



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0609825-8 B1

(22) Data do Depósito: 15/03/2006

(45) Data de Concessão: 16/05/2023

(54) Título: COMPOSIÇÃO E ARTIGO

(51) Int.CI.: C08F 297/08; C08F 295/00; C08F 4/646.

(30) Prioridade Unionista: 16/09/2005 US 60/717,928; 17/03/2005 US PCT/US2005/008917.

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

(72) Inventor(es): MIRIDULA KAPUR; MEHMET DEMIRORS; SHAOFU WU; YUNWA WILSON CHEUNG; PRADEEP JAIN; DAVID WINN FUCHS.

(86) Pedido PCT: PCT US2006009857 de 15/03/2006

(87) Publicação PCT: WO 2006/102155 de 28/09/2006

(85) Data do Início da Fase Nacional: 14/09/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO E ARTIGO FABRICADO. Composições com bom desempenho de impacto podem ser feitas de um termoplástico (ex: uma poliolefina tal como polipropileno ou HDPE) e de um copolímero em multibloco de etileno. As composições são facilmente moldadas e freqüentemente encontram especial utilidade na fabricação, por exemplo, de painéis automotivos e outros artigos domésticos.

“COMPOSIÇÃO E ARTIGO”

Campo da invenção

[0001] A presente invenção refere-se a modificação de impacto melhorada de polímeros termoplásticas e misturas poliméricas.

Histórico e sumário da invenção

[0002] Muitos polímeros e materiais diferentes têm sido adicionados a composições poliméricas na tentativa de melhorar a resistência ao impacto da composição e manter a resistência ao impacto enquanto outras propriedades são aumentadas. Por exemplo, a patente americana No. 5.118.753 (Hikasa et al.) aqui incorporada por referência, descreve composições elastoméricas termoplásticas ditas como tendo baixa dureza e excelente flexibilidade e propriedades mecânicas consistindo essencialmente de uma mistura de borracha de copolímero olefínico estendida em óleo e um plástico olefínico. O plástico olefínico é polipropileno ou um copolímero de polipropileno e uma alfa-olefina de 2 ou mais átomos de carbono. Modern Plastics Encyclopedia/89, edição de meados outubro de 1988, Volume 65, número 11, págs. 110-117, cuja descrição foi aqui incorporada por referência, também discute o uso de diversos elastômeros termoplásticos (TPEs) úteis para modificação de impacto. Esses incluem TPEs de ligas elastoméricas, TPEs de engenharia, TPEs olefínicos (também conhecidos como olefinas termoplásticas ou TPOs), TPEs de poliuretano e TPEs estirênicos.

[0003] Olefinas termoplásticas (TPOs) são frequentemente produzidas a partir de misturas de um material elastomérico tal como borracha de etileno/propileno (EPM) ou terpolímero de monômero de etileno/propileno dieno (EPDM) e um material

mais rígido tal como polipropileno isotáctico. Outros materiais ou componentes podem ser adicionados à formulação, dependendo da aplicação, inclusive óleo, cargas, e agentes reticuladores. TPOs são com frequência caracterizadas por um balanço de rigidez (módulo) e impacto a baixa temperatura, boa resistência química e amplas temperaturas de uso. Devido a características como estas, as TPOs são usadas em muitas aplicações, inclusive painéis automotivos e operações de fios e cabos, embalagens rígidas, artigos moldados, painéis de instrumentos, e similares.

[0004] A Union Carbide Chemicals and Plastics, Inc., anunciou em 1990 que haviam desenvolvido uma nova classe rentável de poliolefinas sob a marca FlexomerTM Polyolefins que poderia substituir as borrachas de EPM ou EPDM de alto custo. Afirmou-se que essas novas poliolefinas teriam preenchido a lacuna existente entre borrachas e polietileno, com módulos entre as duas faixas. O módulo da borracha e da formulação não é, porém, o único critério para avaliar uma formulação de TPO. O desempenho de impacto a baixa temperatura, às vezes medido por Impacto Gardner a -30°C, também é importante algumas vezes para o desempenho de uma composição de TPO. De acordo com os dados contidos na Fig. 4 do documento "FlexomerTM Polyolefins: A Bridge Between Polyethylene and Rubber", por M.R.Rifi, H.K.Ficker e M.A.Corwin, maior quantidade da poliolefina FlexomerTM precisa ser acrescentada à formulação de TPO para que se atinja os mesmos níveis de desempenho de Impacto Gardner a baixa temperatura como a borracha EPM padrão, negando de alguma forma os benefícios da substituição de EPM/EPDM a um custo mais baixo. Por exemplo, ao utilizar os dados da Fig. 4

do documento de Rifi et al., cerca de 20% (em peso) de EPM em polipropileno dá um impacto Gardner de cerca de 22 J. a -30 graus Celsius, ao passo que a mesma quantidade da poliolefina Flexomer™ dá um Impacto Gardner a -30°C de cerca de 13J.

[0005] Num documento apresentado em 24 de setembro de 1991 na "Specialty Polyolefins Conference (SPO'01)" em Houston, Texas, Michael P.Jeffries (Gerente da Exxpol Ethylene Polymers da Exxon Chemical Company) também relata que os polímeros Exact™ da Exxon e os plastômeros podem ser adicionados ao polipropileno para modificação de impacto. A Exxon Chemical Company, nas pré-edições da "Polyolefins VII International Conference, pág. 45-66, 24-27 fevereiro de 1991, também descreve que as resinas com distribuição de peso molecular estreita (NMWD) produzidas pela tecnologia EXXPOL™ deles possuem viscosidade de fusão mais alta e resistência de fundido mais baixa do que as resinas Ziegler convencionais no mesmo índice de fusão. Em outra publicação recente, a Exxon Chemical Company também ensinou que os polímeros com NMWD preparados utilizando um catalisador de local único criam o potencial para fratura de fundido ("New Specialty Linear Polymers (SLP) for Power Cables," de Monica Hendewerk e Lawrence Spenadel, apresentado na reunião IEEE em Dallas, Texas em setembro de 1991).

[0006] Sabe-se que os polímeros lineares com distribuição de peso molecular estreita possuem desvantajosamente baixa sensibilidade de cisalhamento ou valor I_{10}/I_2 baixo, que limita a extrusabilidade de tais polímeros. Adicionalmente, tais polímeros possuíam baixa elasticidade de fundido, causando problemas na fabricação de fundido, tal como processos de formação de película ou processos de moldagem

por sopro (ex.: sustentando uma bolha nos processos de película soprada, ou arqueamento nos processos de moldagem por sopro, etc.). Finalmente, tais resinas também experimentam propriedades de fratura de fundido superficial a taxas de extrusão relativamente baixas, processando de forma inaceitável e causando irregularidades superficiais no produto acabado.

[0007] Assim, embora o desenvolvimento de novos polímeros de módulo mais baixo, tais como as poliolefinas FlexomerTM da Union Carbide ou os polímeros ExactTM da Exxon tenham ajudado o mercado de TPO, persiste a necessidade de outros polímeros mais avançados e mais rentáveis para composição com termoplásticos (ex.: poliolefinas tais como polipropileno ou HDPE) para melhorar ou manter o desempenho do módulo e/ou impacto à temperatura ambiente ou a uma temperatura mais baixa.

[0008] Foram agora descobertas composições formuladas que possuem a combinação de bom módulo e bom desempenho de impacto a baixa temperatura. As composições compreendem:

- (a) um termoplástico selecionado do grupo consistindo de poliuretanos termoplásticos, cloretos de polivinila, estirênicos, termoplásticos de engenharia, e poliolefinas, e
- (b) uma quantidade modificadora de impacto de pelo menos um interpolímero de etileno/α-olefina

Breve descrição dos desenhos

[0009] A Figura 1 mostra a relação ponto de fusão/densidade para os polímeros da invenção (representados por losangos) em comparação com os copolímeros aleatórios tradicionais (representados por círculos) e copolímeros Ziegler-Natta (representados por triângulos).

[0010] A Figura 2 mostra gráficos de DSC-CRYSTAF delta como função de Entalpia de Fusão DSC para diversos polímeros. Os losangos representam copolímeros de etileno/octeno aleatórios; os quadrados representam exemplos de polímero de 1-4; os triângulos representam os exemplos de polímero de 5-9; e os círculos representam os Exemplos de polímero de 10-19. Os símbolos "X" representam os Exemplos A*-F* de polímero.

[0011] A Figura 3 mostra o efeito de densidade sobre a recuperação elástica para películas não orientadas feitas de interpolímeros da invenção (representados pelos quadrados e círculos) e copolímeros tradicionais (representados pelos triângulos que são os diversos polímeros Dow AFFINITY®). Os quadrados representam copolímeros de etileno/buteno da invenção, e os círculos representam os copolímeros de etileno/octeno da invenção.

[0012] A Figura 4 é um gráfico de teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno TREF fracionado versus temperatura de eluição TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (representado pelos círculos) e de polímeros comparativos E* e F* (representados pelos símbolos "X"). Os losangos representam os copolímeros de etileno/octeno aleatórios tradicionais.

[0013] A Figura 5 é um gráfico do teor de octeno de frações de copolímero de etileno/1-octeno TREF fracionado versus temperatura de eluição TREF da fração para o polímero do Exemplo 5 (curva 1) e para Comparativo F* (curva 2). Os quadrados representam o Exemplo F*; e os triângulos representam o Exemplo 5.

[0014] A Figura 6 é um gráfico do log de módulo de

armazenamento como função de temperatura para copolímero de etileno/1-octeno comparativo (curva 2) e copolímero de etileno/propileno (curva 3) e para dois copolímeros em bloco de etileno/1-octeno da invenção feitos com diferentes quantidades de agente de translado de cadeia (curvas 1).

[0015] A Figura 7 mostra um gráfico de TMA (1mm) versus módulo de flexão para alguns polímeros da invenção (representados pelos losangos) em comparação com alguns polímeros conhecidos. Os triângulos representam diversos polímeros DOW VERSIFY®; os círculos representam diversos copolímeros de etileno/estireno aleatórios; e os quadrados representam os diversos polímeros Dow AFFINITY®.

[0016] As Figuras 8A e 8B mostram uma Sobreposição DSC: Misturas de HDPE DMDH 6400 + Exemplo A

[0017] A Figura 9 mostra uma Sobreposição GPC: Misturas de HDPE DMDH 6400 + Exemplo A.

[0018] A Figura 10 mostra uma Composição de Resistência de Fundido: Misturas de HDPE DMDH 6400 + Exemplo A.

[0019] A Figura 11 mostra curvas DSC das Amostras da Invenção e Comparativas.

[0020] A Figura 12 mostra Curvas ATREF das Amostras da Invenção e Comparativas.

[0021] A Figura 13 mostra a Dependência de Temperatura de Impacto Izod com Entalhe

[0022] A Figura 14 é uma micrografia eletrônica de transmissão de uma mistura de polipropileno e de um copolímero em bloco de etileno-octeno.

[0023] A Figura 15 é um micrografia eletrônica de transmissão de uma mistura de polipropileno e de um copolímero aleatório de etileno-octeno.

[0024] A Figura 16 é um micrografia eletrônica de transmissão de uma mistura de polipropileno, de um copolímero em bloco de etileno-octeno, e de um copolímero aleatório de etileno-octeno.

Descrição detalhada da invenção

Definições Gerais

[0025] "Polímero" significa um composto polimérico preparado polimerizando-se monômeros, sejam de tipo igual ou diferente. O termo genérico "polímero" abrange os termos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero", bem como "interpolímero".

[0026] "Interpolímero" significa um polímero preparado através da polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico "interpolímero" inclui o termo "copolímero" (que é geralmente empregado para se referir a um polímero preparado de dois monômeros diferentes) bem como o termo "terpolímero" (que é geralmente empregado para se referir a um polímero preparado de três tipos diferentes de monômeros). Também abrange polímeros feitos através da polimerização de quatro ou mais tipos de monômeros.

[0027] O termo "interpolímero de etileno/α-olefina" geralmente refere-se a polímeros compreendendo etileno e uma α-olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Preferivelmente, etileno compreende a maior parte da fração molar do polímero total, ou seja, o etileno compreende pelo menos cerca de 50 moles por cento do polímero total. Mais preferivelmente, etileno compreende pelo menos cerca de 60 moles por cento, pelo menos cerca de 70 moles por cento, ou pelo menos cerca de 80 moles por cento, com o restante substancial do polímero total compreendendo pelo menos um outro comonômero que é

preferivelmente uma α -olefina tendo 3 ou mais átomos de carbono. Para muitos copolímeros de etileno/octeno, a composição preferida compreende um teor de etileno superior a cerca de 80 moles por cento do polímero total e um teor de octeno de cerca de 10 a cerca de 15, preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 20 moles por cento do polímero total. Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/ α -olefina não incluem aqueles produzidos com baixos rendimentos ou numa quantidade menor ou como sub-produto de um processo químico. Embora os interpolímeros de etileno/ α -olefina possam ser misturados com um ou mais polímeros, os interpolímeros de etileno/ α -olefina produzidos dessa forma são substancialmente puros e frequentemente compreendem um componente principal do produto de reação de um processo de polimerização.

[0028] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina compreendem etileno e um ou mais comonômeros de α -olefina copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas. Ou seja, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são interpolímeros em bloco, preferivelmente interpolímeros ou copolímeros em multibloco. Os termos "interpolímero" e "copolímero" são usados na presente invenção reciprocamente. Em algumas concretizações, o copolímero em multibloco pode ser representado pela seguinte fórmula:



onde n é pelo menos 1, preferivelmente um número inteiro maior que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ou maior. "A"

representa um bloco ou segmento duro e "B" representa um bloco ou segmento mole. Preferivelmente, As e Bs são ligados de forma substancialmente linear, ao contrário de uma forma substancialmente ramificada ou substancialmente na forma de estrela. Em outras concretizações, os blocos A e os blocos B são aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Em outras palavras, os copolímeros em bloco geralmente não possuem uma estrutura como segue:

AAA - AA-BBB - BB

[0029] Em outras concretizações ainda, os copolímeros em bloco não possuem geralmente um terceiro tipo de bloco, que compreende diferentes comonômero(s). Em outras concretizações ainda, cada bloco A e bloco B possui monômeros ou comonômeros substancialmente aleatoriamente distribuídos dentro do bloco. Em outras palavras, nem o bloco A e nem o bloco B compreende dois ou mais sub-segmentos (ou sub-blocos) de composição distinta, tal como o segmento terminal, que possui uma composição substancialmente diferente da do restante do bloco.

[0030] Os polímeros em multibloco compreendem tipicamente diversas quantidades de segmentos "duros" e "moles". Segmentos "duros" referem-se a blocos de unidades polimerizadas em que o etileno está presente numa quantidade maior que cerca de 95 por cento em peso, e preferivelmente maior que cerca de 98 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em outras palavras, o teor de comonômero (teor de monômeros que não etileno) nos segmentos duros é inferior a cerca de 5 por cento em peso, e preferivelmente inferior a cerca de 2 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, os segmentos duros compreendem

todo ou substancialmente todo o etileno. Segmentos "moles", por outro lado, referem-se a blocos de unidades polimerizadas em que o teor de comonômero (teor de monômeros que não é etileno) é maior que cerca de 5 por cento em peso, preferivelmente maior que cerca de 8 por cento em peso, maior que cerca de 10 por cento em peso ou maior que cerca de 15 por cento em peso, com base no peso do polímero. Em algumas concretizações, o teor de comonômero nos segmentos moles pode ser maior que cerca de 20 por cento em peso, maior que cerca de 25 por cento em peso, maior que cerca de 30 por cento em peso, maior que cerca de 35 por cento em peso, maior que cerca de 40 por cento em peso, maior que cerca de 45 por cento em peso, maior que cerca de 50 por cento em peso, ou maior que cerca de 60 por cento em peso.

[0031] Os segmentos moles podem estar frequentemente presentes num interpolímero em bloco de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 99 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco, preferivelmente de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 95 por cento em peso, de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso, de cerca de 15 por cento em peso a cerca de 85 por cento em peso, de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso, de cerca de 25 por cento em peso a cerca de 75 por cento em peso, de cerca de 30 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso, de cerca de 35 por cento em peso a cerca de 65 por cento em peso, de cerca de 40 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso, ou de cerca de 45 por cento em peso a cerca de 55 por cento em peso do peso total do interpolímero em bloco. Ao contrário, os segmentos duros podem estar presentes em faixas similares. A porcentagem em

peso de segmento mole e a porcentagem em peso de segmento duro pode ser calculada com base nos dados obtidos de DSC ou NMR. Tais métodos e cálculos são descritos num Pedido de Patente Americana concomitantemente depositado No. série_60/199,930_(inserir quando conhecido), Documento de Procurador No. 385063-999558, intitulada "Ethylene/α-Olefin Block Interpolymers", depositada em 15 de março de 2006, em nome de Colin L.P.Shan, Lonnie Hazlitt, et.al. e cedido à Dow Global Technologies, Inc., cuja descrição foi aqui incorporada por referência em sua totalidade.

[0032] O termo "cristalino", quando empregado, refere-se a um polímero que possui uma transição de primeira ordem ou ponto de fusão cristalina (T_m) conforme determinado por calorimetria diferencial exploratória (DSC) ou técnica equivalente. O termo pode ser usado reciprocamente com o termo "cristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero sem um ponto de fusão cristalina, conforme determinado por calorimetria diferencial exploratória (DSC) ou técnica equivalente.

