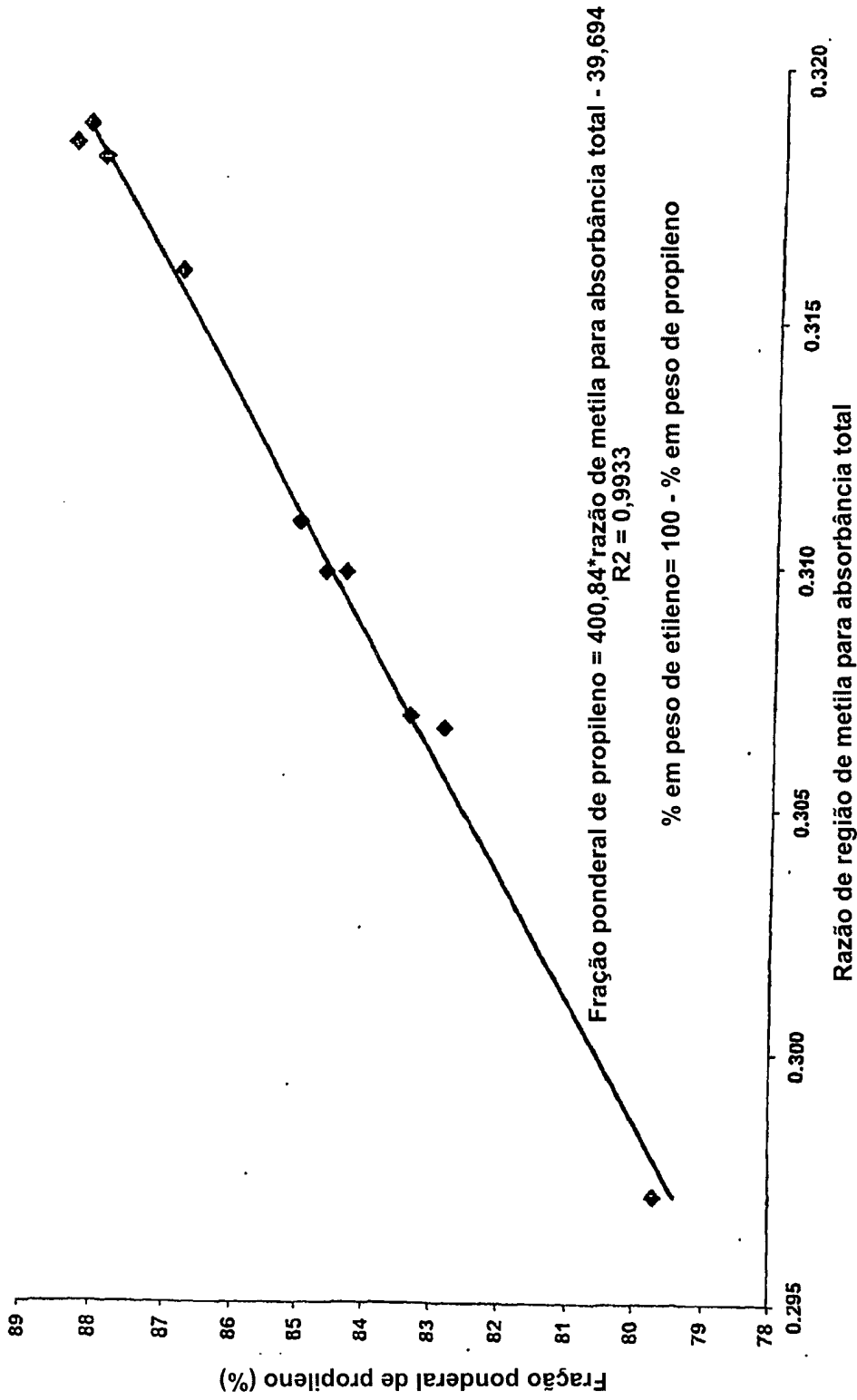


FIG.6

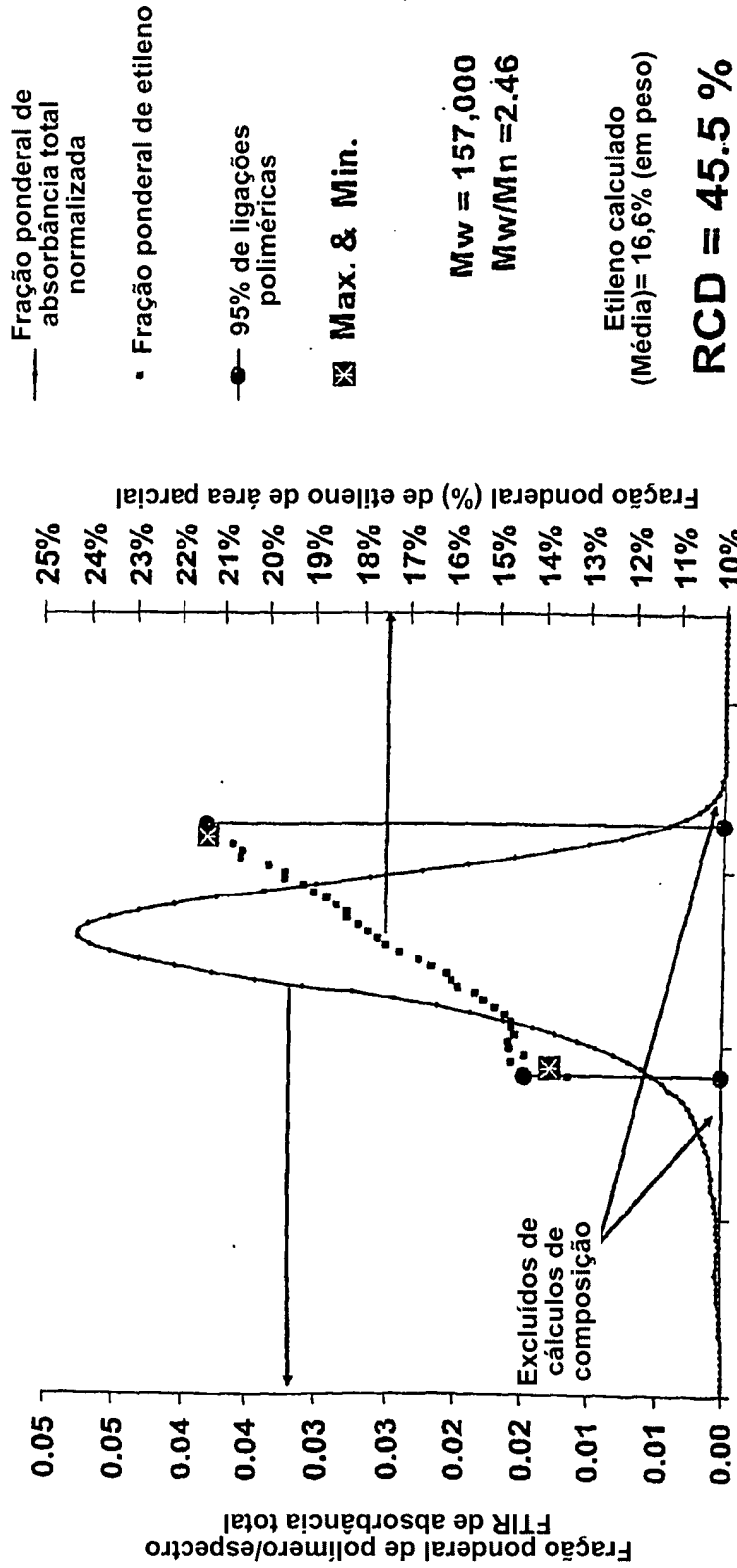


FIG.7

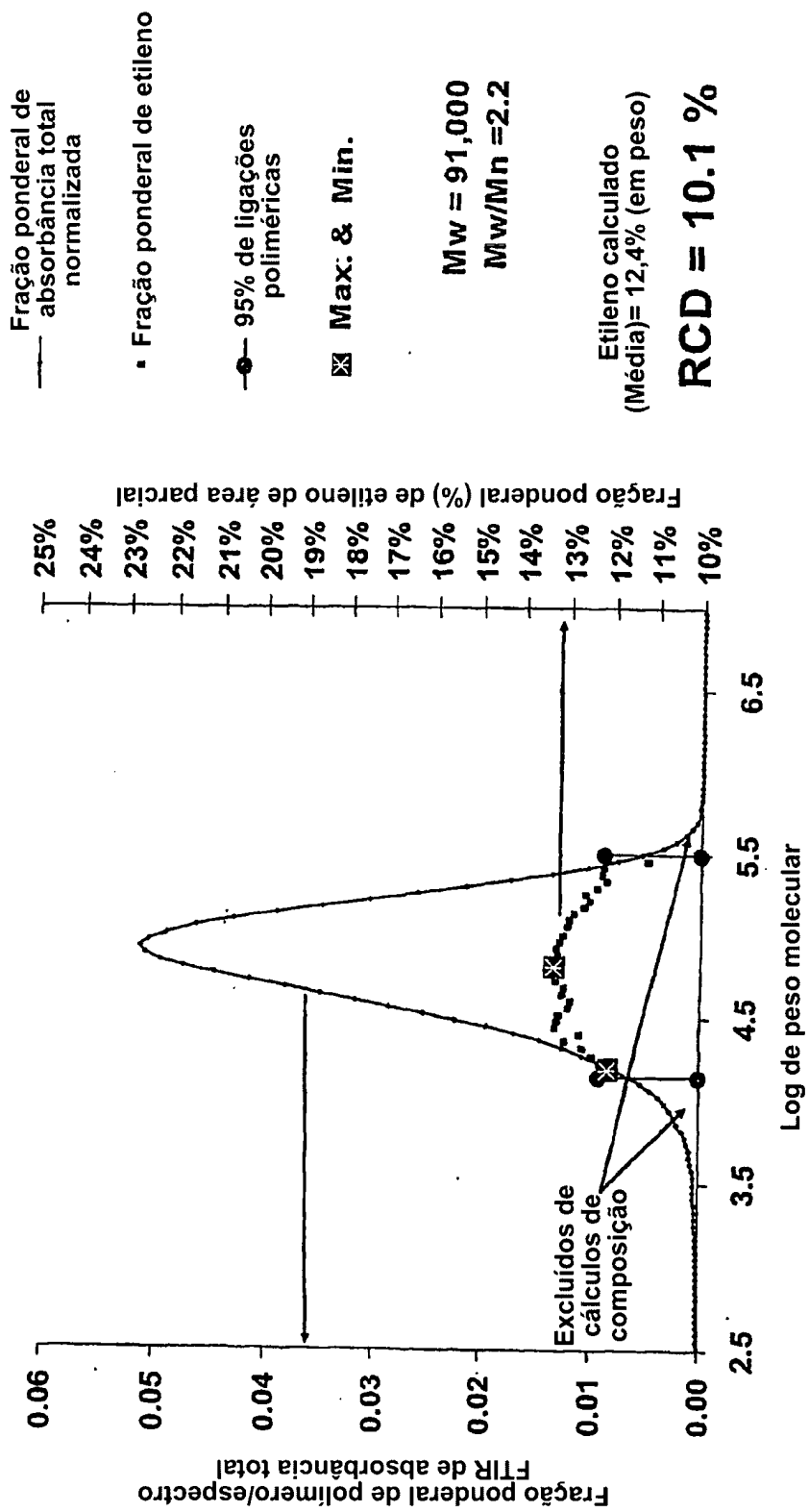


FIG.8

PI 0619716-7

RESUMO"COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA DE POLIOLEFINA E MISTURA"

A presente invenção inclui uma composição elastomérica de poliolefina compreendendo um elastômero baseado em propileno tendo pelo menos setenta e cinco por cento em peso de unidades derivadas de propileno, o elastômero baseado em propileno exibindo um calor de fusão de 1 a 35 J/g, um peso molecular médio ponderal ( $M_w$ ) de 54000 a 875000 g/mol, e uma deformação permanente menor que 40%; e um interpolímero homogêneo de etileno/alfa-olefina tendo uma distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) menor que 3,5, uma densidade de 0,885 a 0,915 g/mL, e um calor de fusão de 65 a 125 J/g, sendo que a razão do elastômero baseado em propileno para o interpolímero homogêneo de etileno/alfa-olefina é de 97:3 a 80:20, e sendo que a composição exibe um calor de fusão de 2 a 55 J/g e um módulo de flexão secante de 2% menor que 69 MPa.