[0033] O termo "copolímero em multibloco" ou "copolímero segmentado" refere-se a um polímero compreendendo duas ou mais regiões ou segmentos quimicamente distintos (designados "blocos") preferivelmente unidos de forma linear, ou seja, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferenciadas que são unidas de extremidade a extremidade com respeito à funcionalidade etilênica polimerizada, em vez de na forma pendente ou enxertada. Numa concretização preferida, os blocos diferem quanto à quantidade e o tipo de comonômero neles incorporado, a densidade, a quantidade de cristalinidade, o tamanho do cristalito atribuível a um

polímero de tal composição, o tipo ou grau de taticidade (isotática ou sindiotática), regio-regularidade ou regio-irregularidade, quantidade de ramificação, incluindo a ramificação de cadeia longa ou hiper-ramificação, na homogeneidade ou qualquer outra propriedade física ou química. Os copolímeros em multibloco são caracterizados por distribuições típicas tanto do índice de polidispersidade (PDI ou M_w/M_n), distribuição de extensão de bloco, como da distribuição de número de blocos devido ao processo típico de fabricação dos copolímeros. Mais especificamente, quando produzidos num processo contínuo, os polímeros desejavelmente possuem PDI de 1,7 a 2,9, preferivelmente de 1,8 a 2,5, mais preferivelmente de 1,8 a 2,2 e o mais preferivelmente de 1,8 a 2,1. Quando produzidos num processo de batelada ou semi-batelada, os polímeros possuem PDI de 1,0 a 2,9, preferivelmente de 1,3 a 2,5, mais preferivelmente de 1,4 a 2,0 e o mais preferivelmente de 1,4 a 1,8.

[0034] "Quantidade modificadora de impacto de interpolímero em multibloco de etileno/α-olefina" é uma quantidade de interpolímero em multibloco de etileno/α-olefina adicionada a uma dada composição polimérica, de forma tal que a resistência ao impacto Izod com entalhe à temperatura ambiente ou abaixo dessa temperatura é mantida ou aumentada em comparação com dita resistência ao impacto Izod com entalhe à mesma temperatura sem o interpolímero em multibloco de etileno/α-olefina adicionado.

[0035] Na descrição a seguir, todos os números descritos na presente invenção são valores aproximados, independentemente se a palavra "cerca de" ou "aproximado" for utilizada em relação aos mesmos. Eles podem variar em 1 por

cento, 2 por cento, 5 por cento, ou às vezes, 10 a 20 por cento. Sempre que uma faixa numérica com um limite inferior, R^L e um limite superior, R^U , for descrita, qualquer número enquadrado na faixa é especificamente descrito. Em especial, os números seguintes dentro da faixa são especificamente descritos: $R=R^L+k*(R^U-R^L)$, onde k é uma variável variando de 1 por cento a 100 por cento com um incremento de 1 por cento, ou seja, k é 1 por cento, 2 por cento, 3 por cento, 4 por cento, 5 por cento...50 por cento, 51 por cento, 52 por cento..., 95 por cento, 96 por cento, 97 por cento, 98 por cento, 99 por cento, ou 100 por cento. Além disso, qualquer faixa numérica definida por dois números R , conforme definida acima, é também especificamente descrita.

Interpolímeros de Etileno/α-Olefina

[0036] Os interpolímeros de etileno/α-olefina utilizados nas concretizações da invenção (também designado "interpolímero inventivo" ou "polímero inventivo") compreendem etileno e um ou mais comonômeros de α-olefina copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), preferivelmente um copolímero em multibloco. Os interpolímeros de etileno/α-olefina são caracterizados por um ou mais dos aspectos descritos abaixo.

[0037] Num aspecto, os interpolímeros de etileno/α-olefina utilizados nas concretizações da invenção possuem um M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos das variáveis

correspondem à seguinte relação:

$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$, e preferivelmente
 $T_m \geq 6288,1 + 13141(d) - 6720,3(d)^2$, e mais preferivelmente
 $T_m > 858,91 - 1825,3(d) + 1112,8(d)^2$.

[0038] Tal relação ponto de fusão/densidade é ilustrada na Figura 1. Ao contrário dos copolímeros aleatórios tradicionais de etileno/α-olefina cujos pontos de fusão diminuem com densidades decrescentes, os interpolímeros da invenção (representados por losangos) exibem pontos de fusão substancialmente independentes da densidade, especialmente quando a densidade está entre cerca de 0,87 g/cm³ a cerca de 0,95 g/cm³. Por exemplo, o ponto de fusão de tais polímeros estão na faixa de cerca de 110°C a cerca de 130°C, quando a densidade varia de 0,875g/cm³ a cerca de 0,945 g/cm³. Em algumas concretizações, o ponto de fusão de tais polímeros está na faixa de cerca de 115°C a cerca de 125°C, quando a densidade varia de 0,875 g/cm³ a cerca de 0,945 g/cm³.

[0039] Em outro aspecto, os interpolímeros de etileno/α-olefina compreendem, na forma polimerizada, etileno e uma ou mais α-olefinas e são caracterizados por uma ΔT , em graus Celsius, definida como a temperatura para o pico mais alto de Calorimetria Diferencial Exploratória ("DSC") menos a temperatura para o pico de Fracionamento por Análise de Cristalização ("CRYSTAF") e um calor de fusão em J/g, ΔT e ΔH satisfazem as seguintes relações:

$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$, e preferivelmente
 $\Delta T \geq 0,1299(\Delta H) + 64,38$, e mais preferivelmente,
 $\Delta T \geq 0,1299(\Delta H) + 65,95$,
para ΔH até 130 J/g. Além disso, ΔT é igual a ou maior que 48°C para ΔH maior que 130 J/g. O pico CRYSTAF é determinado

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

[0040] Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/α-olefina possuem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionados utilizando Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura ("TREF"), caracterizado pelo fato de dita fração ter um teor de comonômero molar maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o interpolímero de etileno aleatório comparável contém o(s) mesmo(s) comonômero(s) e possui um índice de fusão, densidade e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco e/ou do interpolímero comparável possui o teor de comonômero

total na faixa de 10 por cento em peso da do interpolímero em bloco.

[0041] Em outro aspecto ainda, os interpolímeros de etileno/α-olefina são caracterizados por uma recuperação elástica, Re , em percentual a 300 por cento de deformação, e 1 ciclo medido numa película moldada a compressão de um interpolímero de etileno/α-olefina, e possui uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de Re e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/α-olefina é substancialmente isento de uma fase reticulada:

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

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

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

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

[0042] A Figura 3 mostra o efeito da densidade sobre a recuperação elástica para películas não orientadas feitas com certos interpolímeros inventivos e copolímeros aleatórios tradicionais. Para a mesma densidade, os interpolímeros inventivos possuem recuperações elásticas substancialmente mais altas.

[0043] Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/α-olefina possuem uma resistência à tração acima de 10 MPa, preferivelmente uma resistência à tração ≥ 11 MPa, mais preferivelmente uma resistência à tração ≥ 13 MPa e/ou um alongamento na ruptura de pelo menos 600 por cento, mais preferivelmente de pelo menos 700 por cento, altamente preferivelmente de pelo menos 800 por cento, e o mais altamente preferivelmente de pelo menos 900 por cento a uma taxa de separação de cruzeta de 11 cm/minuto.

[0044] Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/α-olefina possuem (1) um relação de módulo de armazenamento, $G'(25^\circ\text{C})/G'(100^\circ\text{C})$, de 1 a 50, preferivelmente de 1 a 20, mais preferivelmente de 1 a 10; e/ou (2) a uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento, especialmente inferior a 60 por cento, inferior a 50 por cento, ou inferior a 40 por cento, até uma deformação permanente à compressão de 0 por cento.

[0045] Em outras concretizações ainda, os interpolímeros de etileno/α-olefina possuem uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, inferior a 70 por cento, inferior a 60 por cento, ou inferior a 50 por cento. Preferivelmente, a deformação permanente à compressão a 70°C dos interpolímeros é inferior a 40 por cento, inferior a 30 por cento, inferior a 20 por cento, e pode chegar até cerca de 0 por cento.

[0046] Em algumas concretizações, os interpolímeros de etileno/α-olefina possuem um calor de fusão inferior a 85 J/g e/ou uma resistência de blocagem de pelotas igual ou inferior a 100 libras/pé quadrado (4800 Pa), preferivelmente igual ou inferior a 50 libras/pé quadrado (2400 Pa), especialmente igual ou inferior a 5 libras/pé quadrado (240 Pa) e tão baixa quanto 0 libras/pé quadrado (0 Pa).

[0047] Em outras concretizações, os interpolímeros de etileno/α-olefina compreendem, na forma polimerizada, pelo menos 50 moles por cento de etileno e uma deformação permanente à compressão a 70°C inferior a 80 por cento, preferivelmente inferior a 70 por cento ou inferior a 60 por cento, o mais preferivelmente inferior a 40 a 50 por cento e

até próximo de zero por cento.

[0048] Em algumas concretizações, os copolímeros em multibloco possuem um PDI que se ajusta a uma distribuição Schultz-Flory em vez de uma distribuição Poisson. Os copolímeros são ainda caracterizados por ter tanto uma distribuição polidispersa de bloco como uma distribuição polidispersa de tamanhos de bloco e possuindo uma distribuição mais provável de extensões de bloco. Copolímeros em multibloco preferidos são os que contém 4 ou mais blocos ou segmentos, incluindo os blocos terminais. Mais preferivelmente, os copolímeros incluem pelo menos 5, 10 ou 20 blocos ou segmentos incluindo os blocos terminais.

[0049] O teor de comonômero pode ser medido utilizando-se qualquer técnica apropriada, com técnicas baseadas em espectroscopia por ressonância magnética nuclear ("NMR") sendo preferidas. Além disso, para polímeros ou misturas de polímeros que possuem curvas TREF relativamente amplas, o polímero desejavelmente é primeiramente fracionado utilizando-se TREF em frações, cada qual tendo uma faixa de temperatura eluída de 10°C ou menos. Ou seja, cada fração eluída possui uma janela de temperatura de coleta de 10°C ou menos. Ao utilizar essa técnica, ditos interpolímeros em bloco possuem pelo menos uma tal fração tendo um teor de comonômero molar mais alto do que a fração correspondente do interpolímero comparável.

[0050] Em outro aspecto, o polímero inventivo é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos múltiplos (ou seja, pelo menos dois blocos), ou segmentos de duas ou mais

unidades de monômero polimerizado que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpómero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpómero em bloco tendo um pico (porém não apenas uma fração molecular) que elui entre 40°C e 130°C (porém sem coleta e/ou isolamento de frações individuais), caracterizado pelo fato de dito pico possuir um teor de comonômero avaliado por espectroscopia infravermelha quando expandido utilizando-se um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), possuir um teor de comonômero molar médio maior, preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior do que o do pico de interpómero de etileno aleatório comparável à mesma temperatura de eluição e expandido utilizando um cálculo de área de largura máxima/metade do máximo (FWHM), onde dito interpómero de etileno aleatório comparável possui o mesmo(s) comonômero(s) e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento do interpómero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpómero comparável está também na faixa de 10 por cento do interpómero em bloco e/ou o interpómero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso do interpómero em bloco. O cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) é baseado na relação de área de resposta de metila para metileno $[\text{CH}_3/\text{CH}_2]$ do detector infravermelho ATREF, sendo que o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, sendo então determinada a área FWHM. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a área sob a curva entre T_1 e T_2 , onde T_1 e T_2 são pontos

determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo-se a altura de pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF. Uma curva de calibração para o teor de comonômero é feita utilizando-se copolímeros de etileno/α-olefina aleatórios, plotando-se o teor de comonômero de NMR versus relação de área FWHM do pico TREF. Para esse método infravermelho, a curva de calibração é gerada para o mesmo tipo de comonômero de interesse. O teor de comonômero de pico TREF do polímero inventivo pode ser determinado fazendo-se referência a essa curva de calibração utilizando sua relação de área FWHM de metila:metileno [CH₃/CH₂] do pico TREF.

[0051] O teor de comonômero pode ser medido utilizando-se qualquer técnica apropriada, com técnicas baseadas em espectroscopia por ressonância magnética nuclear (NMR) sendo preferidas. Ao usar essa técnica, ditos interpolímeros em bloco possuem teor de comonômero molar mais alto do que um interpolímero correspondente comparável.

[0052] Preferivelmente, para interpolímeros de etileno e 1-octeno, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 140°C maior ou igual à quantidade $(-0,2013)T + 20,7$, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade $(-0,2013)T+21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

[0053] A Figura 4 descreve graficamente uma concretização dos interpolímeros em bloco de etileno e 1-octeno onde um gráfico do teor de comonômero versus temperatura de eluição TREF para diversos interpolímeros de etileno/1-octeno

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

[0054] A Figura 5 mostra graficamente a curva TREF e os teores de comonômero de frações de polímero para o Exemplo 5 e o Comparativo F a ser discutido abaixo. O pico eluindo de 40 para 130°C, preferivelmente de 60°C a 95°C para ambos os polímeros é fracionado em três partes, cada parte eluindo numa faixa de temperatura inferior a 10°C. Os dados reais para o Exemplo 5 são representados por triângulos. O habilitado na técnica pode apreciar que uma curva de calibração apropriada pode ser construída para interpolímeros contendo comonômeros diferentes e uma linha usada como comparação ajustada aos valores TREF obtidos de interpolímeros comparativos dos mesmos monômeros, preferivelmente copolímeros aleatórios preparados utilizando metaloceno ou outra composição catalisadora homogênea. Os interpolímeros da invenção são caracterizados por um teor de comonômero molar maior que o valor determinado a partir da curva de calibração à mesma temperatura de eluição TREF,

preferivelmente pelo menos 5 por cento maior, mais preferivelmente pelo menos 10 por cento maior.

[0055] Além dos aspectos e propriedades acima citados, os polímeros da invenção podem ser caracterizados por uma ou mais características adicionais. Num aspecto, o polímero da invenção é um interpolímero de olefina, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizados por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionada utilizando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de dita fração ter um teor de comonômero molar mais alto, preferivelmente pelo menos 5 por cento mais alto, mais preferivelmente pelo menos 10, 15, 20 ou 25 por cento mais alto, do que o de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que dito interpolímero de etileno aleatório comparável compreende o(s) mesmo(s) comonômero(s), preferivelmente é o(s) mesmo(s) comonômero(s), e um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (com base no polímero total) na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco. Preferivelmente, o M_w/M_n do interpolímero comparável está também na faixa de 10 por cento da do interpolímero em bloco e/ou o interpolímero comparável possui um teor de comonômero total na faixa de 10 por cento em peso da do interpolímero em bloco.

[0056] Preferivelmente, os interpolímeros acima são

interpolímeros de etileno e pelo menos uma α -olefina, especialmente os interpolímeros tendo uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm³, e mais especialmente para polímeros tendo mais de cerca de 1 mole por cento de comonômero, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade (-0,1356) T+ 13,89, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade (-0,1356) T+14,93, e o mais preferivelmente maior ou igual à quantidade (-0,2013) T+21,07, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

[0057] Preferivelmente, para os interpolímeros acima de etileno e de pelo menos uma alfa-olefina especialmente aqueles interpolímeros que possuem uma densidade de polímero total de cerca de 0,855 a cerca de 0,935 g/cm³, e mais especialmente para os polímeros que possuem mais que 1 mole por cento de comonômero, o interpolímero em bloco possui um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40 e 130°C maior ou igual à quantidade (-0,2013) T+20,07, mais preferivelmente maior ou igual à quantidade (-0,2013) T+21,07, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico da fração TREF sendo comparado, medido em °C.

[0058] Em outro aspecto ainda, o polímero inventivo é um interpolímero olefínico, preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por blocos ou segmentos múltiplos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas diferindo quanto às propriedades químicas ou físicas (interpómero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que

elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração com um teor de comonômero de pelo menos cerca de 6 moles por cento possui um ponto de fusão maior que cerca de 100°C. Para as frações que possuem um teor de comonômero de cerca de 3 moles por cento a cerca de 6 moles por cento, toda fração tem um ponto de fusão DSC de cerca de 110°C ou maior. Mais preferivelmente, ditas frações de polímero, tendo pelo menos 1 mol por cento de comonômero, possui um ponto de fusão DSC que corresponde à equação:

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

[0059] Em outro aspecto ainda, o polímero inventivo é um interpolímero olefínico preferivelmente compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis na forma polimerizada, caracterizado por múltiplos blocos ou segmentos de duas ou mais unidades monoméricas polimerizadas que diferem quanto às propriedades químicas ou físicas (interpolímero em bloco), o mais preferivelmente um copolímero em multibloco, dito interpolímero em bloco tendo uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionado utilizando-se incrementos de TREF, caracterizado pelo fato de que toda fração que tenha uma temperatura de eluição ATREF maior ou igual a cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

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

[0060] Os interpolímeros em bloco da invenção possuem uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C, quando fracionados utilizando-se incrementos TREF, caracterizado

pelo fato de que toda fração que tenha uma temperatura de eluição ATREF entre 40°C e menos que cerca de 76°C, possui uma entalpia de fusão (calor de fusão) medida por DSC, correspondente à equação:

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

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

[0061] A composição de comonômero do pico ATREF pode ser medida utilizando-se um detector infravermelho da Polymer Char, Valência, Espanha (<http://www.polymerchar.com/>).

[0062] O "modo de composição" do detector é equipado com um sensor de medição (CH_2) e sensor de composição (CH_3) que são filtros de infravermelho de banda estreita fixa na região de 2800-3000 cm^{-1} . O sensor de medição detecta os carbonos de metileno (CH_2) no polímero (que diretamente refere-se à concentração de polímero em solução) enquanto o sensor de composição detecta os grupos metila (CH_3) do polímero. A relação matemática do sinal de composição (CH_3) dividido pelo sinal de medição (CH_2) é sensível ao teor de comonômero do polímero medido em solução e sua resposta é calibrada com padrões de copolímero de etileno alfa-olefina conhecidos.

[0063] O detector quando utilizado com instrumento ATREF provê tanto uma resposta ao sinal de concentração (CH_2) como de composição (CH_3) do polímero eluído durante o processo ATREF. Uma calibração específica de polímero pode ser criada medindo-se a relação de área do CH_3 para CH_2 para os polímeros com teor de comonômero conhecido (preferivelmente medido através de NMR). O teor de comonômero de um pico ATREF de um polímero pode ser avaliado aplicando-se a calibração de

referência da relação das áreas para a resposta individual de CH₃ e CH₂ (ou seja, a relação de área CH₃/CH₂ versus o teor de comonômero).

[0064] A área dos picos pode ser calculada utilizando-se um cálculo de largura máxima/metade do máximo (FWHM) após aplicar as linhas de referência apropriadas para integrar as respostas individuais ao sinal do cromatograma TREF. O cálculo de largura máxima/metade do máximo baseia-se na relação da área de resposta de metila para metileno [CH₃/CH₂] do detector infravermelho ATREF, onde o pico mais alto é identificado a partir da linha de base, e então a área FWHM é determinada. Para uma distribuição medida utilizando um pico ATREF, a área FWHM é definida como a área sob a curva entre T1 e T2, onde T1 e T2 são pontos determinados, à esquerda e à direita do pico ATREF, dividindo a altura do pico por dois, e então traçando-se uma linha horizontal à linha de base, que intersecta as porções à esquerda e à direita da curva ATREF.

[0065] A aplicação de espectroscopia infravermelha para medir o teor de comonômero em polímeros nesse método ATREF-infravermelho é, em princípio, similar à dos sistemas GPC/FTIR, conforme descrito nas seguintes referências: Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers". *Polymeric Materials Science and Engineering* (1991), 65, 98-100; e Deslauriers, P.J.; Rohlfing, D.C., Shieh, E.T.; "Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR)", *Polymer* (2002), 43, 59-

170, ambos aqui incorporados por referência em sua totalidade.

[0066] Em outras concretizações, o interpolímero de etileno/α-olefina inventivo é caracterizado por um índice médio de bloco, ABI, maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. O índice médio de bloco, ABI, é a média em peso do índice de bloco ("BI") para cada uma das frações obtidas em TREF preparatório de 20°C a 110°C, com um incremento de 5°C:

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

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

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

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

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

de 372°K, P_A é 1.

[0067] T_{AB} é a temperatura ATREF para um copolímero aleatório da mesma composição e tendo uma fração molar de etileno de P_{AB} . T_{AB} pode ser calculado com base na seguinte equação:

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

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

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

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

[0068] Uma vez obtido o índice de bloco (BI) para cada fração TREF preparatória, o índice médio de bloco em peso, ABI, para o polímero total pode ser calculado. Em algumas concretizações, o ABI é maior que zero, porém menos que cerca de 0,3 ou de cerca de 0,1 a cerca de 0,3. Em outras

concretizações, o ABI é maior que cerca de 0,3 e até cerca de 1,0. Preferivelmente, o ABI deve estar na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,7, de cerca de 0,5 a cerca de 0,7, ou de cerca de 0,6 a cerca de 0,9. Em algumas concretizações, o ABI está na faixa de cerca de 0,3 a cerca de 0,9, de cerca de 0,3 a cerca de 0,8, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,7, de cerca de 0,3 a cerca de 0,6, de cerca de 0,3 a cerca de 0,5, ou de cerca de 0,3 a cerca de 0,4. Em outras concretizações, o ABI está na faixa de cerca de 0,4 a cerca de 0,1, de cerca de 0,5 a cerca de 1,0 ou de cerca de 0,6 a cerca de 1,0, de cerca de 0,7 a cerca de 1,0, de cerca de 0,8 a cerca de 1,0, ou de cerca de 0,9 a cerca de 1,0.

[0069] Outra característica do interpolímero de etileno/α-olefina da invenção é que o interpolímero de etileno/α-olefina da invenção compreende pelo menos uma fração de polímero que pode ser obtida através de TREF preparatório, sendo que a fração possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 1,0, e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3. Em algumas concretizações, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,6 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,7 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,8 e de até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,9 e de até cerca de 1,0. Em outras concretizações, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 1,0, maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 1,0, ou maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 1,0. Em outras concretizações ainda, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,1 e de até

cerca de 0,5, maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 0,5, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 0,5, ou maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,5. Em outras concretizações ainda, a fração de polímero possui um índice de bloco maior que cerca de 0,2 e de até cerca de 0,9, maior que cerca de 0,3 e de até cerca de 0,8, maior que cerca de 0,4 e de até cerca de 0,7, ou maior que cerca de 0,5 e de até cerca de 0,6.

[0070] Para copolímeros de etileno e α -olefina, os polímeros inventivos preferivelmente possuem (1) um PDI de pelo menos 1,3, mais preferivelmente de pelo menos 1,5, pelo menos 1,7, ou pelo menos 2,0, e o mais preferivelmente de pelo menos 2,6, até um valor máximo de 5,0, mais preferivelmente até um valor máximo de 3,5, e especialmente até um máximo de 2,7; (2) um calor de fusão de 80 J/g ou menos; (3) um teor de etileno de pelo menos 50 por cento em peso; (4) uma temperatura de transição vítreia, T_g , inferior a -25°C , mais preferivelmente inferior a -30°C , e/ou (5) uma e apenas uma T_m .

[0071] Além disso, os polímeros da invenção podem ter, isoladamente ou em combinação com quaisquer outras propriedades aqui descritas, um módulo de armazenamento, G' , de forma tal que o $\log (G')$ é maior ou igual a 400 kPa, preferivelmente maior ou igual a 1,0 MPa, a uma temperatura de 100°C . Além disso, os polímeros da invenção possuem um módulo de armazenamento relativamente plano como função de temperatura na faixa de 0 a 100°C (ilustrado na Figura 6) que é característico de copolímeros em bloco, e anteriormente conhecidos para um copolímero olefínico, especialmente um copolímero de etileno e uma ou mais α -olefinas C_{3-8} .

alifáticas. (Pelo termo "relativamente plano" neste contexto entende-se que o $\log G'$ (em Pascais) é reduzido para menos de uma ordem de magnitude entre 50 e 100°C, preferivelmente entre 0 e 100°C).

[0072] Os interpolímeros da invenção podem ser ainda caracterizados por uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 90°C, bem como um módulo de flexão de 3 kpsi (20 MPa) a 13 kpsi (90 MPa). Alternativamente, os interpolímeros da invenção podem ter uma profundidade de penetração de análise termomecânica de 1 mm a uma temperatura de pelo menos 104°C, bem como um módulo de flexão de pelo menos 3 kpsi (20 MPa). Podem ser caracterizados como tendo uma resistência à abrasão (ou perda de volume) inferior a 90 mm^{-3} . A Figura 7 mostra o TMA (1mm) versus módulo de flexão para os polímeros da invenção, em comparação com outros polímeros conhecidos. Os polímeros da invenção possuem balanço de flexibilidade-resistência térmica significativamente melhor do que os outros polímeros.

[0073] Adicionalmente, os interpolímeros de etileno/α-olefina podem ter um índice de fusão, I_2 , de 0,01 a 2000 g/10 minutos, preferivelmente de 0,01 a 1000g/10 minutos, mais preferivelmente de 0,01 a 500 g/10 minutos, e especialmente de 0,01 a 100 g/10 minutos. Em certas concretizações, os interpolímeros de etileno/α-olefina possuem um índice de fusão, I_2 , de 0,01 a 10 g/10 minutos, de 0,5 a 50g/10 minutos, de 1 a 30g/10 minutos, de 1 a 6 g/10 minutos, ou de 0,3 a 10g/10 minutos. Em certas concretizações, o índice de fusão para os polímeros de etileno/α-olefina é de 1g/10 minutos, 3g/10 minutos ou 5g/10 minutos.

[0074] Os polímeros podem ter pesos moleculares, M_w , de

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

[0075] O processo para fabricar os polímeros foi descrito nos pedidos de patente: Pedido provisório americano No. 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004; Pedido provisório americano No. 60/662.937, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/662.939, depositado em 17 de março de 2005; Pedido provisório americano No. 60/5662938, depositado em 17 de março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008916, depositado em 17 de março de 2005; Pedido PCT No. PCT/US2005/008915, depositado em 17 de março de 2005; e Pedido PCT No. PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005, todos aqui incorporados por referência em sua totalidade. Por exemplo, um tal método compreende contatar etileno e opcionalmente um ou mais monômeros polimerizáveis por adição que não etileno sob condições de polimerização por adição com uma composição catalisador compreendendo:

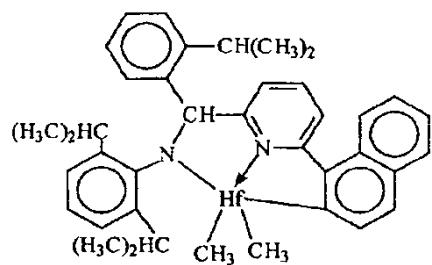
a mistura ou produto de reação resultante da combinação de:

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

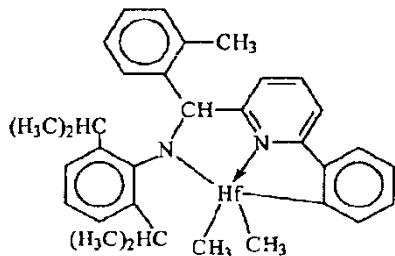
preferivelmente inferior a 5 por cento do índice de incorporação de comonômero de catalisador (A), e (c) um agente de translado de cadeia.

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

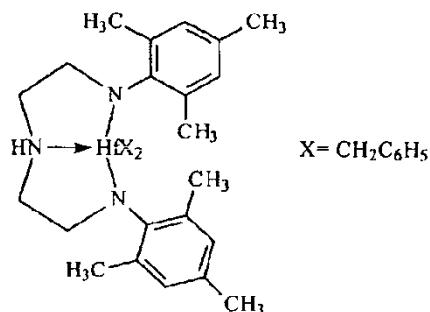
[0076] Catalisador (A1) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



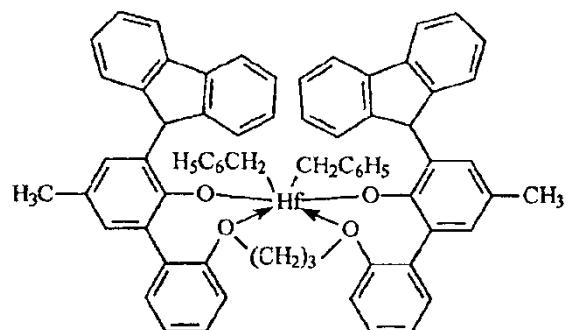
[0077] Catalisador (A2) é dimetil [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-metilfenil)(1,2-fenileno(6-piridin-2-diil)metano]háfnio, preparado de acordo com os ensinamentos de WO 03/40195, 2003US0204017, USSN 10/429.024, depositado em 2 de maio de 2003, e WO 04/24740.



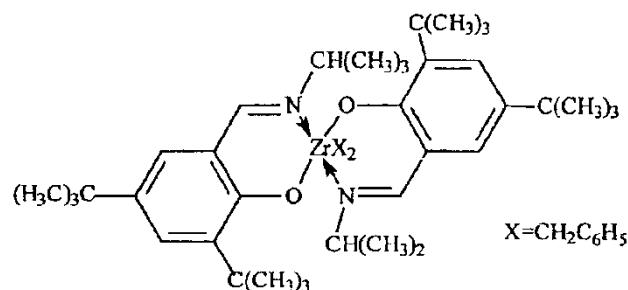
[0078] Catalisador (A3) é dibenzil bis[N,N'-(2,4,6-tri(metilfenil)amido)etilenodiamino]háfnio.



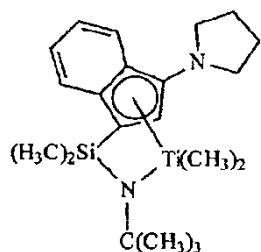
[0079] Catalisador (A4) é dibenzil bis(2-oxo-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)ciclohexano-1,2-diil zircônio (IV), preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2004/0010103.



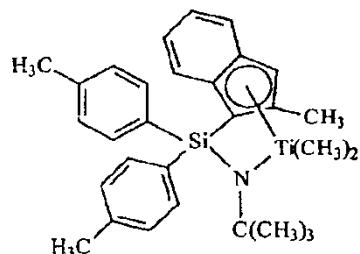
[0080] Catalisador (B1) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-*t*-butylfenileno)(1-(N-(1-metiletil)imino)metil)(2-oxo-3-oxoil)zircônio



[0081] Catalisador (B2) é dibenzil 1,2-bis-(3,5-di-*t*-butylfenileno)(1-(N-(2-metilciclohexil)-imino)metil)(2-oxo-3-oxoil)zircônio

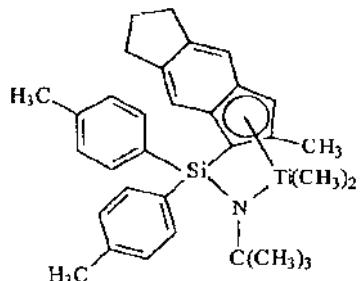


[0082] Catalisador (C1) é dimetil (t-butilamido)dimetil(3-N-pirrolil-1,2,3,3a,7a, η-inden-1-il)silanotitanânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de USP 6.268.444;

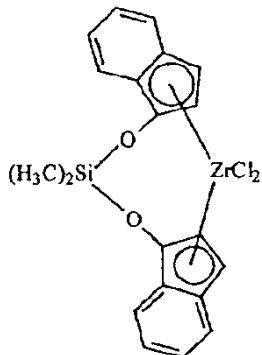


[0083] Catalisador (C2) é dimetil (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,7a, η-inden-1-il)silanotitanânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286;

[0084] Catalisador (C3) é dimetil (t-butilamido)di(4-metilfenil)(2-metil-1,2,3,3a,8a, η-s-indacen-1-il)silanotitanânio preparado substancialmente de acordo com os ensinamentos de US-A-2003/004286;



[0085] Catalisador (D1) é dicloreto de bis(dimetildisiloxano)(indeno-1-il)zircônio da Sigma-Aldrich:



Agentes de Translado

[0086] Os agentes de translado empregados incluem dietilzinco, di(i-butil)zinco, di(n-hexil)zinco, trietilalumínio, trioctilalumínio, trietilgálio, i-butilalumínio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilalumínio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilalumínio di(piridino-2-metóxido), bis(n-octadecil)i-butilalumínio, bis(di(n-pentil)amida de o-butilalumínio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido de n-octilalumínio, di(etil(1-naftil)amida) de n-octilalumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilalumínio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de n-octilalumínio, bis(dimetil(t-butil)silóxido de n-octilalumínio, (2,6-difenilfenóxido) de etilzinco, e (t-butóxido) de etilzinco.

[0087] Preferivelmente, o processo anteriormente citado assume a forma de um processo em solução contínua para formar copolímeros em bloco, especialmente copolímeros em multibloco, preferivelmente copolímeros em multibloco lineares de dois ou mais monômeros, mais especialmente etileno e uma olefina C₃₋₂₀ ou cicloolefina, e o mais especialmente etileno e uma α-olefina C₄₋₂₀, usando

catalisadores múltiplos que são incapazes de interconversão. Ou seja, os catalisadores são quimicamente distintos. Sob condições de polimerização em solução contínua, o processo é idealmente apropriado para polimerização de misturas de monômeros em altas conversões de monômero. Sob essas condições de polimerização, o translado do agente de translado de cadeia para o catalisador torna-se vantajoso em comparação com o crescimento de cadeia, e os copolímeros em multibloco, especialmente os copolímeros em multibloco lineares, são formados com alta eficiência.

[0088] Os interpolímeros da invenção podem ser diferenciados dos copolímeros aleatórios convencionais, de misturas físicas de polímeros, e de copolímeros em bloco preparados através de adição sequencial de monômero, catalisadores fluxionais, técnicas de polimerização viva aniônica ou catiônica. Em especial, se comparado com um copolímero aleatório dos mesmos monômeros e teor de monômero com cristalinidade ou módulo equivalente, os interpolímeros da invenção possuem resistência térmica melhor (mais alta) quando medida através de ponto de fusão, temperatura de penetração TMA mais alta, resistência à tração a alta temperatura mais alta, e/ou módulo de armazenamento de torsão a alta temperatura mais alto, conforme determinado por análise mecânica dinâmica. Se comparado com um copolímero aleatório contendo os mesmos monômeros e teor de monômero, os interpolímeros da invenção possuem deformação permanente à compressão mais baixa, particularmente a temperaturas elevadas, relaxamento de tensão mais baixo, resistência de arrasto mais alta, resistência à ruptura mais alta, resistência à blocagem mais alta, instalação mais rápida

devido à temperatura de cristalização (solidificação) mais alta, recuperação mais alta (especialmente a temperaturas elevadas), melhor resistência à abrasão, maior força de retração, e melhor aceitação de óleo e carga.

[0089] Os interpolímeros da invenção também exibem uma relação inédita de cristalização e distribuição de ramificação. Ou seja, os interpolímeros da invenção possuem uma diferença relativamente grande entre a temperatura de pico mais alta medida utilizando CRYSTAF e DSC como função de calor de fusão, especialmente se comparados com os copolímeros aleatórios contendo os mesmos monômeros e nível de monômero ou misturas físicas de polímeros, tal como uma mistura de um polímero de alta densidade e de um copolímero de densidade mais baixa, a uma densidade total equivalente. Acredita-se que essa característica inédita dos interpolímeros da invenção deve-se à distribuição inédita do comonômero em blocos na cadeia polimérica principal. Em especial, os interpolímeros da invenção podem compreender blocos alternados de teor de comonômero diferente (incluindo blocos de homopolímero). Os interpolímeros da invenção também compreendem uma distribuição em número e/ou tamanho de bloco de blocos de polímero de densidade e teor de comonômero diferentes, que é um tipo de distribuição Schultz-Flory. Além disso, os interpolímeros da invenção também possuem um perfil inédito de ponto de fusão de pico e de temperatura de cristalização que é substancialmente independente da densidade de polímero, módulo e morfologia. Numa concretização preferida, a ordem microcristalina dos polímeros demonstra esferulitos característicos e lâminas que são distinguíveis de copolímeros aleatório ou em bloco, mesmo

em valores PDI que são inferiores a 1,7, ou mesmo inferiores a 1,5, até mesmo inferior a 1,3.

[0090] Além disso, os interpolímeros da invenção podem ser preparados utilizando técnicas para influenciar o grau ou nível de formação de blocos. Ou seja, a quantidade de comonômero e a extensão de cada bloco ou segmento de polímero pode ser alterada controlando-se a relação e o tipo de catalisadores e do agente de translado, bem como a temperatura de polimerização, e outras variáveis de polimerização. Um benefício surpreendente deste fenômeno é a descoberta de que, à medida que o grau de formação de blocos é aumentada, as propriedades ópticas, resistência à ruptura e as propriedades de recuperação a alta temperatura são melhoradas. Em especial, a opacidade diminui, ao passo que as propriedades de transparência, resistência à ruptura e de recuperação a alta temperatura aumentam à medida que aumenta o número médio de blocos no polímero. Selecionando-se os agentes de translado e as combinações de catalisador com capacidade de transferência de cadeia desejada (altas taxas de translado com baixos níveis de terminação de cadeia) outras formas de terminação de polímero são eficientemente suprimidas. Consequentemente, observa-se pouca ou nenhuma eliminação de β -hidreto na polimerização de misturas de comonômero de etileno/ α -olefina de acordo com concretizações da invenção e os blocos cristalinos resultantes são altamente ou substancialmente completamente lineares, possuindo pouca ou nenhuma ramificação de cadeia longa.

[0091] Polímeros com extremidades de cadeia altamente cristalinas podem ser seletivamente preparados de acordo com concretizações da invenção. Em aplicações de elastômero, a

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

[0092] Os interpolímeros de etileno/α-olefina utilizados nas concretizações da invenção são preferivelmente interpolímeros de etileno com pelo menos uma α-olefina C₃-C₂₀. Copolímeros de etileno e uma α-olefina C₃-C₂₀ são especialmente preferidos. Os interpolímeros podem ainda compreender diolefina C₄-C₁₈ e/ou alquenilbenzeno. Comonômeros insaturados apropriados úteis para polimerização com etileno incluem, por exemplo, monômeros etenicamente insaturados,

dienos conjugados ou não-conjugados, polienos, alquenilbenzenos, etc. Exemplos de tais comonômeros incluem α-olefinas C₃-C₂₀ tais como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno e similares. 1-buteno e 1-octeno são especialmente preferidos. Outros monômeros incluem estireno, ou estirenos substituídos com alquila, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, e naftênicos (ex: ciclopenteno, ciclohexeno, e cicloocteno).

[0093] Embora os interpolímeros de etileno/α-olefina sejam polímeros preferidos, outros polímeros de etileno/α-olefina podem também ser usados. Olefinas são usadas na presente invenção referem-se a uma família de compostos baseados em hidrocarboneto insaturado com pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. Dependendo da seleção de catalisadores, qualquer olefina pode ser usada em concretizações da invenção. Preferivelmente, olefinas apropriadas são os compostos alifáticos e aromáticos C₃-C₂₀ contendo insaturação vinílica, bem como os compostos cílicos, tal como o ciclobuteno, ciclopenteno, diciclopentadieno e norborneno, inclusive, porém não limitado a, norborneno substituído na posição 5 e 6 com grupos hidrocarbila ou ciclohidrocarbila C₁-C₂₀. São também incluídas as misturas de tais olefinas, bem como as misturas de tais olefinas com compostos de diolefina C₄-C₄₀.

[0094] Exemplos de monômeros olefínicos incluem, porém não se restringem a propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, e 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-

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

[0095] Os processos de polimerização aqui descritos são bastante adequados para a produção de polímeros olefínicos compreendendo monômeros de monovinilideno aromáticos incluindo estireno, α -metil estireno, β -metil estireno, β -butilestireno e similares. Em especial, os interpolímeros compreendendo etileno e estireno podem ser preparados seguindo-se os ensinamentos da presente invenção. Opcionalmente, os copolímeros compreendendo etileno, estireno e uma alfa-olefina C₃-C₂₀, opcionalmente compreendendo um dieno C₄-C₂₀, com propriedades melhoradas podem ser preparados.

[0096] Monômeros de dieno não-conjugados apropriados podem ser um dieno de hidrocarboneto de cadeia linear, de cadeia ramificada ou cílico tendo de 6 a 15 átomos de carbono. Exemplos de dienos não-conjugados apropriados incluem, porém

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

[0097] Uma classe de polímeros desejáveis que pode ser preparada de acordo com as concretizações da invenção são os interpolímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina C_3-C_{20} , especialmente propileno, e opcionalmente um ou mais monômeros de dieno. α -olefinas preferidas para uso nesta concretização da presente invenção são designadas pela fórmula $CH_2=CHR^*$, onde R^* é um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de α -olefinas apropriadas

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

[0098] Devido ao fato de os polímeros contendo dieno compreenderem segmentos ou blocos alternados contendo maiores ou menores quantidades do dieno (inclusive nenhum) e α -olefina (inclusive nenhuma), a quantidade total de dieno e de α -olefina pode ser reduzida sem perda de propriedades de polímero posteriores. Ou seja, devido ao fato de os monômeros de dieno e de α -olefina serem preferencialmente incorporados a um único tipo de bloco de polímero em vez de uniformemente ou aleatoriamente em todo o polímero, eles são mais eficientemente utilizados e, posteriormente, a densidade de reticulação do polímero pode ser melhor controlada. Tais elastômeros reticuláveis e os produtos curados possuem propriedades vantajosas, inclusive maior resistência à tração e melhor recuperação elástica.

[0099] Em algumas concretizações, os interpolímeros da invenção feitos com dois catalisadores que incorporam quantidades de comonômero diferentes possuem uma relação de

peso de blocos formados de 95:5 a 5:95. Os polímeros elastoméricos possuem desejavelmente um teor de etileno de 20 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de α -olefina de 10 a 80 por cento, com base no peso total do polímero. Ainda preferivelmente, os polímeros elastoméricos em multibloco possuem um teor de etileno de 60 a 90 por cento, um teor de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um teor de α -olefina de 10 a 40 por cento, com base no peso total do polímero. Polímeros preferidos são polímeros de alto peso molecular, com um peso molecular médio ponderal (Mw) de 10.000 a cerca de 2.500.000, preferivelmente de 20.000 a 500.000, mais preferivelmente de 20.000 a 350.000 e uma polidispersidade inferior a 3,5, mais preferivelmente inferior a 3,0, e uma viscosidade Mooney (ML (1+4) 125°C) de 1 a 250. Mais preferivelmente, tais polímeros possuem um teor de etileno de 65 a 75 por cento, um teor de dieno de 0 a 6 por cento, e um teor de α -olefina de 20 a 35 por cento.

[0100] Os interpolímeros de etileno/ α -olefina podem ser funcionalizados incorporando-se pelo menos um grupo funcional em sua estrutura polimérica. Grupos funcionais representativos podem incluir, por exemplo, ácidos carboxílicos mono- e di-funcionais etilenicamente insaturados, anidridos de ácido carboxílico mono e di-funcionais etilenicamente insaturados, sais dos mesmos e ésteres dos mesmos. Tais grupos funcionais podem ser enxertados a um interpolímero de etileno/ α -olefina, ou pode ser copolimerizado com etileno e um comonômero adicional opcional para formar um interpolímero de etileno, o comonômero funcional e opcionalmente outro(s) comonômero(s). Meios para enxertar grupos funcionais no polietileno são

descritos, por exemplo, nas patentes americanas Nos. 4.762.890, 4.927.888 e 4.950.541, cujas descrições foram aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Um grupo funcional particularmente útil é o anidrido málico.

[0101] A quantidade do grupo funcional presente no interpolímero funcional pode variar. O grupo funcional pode estar tipicamente presente num interpolímero funcionalizado do tipo copolímero numa quantidade de cerca de pelo menos cerca de 1,0, preferivelmente de cerca de pelo menos 5 por cento em peso, e mais preferivelmente de cerca de pelo menos 7 por cento em peso. O grupo funcional estará tipicamente presente num interpolímero funcionalizado do tipo copolímero numa quantidade inferior a cerca de 40 por cento em peso, preferivelmente inferior a cerca de 30 por cento em peso, e mais preferivelmente inferior a cerca de 25 por cento em peso.

Métodos de Teste

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

Método GPG para as Amostras 1-4 e A-C

[0102] Um robô automatizado para manuseio de líquido equipado com uma agulha aquecida ajustada em 160°C é utilizado para adicionar 1,2,4-triclorobenzeno suficiente estabilizado com 300 ppm de Ionol para cada amostra de polímero secado para dar uma concentração final de 30 mg/ml. Uma pequena haste de agitação em vidro é colocada em cada tubo e as amostras aquecidas até 160°C durante 2 horas num agitador orbital aquecido girando a 250 rpm. A solução polimérica concentrada é então diluída em 1mg/ml utilizando o robô automatizado para manuseio de líquido e a agulha

aquecida ajustada em 160°C.

[0103] Um sistema Symyx Rapid GPC é usado para determinar os dados de peso molecular para cada amostra. Uma bomba Gilson 350 ajustada a uma taxa de escoamento de 2,0 ml/min é usada para bombear 1,2-diclorobenzeno purgado com hélio estabilizado com 300 ppm de Ionol como fase móvel através de três colunas Plgel de 10 micrômetros (μm) Mista B 300mm x 7,5 mm colocadas em série e aquecidas até 160°C. Um detector Polymer Labs ELS 1000 é utilizado com o Evaporador ajustado em 250°C, o Nebulizado é ajustado em 165°C e a taxa de fluxo de nitrogênio ajustada em 1,8 SLM a uma pressão de 60-80 psi (400-600 kPa) N_2 . As amostras de polímero são aquecidas até 160°C e cada amostra injetada num laço de 250 μl utilizando o robô de manuseio de líquido e uma agulha aquecida. São utilizadas análise em série das amostras de polímero utilizando dois laços ligados e injeções de sobreposição. Os dados de amostra são coletados e analisados utilizando-se Software Symyx Epoch™. Os picos são manualmente integrados e as informações sobre peso molecular reportadas não corrigidas contra uma curva de calibração padrão de poliestireno.

Método CRYSTAF Padrão

[0104] As distribuições de ramificação são determinadas através de fracionamento por análise de cristalização (CRYSTAF) utilizando uma unidade CRYSTAF 200 da PolymerChar, Valencia, Espanha. As amostras são dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C (0,66mg/mL) durante 1 hora e estabilizadas a 95°C durante 45 minutos. As temperaturas de amostragem variam de 95 a 30°C a uma taxa de resfriamento de 0,2°C/min. Um detector infravermelho é utilizado para medir as concentrações da solução de polímero. A concentração

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

[0105] A temperatura de pico CRYSTAF e a área identificada pelo módulo de análise de pico incluída no software CRYSTAF (Versão 2001.b, PolymerChar, Valencia, Espanha). A rotina de identificação de pico CRYSTAF identifica uma temperatura de pico como um máximo na curva dw/dT e a área entre as maiores inflexões positivas em qualquer lado do pico identificado na curva de derivação. Para calcular a curva CRYSTAF, os parâmetros de processamento preferidos estão com um limite de temperatura de 70°C e com parâmetros de suavização acima do limite de temperatura de 0,1, e abaixo do limite de temperatura de 0,3.

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

[0106] Os resultados da Calorimetria Diferencial Exploratória são determinados utilizando um equipamento Q1000 DSC modelo TAI equipado com um acessório de resfriamento RCS e um amostrador automático. É utilizado um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 ml/min. A amostra é prensada numa película fina e fundida na prensa a cerca de 175°C e então resfriada a ar até temperatura ambiente (25°C). 3-10 mg de material é então cortado num disco de 6mm de diâmetro, pesado com precisão, colocado num recipiente de alumínio leve (ca 50 mg) e então fechado. O comportamento térmico da amostra é investigado com o perfil de temperatura seguinte. A amostra é rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotérmica durante 3 minutos para remover qualquer histórico térmico anterior. A amostra é então resfriada até -40° C a uma taxa de

resfriamento de 10°C/min e mantida a -40°C durante 3 minutos. A amostra é então aquecida até 150°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas de resfriamento e de segundo aquecimento são registradas.

[0107] O pico de fusão DSC é medido como o máximo na taxa de fluxo de aquecimento (W/g) com respeito à linha de referência linear traçada entre -30°C e o final da fusão. O calor de fusão é medido como a área sob a curva de fusão entre -30°C e o final da fusão utilizando uma linha de referência linear.

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

[0108] O sistema cromatográfico de permeação de gel consiste de um instrumento Modelo PL-210 da Polymer Laboratories ou de um instrumento Modelo PL-220 da Polymer Laboratories. A coluna e os compartimentos de carrosel são operados a 140°C. São usadas três colunas Mixed-B de 10 microns da Polymer Laboratories. O solvente é o 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras são preparadas a uma concentração de 0,1 gramas de polímero em 50 mililitros de solvente contendo 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). As amostras são preparadas agitando-se levemente durante 2 horas a 160°C. O volume de injeção utilizado é de 100 microlitros e a taxa de escoamento é de 1,0 ml/minuto.

[0109] A calibração do conjunto de coluna GPC é realizada com 21 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580 a 8.400.000, dispostos em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma década de separação entre os pesos moleculares individuais. Os padrões são adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno

são preparados a 0,025 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 e 0,05 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Os padrões de poliestireno são dissolvidos a 80°C com leve agitação durante 30 minutos. As misturas de padrões estreitos são executadas primeiro e na ordem de peso molecular decrescente mais alto para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico de padrão de poliestireno são convertidos em pesos moleculares de polietileno utilizando a seguinte equação (conforme descrita em Williams e Ward, J.Polym.Sci., Polym.Let. 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = 0,431 (M_{\text{poliestireno}}).$$

[0110] Os cálculos de peso molecular equivalente de polietileno são realizados utilizando o software Viscotek TriSEC versão 3.0.

Deformação Permanente à Compressão

[0111] A deformação permanente à compressão é medida de acordo com ASTM D 395. A amostra é preparada empilhando-se discos redondos com 25,4 mm de diâmetro na espessura de 3,2mm, 2,0mm, e 0,25 mm até que se atinja uma espessura total de 12,7 mm. Os discos são cortados de placas moldadas por compressão de 12,7cm x 12,7 cm com uma prensa quente sob as seguintes condições: pressão zero durante 3 minutos a 190°C, seguido de 86 MPa durante 2 minutos a 190°C, seguido de resfriamento dentro da prensa com água corrente fria a 86 MPa.

Densidade

[0112] As amostras para medição de densidade são preparadas de acordo com ASTM D 1928. As medições são efetuadas no prazo de uma hora de prensagem da amostra

utilizando o Método B ASTM D792.

Módulo de Flexão/Secante/Módulo de Armazenamento

[0113] As amostras são moldadas por compressão utilizando ASTM D1928. Os módulos de flexão e secante 2% são medidos de acordo com ASTM D-790. O módulo de armazenamento é medido de acordo com ASTM D-5026-01 ou técnica equivalente.

Propriedades Ópticas

[0114] As películas com 0,4mm de espessura são moldadas por compressão utilizando uma prensa quente (Carver Modelo #4095-4PR1001R). As pelotas são colocadas entre folhas de politetrafluoroetileno, aquecidas até 190°C a 55 psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido de 1,3 MPa durante 3 minutos, e então 2,6 MPa durante 3 minutos. A película é então resfriada na prensa com água corrente fria a 1,3 MPa durante 1 minuto. As películas moldadas por compressão são usadas para medições ópticas, comportamento de tração, recuperação e relaxamento de tensão.

[0115] A transparência é medida utilizando um BYK Gardner Haze-gard conforme especificado em ASTM D 1746.

[0116] O brilho a 45° é medido utilizando um Medidor de Brilho Microgloss 45° da BYK Garner conforme especificado em ASTM D-2457.

[0117] A opacidade interna é medida utilizando um BYK Gardner Haze-gard baseado no Procedimento A de ASTM D 1003. Óleo mineral é aplicado à superfície da película para remover riscos superficiais.

Propriedades Mecânicas - Tração, Histerese e Ruptura

[0118] O comportamento tensão-deformação em tensão uniaxial é medido utilizando amostras de microtração segundo ASTM D 1708. As amostras são distendidas com um Instron a

500% min⁻¹ a 21°C. A resistência à tração e alongamento na ruptura são reportados de uma média de 5 amostras.

[0119] A histerese a 100% e 300% é determinada a partir de carga cíclica até 100% e 300% de deformações utilizando amostras de microtração ASTM D 1708 com um instrumento Instron™. A amostra é carregada e descarregada a 267 min⁻¹ durante 3 ciclos a 21°C. Os experimentos cíclicos a 300% e 80°C são conduzidos utilizando uma câmara ambiental. No experimento a 80°C, a amostra é deixada equilibrar durante 45 minutos à temperatura de teste antes do teste. No experimento cíclico com 300% de deformação e a 21°C, a tensão de retração a uma deformação de 150% do primeiro ciclo de descarga é registrada. A recuperação percentual para todos os experimentos é calculada a partir do primeiro ciclo de descarga utilizando a deformação na qual a carga retornou à linha de referência. A recuperação percentual é definida como:

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

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

[0120] O relaxamento de tensão é medido a uma deformação de 50 por cento e 37°C durante 12 horas utilizando um instrumento INSTRON™ equipado com uma câmara ambiental. A geometria de calibração foi de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Após equilibrar a 37°C durante 45 minutos na câmara ambiental, a amostra foi distendida até 50% de deformação a 333%min⁻¹. A tensão foi registrada como função de tempo durante 12 horas. O relaxamento de tensão percentual após 12 horas foi calculado utilizando a fórmula:

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

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

[0121] Os experimentos de ruptura com entalhe por tração são conduzidos nas amostras que possuem uma densidade de 0,88 g/cc ou menos utilizando um instrumento INSTRONTM. A geometria consiste de uma seção de aferição de 76mm x 13mm x 0,4mm com um corte por entalhe de 2 mm na amostra na metade de seu comprimento. A amostra é distendida a 508mm min⁻¹ a 21°C até que se quebre. A energia de ruptura é calculada como a área sob a curva de tensão-alongamento até deformação na carga máxima. É reportada uma média de pelo menos 3 amostras.

TMA

[0122] A Análise Mecânica Térmica (Temperatura de Penetração) é conduzida em discos moldados por compressão com 30mm de diâmetro x 3,3mm de espessura, formados a 180°C e sob pressão de moldagem de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados rapidamente a ar. O instrumento utilizado é o TMA 7 da Perkin Elmer. No teste, uma sonda com ponta de 1,5mm de raio (P/N N519-0416) é aplicada à superfície do disco de amostra com força de 1N. A temperatura é elevada em 5°C/ min a partir de 25°C. A distância de penetração da sonda é medida como função de temperatura. O experimento termina quando a sonda tiver penetrado 1mm para dentro da amostra.

DMA

[0123] A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) é medida em discos moldados por compressão formados numa prensa quente a 180°C a uma pressão de 10 MPa durante 5 minutos e então resfriados a água na prensa a 90°C/min. O teste é conduzido

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

[0124] Uma placa de 1,5mm é prensada e cortada numa barra de dimensões 32x12mm. A amostra é fixada em ambas as extremidades entre fixações separadas em 10mm (separação de pega ΔL) e submetida a sucessivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). Em cada temperatura, o módulo de torsão G' é medido numa frequência angular de 10 rad/s, a amplitude de deformação sendo mantida entre 0,1 por cento e 4 por cento para garantir que o torque seja suficiente e que a medição permaneça no regime linear.

[0125] Uma força estática inicial de 10g é mantida (modo de auto-tensão) para evitar afrouxamento na amostra quando a expansão térmica ocorrer. Como consequência, a separação de pega ΔL aumenta com a temperatura, especialmente acima do ponto de fusão ou de amolecimento da amostra de polímero. O teste pára na temperatura máxima ou quando o espaço entre as fixações atinge 65 mm.

Índice de Fusão

[0126] O índice de fusão, ou I_2 , é medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/2,16 kg. O índice de fusão, ou I_{10} , é também medido de acordo com ASTM D 1238, Condição 190°C/10 kg.

ATREF

[0127] A análise de Fracionamento por Eluição e Elevação de Temperatura Analítico (ATREF) é conduzida de acordo com o método descrito em USP 4.798.081 e Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobeloch, D.C.; Peat, I.R.; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*,

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

Análise ^{13}C NMR

[0128] As amostras são preparadas adicionando-se aproximadamente 3g de uma mistura 50/50 de tetracloroetano-d²/ortodiclorobenzeno a uma amostra de 0,4 g num tubo NMR 10mm. As amostras são dissolvidas e homogeneizadas aquecendo-se o tubo e seu conteúdo até 150°C. Os dados são coletados utilizando um espectrômetro JEOL ECLIPSETM 400 MHZ ou um espectrômetro Varian Unity PLUSTM 400 MHz, correspondendo a uma frequência de ressonância ^{13}C de 100,5 MHz. Os dados são adquiridos utilizando 4000 transientes por arquivo de dados com um retardo de repetição de pulso de 6 segundos. Para obter sinal-ruído mínimo para análise quantitativa, os arquivos de dados múltiplos são adicionados. A largura espectral é de 25.000 Hz com um tamanho de arquivo mínimo de pontos de dados de 32K. As amostras são analisadas a 130°C numa sonda de banda larga de 10mm. A incorporação de comonômero é determinada utilizando um método triade Randall (Randall, J.C.; JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989) aqui incorporado por referência em sua totalidade.

Fracionamento de Polímero através de TREF

[0129] O fracionamento TREF em larga escala é conduzido dissolvendo-se 15-20g de polímero em 2 litros de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) agitando-se por 4 horas a 160°C. A solução de polímero é forçada com 15 psig (100 kPa) de nitrogênio numa coluna de aço de 3 polegadas por 4 pés (7,6cm x 12 cm) carregada com uma mistura 60:40 (v:v) de glóbulos de vidro esféricos de qualidade técnica de malha 30-40(600-425 µm) (da Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801) e uma esfera de fio cortado em aço inoxidável com 0,028"diâmetro (0,7mm) (da Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY 14120). A coluna foi imersa numa camisa de óleo termicamente controlada, ajustada inicialmente em 160°C. A coluna é primeiramente resfriada balisticamente em até 125°C, e então lentamente resfriada para 20°C a 0,04°C por minuto e mantida durante 1 hora. TCB fresco é introduzido a cerca de 65 ml/min enquanto a temperatura é aumentada em 0,167°C por minuto.

[0130] Porções de eluente de aproximadamente 2000 ml da coluna TREF preparatória são coletadas num coletor de fração aquecida com 16 estações. O polímero é concentrado em cada fração utilizando um evaporador rotativo até que permaneça cerca de 50 a 100 ml da solução de polímero. As soluções concentradas são deixadas repousar da noite para o dia antes da adição de metanol excedente, filtração e enxágue (aprox.300-500 ml de metanol incluindo o enxágue final). A etapa de filtração é realizada numa estação de filtração de 3 posições assistida por vácuo utilizando papel de filtro revestido com 5,0 µm de politetrafluoroetileno (da Osmonics Inc., Cat.# Z50WP04750). As frações filtradas são secadas da

noite para o dia num forno a vácuo a 60°C e pesadas numa balança analítica antes de teste adicional.

Resistência de Fundido

[0131] A Resistência de Fundido (MS) é medida utilizando-se um reômetro capilar ajustado a uma matriz 20:1 com diâmetro de 2,1mm com um ângulo de entrada de aproximadamente 45 graus. Após equilibrar as amostras a 190°C durante 10 minutos, o pistão é operado a uma velocidade de 1 polegada/minuto (2,54 cm/minuto). A temperatura padrão de teste é de 190°C. A amostra é puxada uniaxialmente para um conjunto de espaços de aceleração localizados 100mm abaixo da matriz com uma aceleração de 2,4mm/seg². A força de tração necessária é registrada como função da velocidade de compensação dos cilindros de compressão. A força de tração máxima obtida durante o teste é definida como a resistência de fundido. No caso de fundido de polímero exibindo ressonância de tração, a força de tração antes do início da ressonância de tração foi considerada como resistência de fundido. A resistência de fundido é registrada em centiNewtons ("cN").

Catalisadores

[0132] O termo "da noite para o dia" refere-se a um tempo de aproximadamente 16-18 horas, o termo "temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de 20-25°C e o termo "alcanos mistos" refere-se a uma mistura comercialmente obtida de hidrocarbonetos alifáticos C₆₋₉ disponível no comércio sob a marca ISOPAR E® da Exxon Mobil Chemical Company. Caso o nome de um composto na presente invenção não esteja de acordo com sua representação estrutural, a representação estrutural terá prioridade. A síntese de todos

os complexos metálicos e a preparação de todos os experimentos de triagem foram conduzidas numa atmosfera de nitrogênio seco utilizando técnicas de caixa seca. Todos os solventes utilizados foram de grau HPLC e secados antes do uso.

[0133] MMAO refere-se a metilalumoxano modificado, um metilalumoxano modificado com triisobutilalumínio comercializado pela Akzo Nobel Corporation.

[0134] A preparação do Catalisador (B1) é conduzida como segue.

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

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

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

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

[0135] A preparação do catalisador (B2) é conduzida como segue.

a). Preparação de (1-(20metilciclohexil)etil) (2-oxoil-3,5-

di(t-butil)fenil)imina

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

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

[0136] Uma solução de bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imina (7,63g, 23,2 mmol) em 200 ml de tolueno é lentamente adicionada a uma solução de $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ (5,28g, 11,6 mmol) em 600 ml de tolueno. A solução amarelo-escura resultante é agitada durante 1 hora a 25°C. A solução é diluída com 680 ml de tolueno para dar uma solução com uma concentração de 0,00783M.

[0137] Cocatalisador 1. Uma mistura de sais de tetracis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquil C₁₄₋₁₈)amônio (adiante designado borato de armênio), preparada através de reação de uma trialquilamina de cadeia longa (ARMEENTMM2HT, da Akzo Nobel, Inc.), HCl e Li[B(C₆F₅)₄], substancialmente conforme descrito em USP 5.919.9883, Ex. 2.

[0138] Cocatalisador 2 - Sal de bis(tris(pentafluorofenil)-alumano)-2-undecilimidazolida de C₁₄₋₁₈ alquildimetilamônio misto, preparado de acordo com USP 6.395.671, Ex. 16.

[0139] Agentes de Translado. Os agentes de translado

empregados incluem dietilzinc (DEZ, SA1), di(i-butil)zinc (SA2), di(n-hexil)zinc (SA3), trietilalumínio (TEA, SA4), trioctilalumínio (SA5), trietilgálio (SA6), i-butilalumínio bis(dimethyl(t-butil)siloxano) (SA7), i-butilalumínio bis(di(trimethylsilyl)amida) (SA8), di(piridina-2-metóxido) de n-octilalumínio (SA9), bis(n-octadecil)i-butilalumínio (SA10), i-butilalumínio bis(di(n-pentil)amida) (SA11), bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de n-octilalumínio (SA12), n-octilalumínio di(etil(1-naftil)amida) (SA13), bis(t-buтиldimethylsилоксида) de etilalumínio (SA14), etilalumínio di(bis(trimethylsilyl)amida) (SA15), etilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA16), n-octilalumínio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) (SA17), bis(dimethyl(t-butil)siloxido) de n-octilalumínio (SA18), (2,6-difenilfenóxido) de etilzinc (SA19) e (t-butóxido) de etilzinc (SA20).

Exemplos 1-4, Comparativos A-C

Condições Gerais de Polimerização Paralela de Alta Produtividade

[0140] As polimerizações são conduzidas utilizando um reator de polimerização paralela de alta produtividade (PPR) da Symyx Technologies, Inc. e operado substancialmente de acordo com USP's 6.248.540, 6.030.917, 6.362.309, 6.306.658 e 6.316.663. As copolimerizações de etileno são conduzidas a 130°C e 200 psi (1,4 MPa) com etileno sob demanda utilizando 1,2 equivalentes de cocatalisador 1 com base no catalisador total utilizado (1,1 equivalentes quando MMAO está presente). Uma série de polimerizações são conduzidas num reator de pressão paralelo (PPR) contendo 48 células individuais de reator numa série de 6x8 que são equipados com um tubo de

vidro pré-pesado. O volume de trabalho em cada célula de reator é de 6000 μ l. Cada célula tem pressão e temperatura controlados com agitação provida por palhetas de agitação individuais. O gás de monômero e gás de resfriamento rápido são injetados diretamente na unidade PPR e controlados por válvulas automáticas. Os reagentes líquidos são roboticamente adicionados em cada célula de reator através de seringas e o solvente do reservatório é alcano misto. A ordem de adição é solvente de alcanos mistos (4ml), etileno, comonômero de 1-octeno (1ml), cocatalisador 1 ou mistura de cocatalisador 1/MMAO, agente de translado e catalisador ou mistura de catalisador. Quando uma mistura de cocatalisador 1 e MMAO ou uma mistura de dois catalisadores é utilizada, os reagentes são pré-misturados num frasco pequeno imediatamente antes da adição ao reator. Quando um reagente é omitido num experimento, a ordem de adição acima é mantida. As polimerizações são conduzidas por aproximadamente 1-2 minutos, até que os consumos predeterminados de etileno sejam alcançados. Após resfriamento rápido com CO, os reatores são resfriados e os tubos de vidro descarregados. Os tubos são transferidos para uma unidade de centrífuga/secagem a vácuo e secados durante 12 horas a 60°C. Os tubos contendo polímero seco são pesados e a diferença entre esse peso o peso vazio dá o rendimento líquido do polímero. Os resultados estão contidos na Tabela 2. Na Tabela 2 e em outra parte do pedido, os compostos comparativos são indicados com um asterisco (*).

[0141] Os Exemplos 1-4 demonstram a síntese de copolímero lineares em bloco através da presente invenção conforme evidenciado pela formação de um copolímero de MWD muito estreito, essencialmente monomodal quando DEZ está presente e

de um produto de distribuição de peso molecular amplo, bimodal (uma mistura de polímeros produzidos separadamente) na ausência de DEZ. Devido ao fato de o Catalisador (A1) ser conhecido por incorporar mais octeno do que o Catalisador (B1), os blocos e segmentos diferentes dos copolímeros resultantes da invenção são distinguíveis com base na ramificação ou densidade.

Tabela 1

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

¹ teor de cadeia C₆ ou maior por 1000 carbonos

² distribuição de peso molecular bimodal

[0142] Pode-se observar que os polímeros produzidos de acordo com a invenção possuem uma polidispersidade (M_w/M_n) relativamente estreita e teor de copolímero em bloco maior (trímero, tetrâmero, ou maior) do que os polímeros preparados na ausência de agente de translado.

[0143] Dados mais caracterizantes para os polímeros da Tabela 1 são determinados por referência às Figuras. Mais especificamente, os resultados DSC e ATREF mostram o seguinte:

[0144] A curva DSC para o polímero do Exemplo 1 mostra um ponto de fusão de 115,7°C (T_m) com um calor de fusão de 158,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 34,5°C com uma área de pico de 52,9 por cento. A diferença entre DSC T_m e TCrystaf é de 81,2°C.

[0145] A curva DSC para o polímero do Exemplo 2 mostra um pico com um ponto de fusão de 109,7°C (T_m) com um calor de fusão de 214,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 46,2°C com uma área de pico de 57,0 por cento. A diferença entre DSC T_m e TCrystaf é de 63,5°C.

[0146] A curva DSC para o polímero do Exemplo 3 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,7°C (T_m) com um calor de fusão de 160,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 66,1°C com uma área de pico de 71,8 por cento. A diferença entre DSC T_m e TCrystaf é de 54,6°C.

[0147] A curva DSC para o polímero do Exemplo 4 mostra um pico com um ponto de fusão de 104,5°C (T_m) com um calor de fusão de 170,7 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 30°C com uma área de pico de 18,2 por cento. A diferença entre DSC T_m e TCrystaf é de 74,5°C.

[0148] A curva DSC para o Exemplo Comparativo A* mostra um

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

[0149] A curva DSC para o Exemplo Comparativo B* mostra um ponto de fusão de 129,8°C (T_m) com um calor de fusão de 237,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 82,4°C com uma área de pico de 83,7 por cento. Ambos valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é alta. A diferença entre o DSC T_m e TCrystaf é de 47,4°C.

[0150] A curva DSC para o Exemplo Comparativo C* mostra um ponto de fusão de 125,3°C (T_m) com um calor de fusão de 143,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 81,8°C com uma área de pico de 34,7 por cento, bem como um pico cristalino mais baixo a 52,4°C. A separação entre os dois picos é compatível com a presença de um polímero de alta cristalinidade e de baixa cristalinidade. A diferença entre DSC T_m e TCrystaf é de 43,5°C.

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

[0151] As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificado (ISOPARTM da Exxon Mobil Chemical Company), etileno a 2,70 libras/hora (1,22 kg/hora), 1-octeno, e hidrogênio (se utilizado) são supridos para um reator de 3,8L equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a

pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de jato para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador 1 e para o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de válvulas de controle ou através de ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (quando utilizado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para liberar hidrogênio para o reator quando necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada mediante o uso de um trocador de calor antes de ingresso no reator. A corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componente de catalisador são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa e são combinadas com o solvente de lavagem de catalisador e introduzidas pelo fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 500 psig (3,45 MPa) com agitação vigorosa. O produto é removido pelas linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são rastreadas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida mediante adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando-se a mistura por um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida mediante passagem por um trocador de calor antes da desvolatização. O produto polimérico é recuperado através de extrusão utilizando-se uma extrusora desvolatizante e peletizador refrigerado a água. Detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 2. As propriedades selecionadas de polímero constam da Tabela 3.

Tabela 2
 Detalhes de Processo para Preparação de polímeros representativos

Ex.	C ₈ H ₁₆ kg/hr	Solv. kg/hr	H ₂ Sccm ¹	T °C	Cat A1 ² ppm	Fluxo por catA1 kg/hr	Cat B2 ³ ppm	Fluxo B2 kg/hr	Conc. DEZ %	Fluxo DEZ kg/hr	Conc. cocat ppm	Fluxo Cocat kg/hr	[C ₂ H ₄] / [DEZ] ⁴	Taxa de polímero ⁵ kg/hr	Conv % ⁶	Sólidos %	Efic. ⁷
D*	1.63	12.7	29.90	120	142.2	0.14	—	--	0.19	0.32	820	0.17	536	1.81	88.8	11.2	95.2
E*	"	9.5	5.00	"	--	--	109	0.10	0.19	"	1743	0.40	485	1.47	89.9	11.3	126.8
F*	"	11.3	251.6	"	71.7	0.06	30.8	0.06	--	--	"	0.11	—	1.55	88.5	10.3	257.7
5	"	"	—	"	"	0.14	30.8	0.13	0.17	0.43	"	0.26	419	1.64	89.6	11.1	118.3
6	"	"	4.92	"	"	0.10	30.4	0.08	0.17	0.32	"	0.18	570	1.65	89.3	11.1	172.7
7	"	"	21.70	"	"	0.07	30.8	0.06	0.17	0.25	"	0.13	718	1.60	89.2	10.6	244.1
8	"	"	36.90	"	"	0.06	"	"	"	0.10	"	0.12	1778	1.62	90.0	10.8	261.1
9	"	"	78.43	"	"	"	"	"	"	0.04	"	"	4596	1.63	90.2	10.8	267.9
10	"	"	0.00	123	71.1	0.12	30.3	0.14	0.34	0.19	1743	0.08	415	1.67	90.31	11.1	131.1
11	"	"	"	120	71.1	0.16	"	0.17	0.80	0.15	1743	0.10	249	1.68	89.56	11.1	100.6
12	"	"	"	121	71.1	0.15	"	0.07	"	0.09	1743	0.07	396	1.70	90.02	11.3	137.0
13	"	"	"	122	71.1	0.12	"	0.06	"	0.05	1743	0.05	653	1.69	89.64	11.2	161.9
14	"	"	"	120	71.1	0.05	"	0.29	"	0.10	1743	0.10	395	1.41	89.42	9.3	114.1
15	2.45	"	"	"	71.1	0.14	"	0.17	"	0.14	1743	0.09	282	1.80	89.33	11.3	121.3
16	"	"	"	122	71.1	0.10	"	0.13	"	0.07	1743	0.07	485	1.78	90.11	11.2	159.7
17	"	"	"	121	71.1	0.10	"	0.14	"	0.08	1743	"	506	1.75	89.08	11.0	155.6
18	0.69	"	"	121	71.1	"	"	0.22	"	0.11	1743	0.10	331	1.25	89.93	8.8	90.2
19	0.32	"	"	122	71.1	0.06	"	"	"	0.09	1743	0.08	367	1.16	90.74	8.4	106.0

* Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

¹ padrão cm³/min

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

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

⁴ razão molar no reator

⁵ taxa de produção de polímero

⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno no reator

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

Tabela 3
Propriedades de Polímeros Representativos

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

*Exemplo Comparativo, não exemplo da invenção

[0152] Os polímeros resultantes são testados por DSC e ATREF como nos exemplos anteriores. Os resultados são os seguintes:

[0153] A curva DSC para o polímero do Exemplo 5 mostra um pico com um ponto de fusão de 119,6°C (Tm) com um calor de fusão de 60,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 47,6°C com uma área de pico de 59,5 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 72,0°C.

[0154] A curva DSC para o polímero do Exemplo 6 mostra um pico com um ponto de fusão de 115,2°C (Tm) com um calor de fusão de 60,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 44,2°C com uma área de pico de 62,7 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 71,0°C.

[0155] A curva DSC para o polímero do Exemplo 7 mostra um pico com um ponto de fusão de 121,3°C (Tm) com um calor de fusão de 69,1 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 49,2°C com uma área de pico de 29,4 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 72,1°C.

[0156] A curva DSC para o polímero do Exemplo 8 mostra um pico com um ponto de fusão de 123,5°C (Tm) com um calor de fusão de 67,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 80,1°C com uma área de pico de 12,7 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 43,4°C.

[0157] A curva DSC para o polímero do Exemplo 9 mostra um pico com um ponto de fusão de 124,6°C (Tm) com um calor de fusão de 73,5 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 80,8°C com uma área de pico de 16,0 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 43,8°C.

[0158] A curva DSC para o polímero do Exemplo 10 mostra um pico com um ponto de fusão de 115,6°C (Tm) com um calor de

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

[0159] A curva DSC para o polímero do Exemplo 11 mostra um pico com um ponto de fusão de 113,6°C (Tm) com um calor de fusão de 70,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 39,6°C com uma área de pico de 25,2 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 74,1°C.

[0160] A curva DSC para o polímero do Exemplo 12 mostra um pico com um ponto de fusão de 113,2°C (Tm) com um calor de fusão de 48,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente não mostra nenhum pico igual ou superior a 30°C (Tcrysataf para fins de cálculo adicional é, portanto, ajustado em 30°C). O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 83,2°C.

[0161] A curva DSC para o polímero do Exemplo 13 mostra um pico com um ponto de fusão de 114,4°C (Tm) com um calor de fusão de 49,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 33,8°C com uma área de pico de 7,7 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 84,4°C.

[0162] A curva DSC para o polímero do Exemplo 14 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,8°C (Tm) com um calor de fusão de 127,9 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 72,9°C com uma área de pico de 92,2 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 47,9°C.

[0163] A curva DSC para o polímero do Exemplo 15 mostra um pico com um ponto de fusão de 114,3°C (Tm) com um calor de fusão de 36,2 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 32,3°C com uma área de pico de 9,8 por cento. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 82,0°C.

[0164] A curva DSC para o polímero do Exemplo 16 mostra um

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

[0165] A curva DSC para o polímero do Exemplo 17 mostra um pico com um ponto de fusão de 116,0°C (T_m) com um calor de fusão de 47,0 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 43,1°C com uma área de pico de 56,8 por cento. O delta entre DSC T_m e TCrystaf é de 72,9°C.

[0166] A curva DSC para o polímero do Exemplo 18 mostra um pico com um ponto de fusão de 120,5°C (T_m) com um calor de fusão de 141,8 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 70,0°C com uma área de pico de 94,0 por cento. O delta entre DSC T_m e TCrystaf é de 50,5°C.

[0167] A curva DSC para o polímero do Exemplo 19 mostra um pico com um ponto de fusão de 124,8°C (T_m) com um calor de fusão de 174,8 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 79,9°C com uma área de pico de 87,9 por cento. O delta entre DSC T_m e TCrystaf é de 45,0°C.

[0168] A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo D* mostra um pico com um ponto de fusão de 37,3°C (T_m) com um calor de fusão de 31,6 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 30,0°C. Esses dois valores são compatíveis com uma resina cuja densidade é baixa. O delta entre DSC T_m e TCrystaf é de 7,3°C.

[0169] A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo E* mostra um pico com um ponto de fusão de 124,0°C (T_m) com um calor de fusão de 179,3 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 79,3°C com uma área de pico de 94,6 por cento. Esses dois valores são compatíveis

com uma resina cuja densidade é alta. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 44,6°C.

[0170] A curva DSC para o polímero do Exemplo Comparativo F* mostra um pico com um ponto de fusão de 124,8°C (Tm) com um calor de fusão de 90,4 J/g. A curva CRYSTAF correspondente mostra o pico mais alto a 77,6°C com uma área de pico de 19,5 por cento. A separação entre os dois picos é compatível com a presença tanto de polímero de alta cristalinidade como de um polímero de baixa cristalinidade. O delta entre DSC Tm e TCrystaf é de 47,2°C.

Teste de Propriedade Física

[0171] As amostras de polímero são avaliadas quanto às propriedades físicas tais como propriedades de resistência a alta temperatura, conforme comprovado pelo teste de temperatura TMA, resistência de blocagem de pelota, recuperação a alta temperatura, deformação permanente à compressão e relação de módulo de armazenamento, G'(25°C)/G'(100°C). Diversos polímeros disponíveis no comércio são incluídos nos testes: Comparativo G* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY®, da The Dow Chemical Company), Comparativo H* é um copolímero de etileno/1-octeno elastomérico, substancialmente linear (AFFINITY® EG8100, da The Dow Chemical Company), Exemplo Comparativo I* é um copolímero de etileno/1-octeno substancialmente linear (AFFINITY® PL1840, da The Dow Chemical Company), Exemplo Comparativo J* é um copolímero em tribloco de estireno/butadieno/estireno (KRATON™ G1652, da KRATON Polymers), Exemplo Comparativo K* é um vulcanizado termoplástico (TPV, uma mistura de poliolefina contendo nela disperso um elastômero reticulado). Os resultados são

apresentados na Tabela 4.

Tabela 4

Propriedades Mecânicas a alta temperatura

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

[0172] Na Tabela 4, o Exemplo Comparativo F* (que é uma mistura física dos dois polímeros resultantes de polimerizações simultâneas utilizando catalisador A1 e B1) possui uma temperatura de penetração de 1mm de cerca de 70°C, ao passo que os Exemplos 5-9 possuem uma temperatura de penetração de 1mm de 100°C ou maior. Além disso, os exemplos 10-19 possuem uma temperatura de penetração de 1mm maior que

85°C, sendo que a maioria tem uma temperatura TMA de 1mm superior a 90°C ou ainda maior que 100°C. Isso mostra que os polímeros novos possuem melhor estabilidade dimensional a temperaturas mais altas, se comparados com uma mistura física. O Exemplo Comparativo J* (um SEBS comercial) possui uma boa temperatura 1mm de cerca de 107°C, mas uma deformação permanente à compressão muito precária de cerca de 100%, tendo também apresentado falha na recuperação (quebra de amostra) durante uma recuperação de deformação de 300% a alta temperatura (80°C). Assim, os polímeros exemplificados possuem uma combinação inédita de propriedades não disponíveis mesmo em alguns elastômeros termoplásticos de alto desempenho encontrados no comércio.

[0173] De forma similar, a Tabela 4 mostra uma relação de módulo de armazenamento baixa (boa), $G'(25°C)/G'(100°C)$ para os polímeros da invenção de 6 ou menos, sendo que uma mistura física (Exemplo Comparativo F*) possui uma relação de módulo de armazenamento de 9 e um copolímero de etileno/octeno aleatório (Exemplo Comparativo G*) de densidade similar possui uma relação de módulo de armazenamento de magnitude maior (89). É desejável que a relação de módulo de armazenamento de um polímero seja tão próxima de 1 quanto possível. Tais polímeros não serão relativamente afetados por temperatura, e os artigos fabricados feitos com tais polímeros podem ser proveitosamente empregados numa ampla faixa de temperatura. Essa característica de baixa relação de módulo de armazenamento e independência de temperatura é particularmente útil em aplicações de elastômero tal como em formulações adesivas sensíveis à pressão.

[0174] Os dados na Tabela 4 também mostram que os

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

[0175] A deformação permanente à compressão a alta temperatura (70°C) para os polímeros da invenção é geralmente boa, significando geralmente inferior a cerca de 80 por cento, preferivelmente inferior a cerca de 70 por cento, e especialmente inferior a cerca de 60 por cento. Ao contrário, os Exemplos Comparativos F*, G*, H* e J* possuem uma deformação permanente à compressão a 70°C de 100 por cento (o valor máximo possível, indicando nenhuma recuperação). A boa deformação permanente à compressão a alta temperatura (valores numéricos baixos) é especialmente necessária para aplicações, tais como gaxetas, perfis de janela, anéis "o-ring", e similares.

Tabela 5
Propriedades Mecânicas a Temperatura Ambiente

Ex	Módulo de flexão (Mpa)	Módulo de tração (Mpa)	Resist. à tração na ruptura ¹ (%)	Alongamento na ruptura ¹ (%)	Resist. à tração (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)	Abrasão: perda de volume (nm ³)	Resist. à ruptura comentalhe por tração (mJ)	100% Recuperação deformaçao 21°C (percentual)	300% Recuperação deformaçao 21°C (percentual)	Tensão retrativa a 150% deforação (kPa)	Deformação permanente à compressão 21°C (Percentual)	Relaxamento ² de tensão a 50% de formaçao
D*	12	5	—	—	10	1074	—	—	91	83	760	—	—
E*	895	589	—	—	31	1029	—	—	—	—	—	—	—
F*	57	46	—	—	12	824	93	339	78	65	400	42	—
5	30	24	14	951	16	1116	48	—	87	74	790	14	33
6	33	29	—	—	14	938	—	—	—	75	861	13	—
7	44	37	15	846	14	854	39	—	82	73	810	20	—
8	41	35	13	785	14	810	45	461	82	74	760	22	—
9	43	38	—	—	12	823	—	—	—	—	—	25	—
10	23	23	—	—	14	902	—	—	86	75	860	12	—
11	30	26	—	—	16	1090	—	976	89	66	510	14	30
12	20	17	12	961	13	931	—	1247	91	75	700	17	—
13	16	14	—	—	13	814	—	691	91	—	—	21	—
14	212	160	—	—	29	857	—	—	—	—	—	—	—
15	18	14	12	1127	10	1573	—	2074	89	83	770	14	—
16	23	20	—	—	12	968	—	—	88	83	1040	13	—
17	20	18	—	—	13	1252	—	1274	13	83	920	4	—
18	323	239	—	—	30	808	—	—	—	—	—	—	—
19	706	483	—	—	36	871	—	—	—	—	—	—	—
G*	15	15	—	—	17	1000	—	746	86	53	110	27	50
H*	16	15	—	—	15	829	—	569	87	60	380	23	—
I*	210	147	—	—	29	697	—	—	—	—	—	—	—
J*	—	—	—	—	32	609	—	—	93	96	1900	25	—
K*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—

¹ Testado a 51 cm/minuto

² Medido a 38°C durante 12 horas

[0176] A Tabela 5 mostra resultados das propriedades mecânicas para os novos polímeros, bem como para os diversos polímeros comparativos à temperatura ambiente. Pode-se observar que os polímeros da invenção possuem resistência à abrasão muito boa quando testados de acordo com ISO 4649, geralmente mostrando um volume inferior a cerca de 90 mm³, preferivelmente inferior a cerca de 80 mm³, e especialmente inferior a cerca de 50 mm³. Nesse teste, números mais altos indicam perda de volume maior e consequentemente, menor resistência à abrasão.

[0177] A resistência à ruptura, medida pela resistência a ruptura com entalhe por tração dos polímeros da invenção é geralmente de 1000 mJ ou maior, conforme mostra a Tabela 5. A resistência à tração para os polímeros da invenção pode ser tão alta quanto 3000 mJ, ou ainda tão alta quanto 5000 mJ. Os polímeros comparativos geralmente possuem resistências à tração não superiores a 750 mJ.

[0178] A Tabela 5 também mostra que os polímeros da invenção possuem melhor tensão retrativa a uma deformação de 150 por cento (demonstrada por valores de tensão retrativa mais altos) do que algumas amostras comparativas. Os Exemplos Comparativos F*, G* e H* possuem valor de tensão retrativa a uma deformação de 150 por cento de 400 kPa ou menos, ao passo que os polímeros da invenção possuem valores de tensão retrativa a uma deformação de 150 por cento de 500 kPa (Ex.11) a tão alta quanto cerca de 1100 kPa (Ex.17). Os polímeros com valores de tensão retrativa maiores que 150 por cento seria úteis nas aplicações elásticas, tais como fibras elásticas e tecidos, especialmente não tecidos. Outras aplicações incluem fraldas, artigos de higiene, aplicações de

cós em vestuário para uso médico, tais como tiras e cós elástico.

[0179] A Tabela 5 também mostra que o relaxamento de tensão (a 50% de deformação) é também melhorado (menos) nos polímeros da invenção, se comparados, por exemplo, ao Exemplo Comparativo G*. Menor relaxamento de tensão significa que o polímero retém melhor sua força em aplicações tais como fraldas e outros vestuários onde se deseja retenção de propriedades elásticas em longos períodos de tempo a temperaturas corporais.

Teste Óptico

Tabela 6

Propriedades Ópticas de Polímero

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

[0180] As propriedades ópticas reportadas na Tabela 6 baseiam-se em películas moldadas por compressão

substantialmente sem orientação. As propriedades ópticas dos polímeros podem variar em faixas amplas, devido à variação no tamanho do cristalito, resultante da variação na quantidade de agente de translado de cadeia empregado na polimerização.

Extração de Copolímeros em Multibloco

[0181] Os estudos de extração dos polímeros dos Exemplos 5, 7 e Exemplo Comparativo E* são conduzidos. Nos experimentos, a amostra de polímero é pesada dedal de extração de frita de vidro e adaptado a um extrator do tipo Kumagawa. O extrator com a amostra é purgado com nitrogênio, e um frasco de fundo redondo de 500 ml é carregado com 350 ml de dietil éter. O frasco é então adaptado ao extrator. O éter é aquecido durante a agitação. O tempo é anotado quando o éter começa a condensar no dedal, e a extração é deixada prosseguir sob nitrogênio durante 24 horas. Neste momento, o aquecimento é interrompido e a solução deixada esfriar. Qualquer éter remanescente no extrator é retornado para o frasco. O éter no frasco é evaporado sob vácuo à temperatura ambiente, e os sólidos resultantes são purgados a seco com nitrogênio. Qualquer resíduo é transferido para um frasco pesado utilizando lavagens sucessivas com hexano. As lavagens combinadas de hexano são então evaporadas com outra purga de nitrogênio, e o resíduo secado sob vácuo da noite para o dia a 40°C. Qualquer éter remanescente no extrator é purgado a seco com nitrogênio. Um segundo frasco limpo de fundo redondo carregado com 350 ml de hexano é então conectado ao extrator. O hexano é aquecido até refluxo com agitação e mantido sob refluxo durante 24 horas após se observar pela primeira vez condensação de hexano no dedal. O aquecimento é então interrompido e o frasco deixado esfriar. Qualquer hexano

remanescente no extrator é transferido de volta ao frasco. O hexano é removido por evaporação sob vácuo à temperatura ambiente, e o qualquer resíduo restante no frasco é transferido para um frasco pesado em lavagens sucessivas com hexano. O hexano no frasco é evaporado através de purga com nitrogênio e o resíduo secado a vácuo da noite para o dia a 40°C.

[0182] A amostra de polímero restante no dedal após extração é transferida do dedal para um frasco pesado e secada a vácuo da noite para o dia a 40°C. Os resultados constam da Tabela 7.

Tabela 7

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

¹ Determinado por ¹³C NMR

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

Para Exemplos 19A-I

[0183] As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator bem misturado computadorizado. O solvente de alcanos mistos purificados (ISOPARTME da ExxonMobil Chemical Company), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (se utilizado) são combinados e alimentados a um reator de 27 galões. As alimentações ao reator são medidas por controladores de massa-fluxo. A temperatura da corrente de alimentação é controlada mediante uso de um trocador de calor refrigerado a glicol antes de ingresso no reator. As soluções de componente catalisador são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa. O reator é operado cheio de líquido a uma pressão de aproximadamente 550 psig. Quando da saída do reator, água e aditivo são injetados na solução de polímero. A água hidroliza os catalisadores, e conclui as reações de polimerização. A solução pós-reator é então aquecida em preparação para uma desvolatização em dois estágios. O solvente e os monômeros não reagidos são removidos durante o processo de desvolatização. O fundido de polímero é bombeado para uma matriz para corte de pelota submerso.

Para Exemplo 19J

[0184] As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator de autoclave computadorizado equipado com agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificados (ISOPARTME da ExxonMobil Chemical Company), etileno a 2,70 lbs/hora (1,22 kg/h), 1-octeno e hidrogênio (se utilizados) são supridos a um reator de 3,8 L equipado com camisa para

controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de lavagem para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador e para o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de válvulas de controle ou através de ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno, e hidrogênio (quando utilizado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para liberar hidrogênio para o reator quando necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada mediante o uso de um trocador de calor antes de ingresso no reator. A corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componente de catalisador são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa e são combinadas com o solvente de lavagem de catalisador e introduzidas pelo fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 500 psig (3,45 MPa) com agitação vigorosa. O produto é removido pelas linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são rastreadas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida mediante adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando-se a mistura por um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida mediante passagem por um trocador de calor antes da desvolatização. O produto polimérico é recuperado através de extrusão utilizando-se uma extrusora

desvolatizante e peletizador refrigerado a água.

[0185] Os detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela 8. As propriedades selecionadas de polímero constam das Tabelas 9A-C.

[0186] Na Tabela 9B, os exemplos da invenção 19F e 19G mostram deformação imediata baixa em torno de 65-70% de esforço após 500% alongamento.

Tabela 8 – Condições de Polimerização

Ex.	C ₂ H ₄ 1b/h	C ₈ H ₁₆ 1b/h	Solv. 1b/h	H ₂ Sccm ¹	T °C	Conc cat A1 ² ppm	Fluxo Cat A1 1b/h	Conc cat B2 ³ ppm	Fluxo cat B2 1b/h	Conc DEZ % em peso	Fluxo DEZ 1b/h	Conc cocat 1 ppm	Fluxo cocat 1 1b/h	Conc cocat 2 ppm	Fluxo Cocat 2 1b/h	[Zn] ⁴ em polí- mero ppm	Taxa de polí- mero ⁵ 1b/h	Conv ⁶ % peso	% em peso polí- mero	Efic. ⁷
19A	55.29	32.03	323.03	101	120	600	0.25	200	0.42	3.0	0.70	4500	0.65	525	0.33	248	83.94	88.0	17.28	297
19B	53.95	28.96	325.3	577	120	600	0.25	200	0.55	3.0	0.24	4500	0.63	525	0.11	90	80.72	88.1	17.2	295
19C	55.53	30.97	324.37	550	120	600	0.216	200	0.609	3.0	0.69	4500	0.61	525	0.33	246	84.13	88.9	17.16	293
19D	54.83	30.58	326.33	60	120	600	0.22	200	0.63	3.0	1.39	4500	0.66	525	0.66	491	82.56	88.1	17.07	280
19E	54.95	31.73	326.75	251	120	600	0.21	200	0.61	3.0	1.04	4500	0.64	525	0.49	368	84.11	88.4	17.43	288
19F	50.43	34.80	330.33	124	120	600	0.20	200	0.60	3.0	0.74	4500	0.52	525	0.35	257	85.31	87.5	17.09	319
19G	50.25	33.08	325.61	188	120	600	0.19	200	0.59	3.0	0.54	4500	0.51	525	0.16	194	83.72	87.5	17.34	333
19H	50.15	34.87	318.17	58	120	600	0.21	200	0.66	3.0	0.70	4500	0.52	525	0.70	259	83.21	88.0	17.46	312
19I	55.02	34.02	323.59	53	120	600	0.44	200	0.74	3.0	1.72	4500	0.70	525	165	600	86.63	88.0	17.6	275
19J	7.46	9.04	50.6	47	120	150	0.22	76.7	0.36	0.5	0.19	–	–	–	–	–	–	–	–	–

¹ padrão cm³/min² [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil)(6-piridin-2-diil)metano] hafônio dimetila³ bis-(1-(2-metilciclohexil)etil)(2-oxoil-3,5-di(t-butil)fenil)imino) zircônio dimetila⁴ ppm no produto final calculado por balanço de massa⁵ taxa de produção de polímero⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno em reator⁷ eficiência, kg polímero/g M onde g M = g Hf + g Z

Tabela 9A - Propriedades Físicas do Polímero

Ex.	Densi-dade (g/cc)	I2	I10	I10/12	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Calor fusão (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	TCRYSTAF (°C)	Tm-CRYSTAF (°C)	Área de pico CRYSTAF (% em peso)
19A	0.8781	0.9	6.4	6.9	123700	61000	2.0	56	119	97	46	73	40
19B	0.8749	0.9	7.3	7.8	133000	44300	3.0	52	122	100	30	92	76
19C	0.8753	5.6	38.5	6.9	81700	37300	2.2	46	122	100	30	92	8
19D	0.8770	4.7	31.5	6.7	80700	39700	2.0	52	119	97	48	72	5
19E	0.8750	4.9	33.5	6.8	81800	41700	2.0	49	121	97	36	84	12
19F	0.8652	1.1	7.5	6.8	124900	60700	2.1	27	119	88	30	89	89
19G	0.8649	0.9	6.4	7.1	135000	64800	2.1	26	120	92	30	90	90
19H	0.8654	1.0	7.0	7.1	131600	66900	2.0	26	118	88	—	—	—
19I	0.8774	11.2	75.2	6.7	66400	33700	2.0	49	119	99	40	79	13
19J	0.8995	5.6	39.4	7.0	75500	29900	2.5	101	122	106	—	—	—

Tabela 9B - Propriedades Físicas de Polímero de Película Moldada por Compressão

Exemplo	Densidade (g/cm ³)	Índice de fusão (g/10 min)	Deformação imediata após 100% esforço (%)	Deformação imediata após 300% esforço (%)	Deformação imediata após 500% esforço (%)	Recuperação após 100% (%)	Recuperação após 300% (%)	Recuperação após 500% (%)
19A	0.878	0.9	15	63	131	85	79	74
19B	0.877	0.88	14	49	97	86	84	81
19F	0.865	1	—	—	70	—	87	86
19G	0.865	0.9	—	—	66	—	—	87
19H	0.865	0.92	—	39	—	—	87	—

Tabela 9C - Índice Médio de Bloco para PolímerosRepresentativos¹

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

¹ Informações adicionais relativas ao cálculo dos índices de bloco para os diversos polímeros estão descritas no Pedido de Patente Americana No. Série_____ (inserir se conhecido) intitulado "Ethylene/α-Olefin Interpolymers" depositado em 15 de março de 2006, em nome de Colin L.P.Shan, Lonnie Hazlitt, et al., e concedido a Dow Global Technologies Inc., cuja descrição foi aqui incorporada por referência em sua totalidade.

² $Zn/C_2 * 1000 = (\text{fluxo de alimentação Zn} * \text{concentração Zn} / 1000000 / M_w \text{ de Zn}) (\text{fluxo de alimentação de etileno total} * (\text{taxa de conversão de etileno 1-fracionada}) / M_w \text{ de Etíleno}) * 1000$. Queira observar que "Zn" em "Zn/C₂*1000" refere-se à quantidade de zinco em dietil zinco ("DEZ") utilizada no processo de polimerização, e "C₂" refere-se à quantidade de etileno utilizada no processo de polimerização. [0187] O interpolímero de etileno/α-olefina em multibloco específico e a quantidade empregada como modificador de impacto variarão dependendo, entre outras variáveis, do polímero a ser modificado por impacto, da aplicação, e das propriedades desejadas. Descobriu-se que se for desejado impacto a baixa temperatura então um interpolímero em multibloco de etileno/α-olefina utilizando relativamente mais agente de translado de cadeia pode ser mais útil. Embora

qualquer quantidade de agente de translado possa ser útil, é preferível com frequência preparar o interpolímero utilizando de cerca de 50 a cerca de 300 ppm de agente de translado de cadeia. Embora não desejando se vincular a nenhuma teoria específica, acredita-se que isso frequentemente resulta numa morfologia núcleo-invólucro múltiplo conforme descrito, por exemplo, no pedido PCT No. PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 1005, que reivindica prioridade ao Pedido Provisório Americano No. 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004. Para fins da prática de patente americana, o conteúdo de dito pedido provisório e PCT são aqui incorporados por referência em sua totalidade.

[0188] Também descobriu-se que até uma certa medida, a eficiência de endurecimento (a quantidade de melhoria esperada de uma quantidade mínima de modificador de impacto) é melhorada à medida que a densidade do interpolímero em multibloco de etileno/α-olefina é reduzida. Por este motivo, é frequentemente desejado empregar um interpolímero com uma densidade de cerca de 0,85 a cerca de 0,93 g/cc.

[0189] A quantidade de interpolímero em multibloco de etileno/α-olefina empregada variará dependendo, entre outras variáveis, do polímero a ser modificado por impacto, da aplicação, e das propriedades desejadas. Tipicamente, uma quantidade modificadora de impacto é empregada para manter ou aumentar a resistência ao impacto Izod com entalhe a 20° C em pelo menos 5%, preferivelmente em cerca de pelo menos 10%, mais preferivelmente em pelo menos cerca de 15% sobre uma composição similar sem interpolímero em multibloco de etileno/α-olefina. Se também se desejar propriedades de impacto a baixa temperatura, então pode-se empregar uma

quantidade suficiente para manter ou aumentar a resistência ao impacto Izod com entalhe a -20° C em cerca de pelo menos 5%, preferivelmente em cerca de pelo menos 10%, mais preferivelmente em cerca de pelo menos 15% sobre uma composição similar sem interpolímero de etileno/α-olefina. Essa quantidade pode ser igual ou diferente da quantidade empregada para manter ou aumentar a resistência ao impacto Izod com entalhe a 20° C.

[0190] As quantidades de ingredientes empregados diferirão, dependendo, entre outras coisas, da aplicação e das propriedades desejadas. Com frequência, a relação de peso de copolímero em multibloco para poliolefina pode ser de cerca de 49:51 a cerca de 5:95, mais preferivelmente de 35:65 a cerca de 10:90. Preferivelmente, é desejável empregar pelo menos cerca de 1, preferivelmente pelo menos cerca de 5, mais preferivelmente pelo menos cerca de 10, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 20 por cento em peso do interpolímero em multibloco de etileno/α-olefina ou mistura como modificador de impacto. De forma similar, é desejável empregar não mais que cerca de 50, preferivelmente não mais que cerca de 35, mais preferivelmente não mais que cerca de 25 por cento em peso do interpolímero em multibloco de etileno/α-olefina ou mistura como modificador de impacto.

Composições Poliméricas que podem ser Modificadas por Impacto

[0191] Quase toda composição polimérica termoplástica pode ser benficialmente modificada por impacto mediante adição de um ou mais interpolímeros em multibloco de etileno/α-olefina conforme discutido acima. Tais composições poliméricas compreendem poliuretanos termoplásticos (ex: PellathaneTM ou IsoplastTM fabricado pela The Dow Chemical Company), cloretos

de polivinila (PVCs), estirênicos, poliolefinas (inclusive, por exemplo, copolímeros de etileno/monóxido de carbono (ECO), ou copolímeros ECO lineares alternados, tais como os descritos por U.S.Ser.No.08/009, depositado em 22 de janeiro de 1993 (abandonado no momento) em nome de John G.Hefner e Brian W.S.Kolthammer, intitulado "Improved Catalysts for the Preparation of Linear Carbon Monoxide/Alpha Olefin Copolymers", cuja descrição foi aqui incorporada por referência, e polímeros de etileno/propileno monóxido de carbono (EPCO)), diversos termoplásticos de engenharia (ex: policarbonato, poliéster termoplástico, poliamidas (ex: náilon), poliacetais, ou polissulfonas), e suas misturas. Geralmente, os polímeros poliolefínicos que podem ser mais frequentemente usados são o polietileno (ex: polietileno de alta densidade, tal como o produzido pelos processos de polimerização em pasta ou fase gasosa) ou polímeros à base de polipropileno ou propileno.

[0192] As propriedades do polietileno de alta densidade (HDPE) útil na presente invenção variam dependendo da aplicação desejada. Tipicamente, HDPE útil possui uma densidade maior que $0,94\text{g/cm}^3$. Preferivelmente, a densidade é maior que $0,95\text{ g/cm}^3$, porém inferior a cerca de $0,97\text{ g/cm}^3$. O HDPE pode ser produzido através de qualquer processo, inclusive os processos de catalisador Cr e Ziegler-Natta. O peso molecular do HDPE para uso na presente invenção varia dependendo da aplicação, mas pode ser convenientemente indicado utilizando medição de fluxo de fundido de acordo com ASTM D-1238-03, Condição $190^\circ\text{C}/2,16\text{kg}$ e Condição $190^\circ\text{C}/5,0\text{kg}$ que são conhecidos como I_2 e I_5 , respectivamente. As determinações de fluxo de fundido podem também ser conduzidas

com pesos ainda maiores, tal como de acordo com ASTM D-1238, Condição 190°C/10,0 kg e Condição 190°C/21,6 kg e são conhecidos como I_{10} e I_{21} , respectivamente. A taxa de fluxo de fundido é usada em polímeros à base de propileno e é inversamente proporcional ao peso molecular do polímero. A taxa de fluxo de fundido (MFR) é testada de acordo com ASTM D 1238, Condição 230°C/2,16 kg (anteriormente Condição L). Assim, quanto mais alto o peso molecular, mais baixa a taxa de fluxo de fundido, embora a relação não seja linear. Os limites mais baixos para o índice de fusão (I_2) para o HDPE útil na presente invenção varia largamente, dependendo da aplicação, como por exemplo, moldagem por sopro ou moldagem por injeção, etc., mas é geralmente de cerca de pelo menos 0,1 gramas/10 minutos (g/10 min), preferivelmente de cerca de 0,5g/10 min, especialmente de cerca de 1g/10 min até um limite alto de índice de fusão de cerca de 80g/10 min, preferivelmente até cerca de 25g/10 min, e especialmente até cerca de 20g/10 min. O peso molecular do HDPE para uso na presente invenção, especialmente para aplicações em tubos, varia dependendo da aplicação, podendo também ser indicado utilizando uma medição de fluxo de fundido de acordo com ASTM D-1238, Condição 190°C/5kg (e também conhecido como I_5). Os limites mais baixos para o índice de fusão (I_5) para o HDPE útil na presente invenção é geralmente de cerca de 0,1 gramas/10 minutos (g/10 min), preferivelmente de cerca de 0,2g/10 min, até um limite de índice de fusão alto de cerca de 0,6g/10 min. A distribuição de peso molecular (M_w/M_n) do HDPE pode ser estreita ou ampla, como por exemplo M_w/M_n de cerca de 2 até tão alto quanto 40.

[0193] O polipropileno está geralmente na forma isotática

de homopolímero de polipropileno, embora outras formas de polipropileno possam também ser usadas (ex.: sindiotática ou atática). Os copolímeros de impacto de polipropileno (ex.: aqueles em que uma etapa de copolimerização secundária reagindo etileno com o propileno é empregada) e copolímeros aleatórios (também modificados em reator e geralmente contendo 1,5-7% de etileno copolimerizado com o propileno), podem também ser usados nas formulações de TPO aqui descritas. Uma descrição completa de diversos polímeros de polipropileno está contida em Modern Plastics Encyclopedia/89, edição de meados de outubro de 1988, volume 65, número 11, págs. 86-92, cuja descrição completa foi aqui incorporada por referência. O peso molecular e a taxa de fluxo de fundido do polipropileno para uso na presente invenção varia dependendo da aplicação.

[0194] A taxa de fluxo de fundido para o polipropileno útil na presente invenção é geralmente de cerca de 0,1 gramas/10 minutos (g/10 min), a cerca de 100g/10 min, preferivelmente de cerca de 0,5g/10 min a cerca de 80 g/10 min, e especialmente de cerca de 4g/10 min a cerca de 70g/10 min. O polímero de propileno pode ser um homopolímero de polipropileno, ou pode ser um copolímero aleatório ou ainda um copolímero de impacto (que já contenha uma fase de borracha). Exemplos de tais polímeros de propileno incluem VISTAMAX (feito pela Exxon Mobil), VERSIFY e INSPIRE (feitos pela The Dow Chemical Co.)

Métodos para Fabricar Composições Misturadas

[0195] As composições misturadas da presente invenção são feitas através de qualquer método conveniente, inclusive misturando-se a seco os componentes individuais e

posteriormente misturando-se sob fusão, seja diretamente na extrusora utilizada para preparar o artigo acabado (ex.: peça automotiva), ou através de mistura sob pré-fusão numa extrusora separada (ex: misturador Banbury). Tipicamente, as misturas são preparadas misturando-se ou amassando-se os respectivos componentes a uma temperatura em torno ou acima da temperatura de ponto de fusão de um ou ambos os componentes. Para a maioria dos copolímeros em multibloco, essa temperatura pode ser acima de 130°C, o mais geralmente acima de 145°C, e o mais preferivelmente acima de 150°C. Equipamentos de mistura ou amassamento de polímero típicos que sejam capazes de atingir as temperaturas desejadas e as plastificação sob fusão da mistura podem ser empregados. Esses incluem moinhos, amassadeiras, extrusoras (tanto de rosca simples como de rosca dupla), misturadores Banbury, calandras e similares. A sequência de mistura e método pode depender da composição final. Uma combinação de misturadores e misturadores contínuos em batelada Banbury pode também ser empregada, tal como um misturador Banbury seguido de misturador de moinho seguido de uma extrusora.

Operações de Moldagem

[0196] Existem muitos tipos de operações de moldagem que podem ser usadas para formar artigos fabricados úteis ou partes das formulações TPO aqui descritas, inclusive diversos processos de moldagem por injeção (ex.: os descritos em Modern Plastics Encyclopedia/89, edição de meados de outubro de 1988, volume 65, número 11, págs. 264-268, "Introduction to Injection Molding" e nas págs. 270-271, "Injection Molding Thermoplastics", cujas descrições foram aqui incorporadas por referência) e processos de moldagem por sopro (ex.: os

descritos em Modern Plastics Encyclopedia/89, edição de meados de outubro de 1988, volume 65, número 11, págs. 217-218, "Extrusion-Blow Molding", cuja descrição foi aqui incorporada por referência) e extrusão de perfil. Alguns dos artigos fabricados incluem tanques de combustível, mobiliário externo, tubos, aplicações em reservatórios automotivos, para-choques automotivos, painéis de instrumentos, coberturas de roda, grades, bem como outros artigos para uso domésticos e de cuidado pessoal, inclusive, por exemplo, compartimentos para freezer. Obviamente, um habilitado na técnica pode também combinar polímeros para vantajosamente utilizar o índice de refração para melhorar ou manter a transparência de artigos para uso final, tais como os compartimentos para freezer.

Aditivos

[0197] Aditivos tais como os antioxidantes (ex.: fenólicos impedidos (ex.: IrganoxTM1010), fosfitos (ex.: IrgafosTM168), aditivos de adesão (ex.: PIB), aditivos anti-blocagem, pigmentos, cargas (ex.: talco, terra diatomácea, nano-cargas, argila, partículas metálicas, fibras ou partículas de vidro, negro de carvão, outras fibras de reforço, etc.) e similares podem também ser incluídos nas formulações de TPO, contanto que não interfiram com as propriedades aumentadas da formulação descobertas pelos depositantes.

Resistência a Impacto Melhorada

[0198] As composições da invenção possuem resistência a impacto melhorada. A resistência ao impacto pode ser medida utilizando, por exemplo, teste de impacto Izod com entalhe. O Impacto Izod com Entalhe é um teste de ponto único que mede a resistência dos materiais ao impacto de um pêndulo oscilante.

O impacto Izod é definido como a energia cinética necessária para iniciar a fratura e continuar com a fratura até que um corpo de prova seja quebrado. Os corpos de prova Izod são entalhados para impedir a deformação do corpo de prova mediante impacto. O teste é conduzido de acordo com ASTM D56. Tipicamente, as composições da presente invenção mantêm ou aumentam a resistência ao impacto Izod com entalhe a 20°C em cerca de pelo menos 5%, preferivelmente em cerca de pelo menos 10%, mais preferivelmente em cerca de pelo menos 15% sobre uma composição similar sem interpolímero em multibloco de etileno/α-olefina. Além disso, as composições da presente invenção com frequência mantêm ou aumentam a resistência ao impacto Izod com entalhe a -20°C em cerca de pelo menos 5%, preferivelmente em cerca de pelo menos 10%, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 15% sobre uma composição sem interpolímero em multibloco de etileno/α-olefina. Essas composições de impacto novas também possuem temperatura de transição dúctil-frágil, ou seja, a transição de falha de dúctil para frágil ocorre a temperaturas mais baixas, tipicamente a cerca de pelo menos 5°C, preferivelmente 10°C, e mais preferivelmente pelo menos 15°C mais baixa do que o polímero que foi modificado por impacto, e mais baixa que uma composição modificada por impacto utilizando um copolímero aleatório de etileno/α-olefina (mais ou menos na mesma densidade e índice de fusão do multibloco) como modificador de impacto.

Exemplos e exemplos comparativos da presente invenção

Preparação de Mistura

[0199] Uma série de misturas de polietileno de alta densidade (Componente 1) + polímero modificador de impacto

(Componente 2) são preparadas misturando-se sob fusão diversas concentrações dos dois componentes. Antes de processar as misturas um pacote de antioxidante em pó é adicionado a uma mistura física dos dois componentes num saco lacrado. O pacote consiste de 200 ppm de IRGANOX 1010 e 400 ppm de IRGAFOS 168. A mistura polimérica física é misturada em tambor rotativo para dispersar o antioxidante por toda a amostra de resina. Cada mistura física é purgada com nitrogênio para ajudar a remover qualquer oxigênio residual do saco.

[0200] A combinação de mistura polimérica física + pacote de aditivo é processada num sistema Haake fornecido com uma extrusora de dupla rosca de 18 mm Leistritz (L/D=30), um alimentador auger de dupla rosca K-TRON K2VT20 equipado com roscas para pó de passo longo, dois tanques de resfriamento por circulação de água refrigerada, e um cortador de filamento Berlyn PELL-24. Um circulador de água é ligado à camisa do gargalo de alimentação da extrusora e ajustado em 20°C para impedir que o polímero fundisse e estagnasse o fluxo na garganta de alimentação. As temperaturas nas zonas de extrusora foram ajustadas em 150, 180, 200, 215 e 215°C. A matriz da extrusora foi ajustada em 215°C. Antes da extrusão, uma tampa suprida com uma linha de nitrogênio foi colocada no topo do funil de alimentação. A área de transição desde a descarga do alimentador até o cone do gargalo de alimentação da extrusora é lacrada com folha de alumínio pesado. A extrusora é pré-aquecida, calibrada e operada em vazio com nitrogênio fluindo pelo sistema para purgá-la de nitrogênio.

[0201] A mistura física de polímero/antioxidante é colocada no funil de alimentação da extrusora com a tampa

fornecida com a linha de nitrogênio no lugar. A mistura física é alimentada à extrusora, misturada por fusão e extrudada. O extrudado é passado pelos dois tanques de resfriamento rápido para solidificar o fundido num filamento polimérico. O filamento é passado por uma faca de ar para remoção de água, e posteriormente cortado em pelotas com um cortador de filamento Berlyn. As pelotas são coletadas de um conduto de descarga para um saco etiquetado.

Métodos de Teste

Densidade

[0202] A densidade da resina foi medida através do método de deslocamento de Arquimedes, ASTM D 792-03, Método B, em isopropanol. Os corpos de prova foram medidos no prazo de 1 hora de moldagem após condicionamento no banho de isopropanol a 23°C durante 8 minutos para atingir o equilíbrio térmico antes da medição. Os corpos de prova foram moldados por compressão de acordo com ASTM D-4703 Anexo A com um período de aquecimento inicial de 5 min a cerca de 190°C e uma taxa de resfriamento de 15°C/min de acordo com o Procedimento C. O corpo de prova foi resfriado até 45°C na prensa com resfriamento contínuo que se tornasse "frio ao toque".

Taxa de Fluxo de Fundido através de Plastômero de Extrusão

[0203] As medições da taxa de fluxo de fundido foram conduzidas de acordo com ASTM D-1238-03, Condição 190°C/2,16kg e Condição 190°C/5,0 kg, conhecidos como I₂ e I₅, respectivamente. A taxa de fluxo de fundido é inversamente proporcional ao peso molecular do polímero. Assim, quanto mais alto o peso molecular, mais baixa a taxa de fluxo de fundido embora a relação não seja linear. As determinações de taxa de fluxo de fundido podem também ser

executadas com pesos ainda mais altos, tal como de acordo com ASTM D-1238, Condição 190°C/10,0 kg, e Condição 190°C/21,6 kg, e são conhecidos como I_{10} e I_{12} , respectivamente. A Relação de Taxa de Fluxo (FRR) é a relação de taxa de fluxo de fundido (I_{21}) para a taxa de fluxo de fundido (I_2) salvo se especificado de outra forma. Por exemplo, em alguns casos a FRR pode ser expressada como I_{21}/I_5 , especialmente para polímeros com peso molecular mais alto.

Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

[0204] Todos os resultados reportados na presente invenção foram gerados através de um equipamento DSC Modelo Q1000 da TA Instruments equipado com um acessório de resfriamento RCS (sistema de resfriamento refrigerado) e um amostrador automático. Um fluxo de gás de purga de nitrogênio de 50 ml/min foi usado em todo o processo. A amostra foi prensada numa película fina utilizando uma prensa a 175°C e pressão máxima de 1500 psi (10,3 MPa) por cerca de 15 segundos, então resfriada a ar até temperatura ambiente à pressão atmosférica. Cerca de 3 a 10 mg de material foram então cortados num disco de 6mm de diâmetro utilizando um perfurador de papel, pesado até atingir o mais próximo possível de 0,001mg, colocado num recipiente de alumínio leve (ca 50 mg) e então fechado por compressão. O comportamento térmico da amostra foi investigado com o seguinte perfil de temperatura: a amostra foi rapidamente aquecida até 180°C e mantida isotérmica durante 3 minutos para remover qualquer histórico térmico prévio. A amostra foi então resfriada até -40°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min e foi mantida a -40°C durante 3 minutos. A amostra foi então aquecida até 150°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min. As curvas de

resfriamento e segundo aquecimento foram registradas.

Cromatografia de Permeação em Gel

[0205] O procedimento seguinte foi usado para determinar a arquitetura molecular de diversas composições poliméricas. O sistema cromatográfico consistia de um cromatógrafo de permeação em gel a alta temperatura (150°C) Waters (Millford, MA) equipado com um detector de dispersão de luz laser de 2-ângulos da Precision Detectors (Amherst, MA) modelo 2040. O ângulo de 15° do detector de dispersão de luz foi usado para fins de cálculo. A coleta de dados foi realizada utilizando-se software Viscotek TriSEC versão 3 e um Gerenciador de Dados Viscotek de 4 canais DM400. O sistema foi equipado com um dispositivo de desgaseificação de solvente on-line da Polymer Laboratories.

[0206] O compartimento carrossel foi operado a 140°C e o compartimento de coluna foi operado a 150° C. As colunas usadas foram quatro colunas Shodex HT 806M de 300mm, 13µm e uma coluna Shodex HT 803M de 150mm, 12µm. O solvente utilizado foi o 1,2,4-triclorobenzeno. As amostras foram preparadas a uma concentração de 0,1 gramas de polímero em 50 mililitros de solvente. O solvente cromatográfico e o solvente para preparação de amostra continham 200 µg/g de hidroxitolueno butilado (BHT). As duas fontes de solvente foram aspergidas com nitrogênio. Amostras de polietileno foram agitadas levemente a 160°C durante 4 horas. O volume de injeção utilizado foi de 200 microlitros e a taxa de escoamento foi de 0,67 mililitros/min.

[0207] A calibração do conjunto de coluna GPC foi realizada com 21 padrões de poliestireno com distribuição de peso molecular estreita com pesos moleculares variando de 580

a 8.400.000 g/mol que foram dispostos em 6 misturas "coquetel" com pelo menos uma década de separação entre os pesos moleculares individuais. Os padrões foram adquiridos da Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Os padrões de poliestireno foram preparados a 0,025 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares iguais ou maiores que 1.000.000 g/mol, e 0,05 gramas em 50 mililitros de solvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol. Os padrões de poliestireno foram dissolvidos a 80° C com leve agitação durante 30 minutos. As misturas de padrões estreitos foram operadas primeiro e na ordem decrescente do peso molecular mais alto do componente para minimizar a degradação. Os pesos moleculares de pico do padrão de poliestireno foram convertidos em pesos moleculares de polietileno utilizando a equação 8 (conforme descrito em Williams e Ward, J.Polym.Sci.Polym.Let.6, 621 (1968))::

$$M_{polietileno} = A \times (M_{poliestireno})^B \quad (1)$$

onde M é o peso molecular, A possui um valor de 0,41 e B é igual a 1,0.

[0208] A Abordagem Sistemática para a determinação de deslocamentos de multi-detector foi efetuada de forma consistente com a publicada por Balke, Mourey, et al., (Mourey e Balke, Chromatography Polym.cap.12 (1992) e Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym.cap.13, (1992)), otimizando os resultados logarítmicos de detector duplo de poliestireno amplo Dow 1683 para os resultados de calibração de coluna de padrão estreito da curva de calibração de padrões estreitos utilizando software doméstico. Os dados sobre peso molecular para determinação de deslocamento foram obtidos de forma consistente com a

publicada por Zimm (Zimm, B.H.J.Chem.Phys.16, 1099 (1948)) e Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). A concentração injetada total usada para a determinação do peso molecular foi obtida da área de índice de refração da amostra e da calibração de detector de índice de refração de um homopolímero de polietileno linear com peso molecular de 115.000 g/mol que foi medido com referência ao padrão de homopolímero de polietileno NIST 1475. As concentrações cromatográficas foram supostamente baixas demais para eliminar os efeitos do segundo coeficiente virial (efeitos de concentração sobre o peso molecular).

[0209] Os cálculos de peso molecular foram efetuados utilizando software doméstico. O cálculo do peso molecular médio numérico, peso molecular médio ponderal, e peso molecular z-médio foi efetuado de acordo com as seguintes equações, presumindo que o sinal de refratômetro é diretamente proporcional à fração de peso. O sinal de refratômetro subtraído da linha de referência pode ser diretamente substituído pela fração de peso nas equações abaixo. Observe que o peso molecular pode ser da curva de calibração convencional ou o peso molecular absoluto da relação de dispersão de luz para refratômetro. Um cálculo melhorado de peso molecular z-médio, o sinal de dispersão de luz subtraído de linha de referência pode ser substituído pelo produto do peso molecular médio ponderal e fração de peso na equação (2) abaixo:

$$\begin{aligned}
 \text{a) } \overline{M_n} &= \frac{\sum_i^i w f_i}{\sum_i^i (w f_i / M_i)} \\
 \text{b) } \overline{M_w} &= \frac{\sum_i^i (w f_i * M_i)}{\sum_i^i w f_i} \\
 \text{c) } \overline{M_z} &= \frac{\sum_i^i (w f_i * M_i^2)}{\sum_i^i (w f_i * M_i)} \quad (2)
 \end{aligned}$$

O termo "bimodal" conforme utilizado na presente invenção, significa que o MWD numa curva GPC exibe polímeros bicomponente, onde o polímero unicomponente pode ainda estar presente na forma de uma elevação, ressalto ou cauda em relação ao MWD do outro polímero componente. Um MWD bimodal pode ser deconvulado em dois componentes: componente LMW e componente HMW. Após deconvulação, a largura de pico na metade máxima (WAHM) e o peso molecular médio (M_w) de cada componente podem ser obtidos. Então o grau de separação (DOS) entre os dois componentes pode ser calculado através da equação 3:

$$DOS = \frac{\log(M_w^H) - \log(M_w^L)}{WAHM^H + WAHM^L} \quad (3)$$

onde M_w^H e M_w^L são o respectivo peso molecular médio ponderal do componente HMW e do componente LMW; e $WAHM^H$ e $WAHM^L$ são a respectiva largura de pico na metade máxima da curva de distribuição de peso molecular deconvulada para o componente HMW e o componente LMW. O DOS para a nova composição é de cerca de 0,01 ou maior. Em algumas concretizações, DOS é maior que cerca de 0,05, 0,1, 0,5, ou 0,8. Preferivelmente, o DOS para componentes bimodais é de cerca de pelo menos 1 ou mais. Por exemplo, DOS é de cerca de pelo menos 1,2, 1,5, 1,7, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 ou 5,0. Em algumas concretizações, DOS é entre cerca de 5,0 a cerca de 100, entre cerca de 100 a 500, ou entre cerca de 500 a 1.000. Deve-se observar que DOS pode ser qualquer número na faixa acima. Em outras concretizações, DOS excede 1.000.

ATREF

[0210] Em algumas concretizações, a bimodalidade das distribuições é caracterizada pela fração de peso do pico de temperatura mais alta em dados de fracionamento por eluição e elevação de temperatura (tipicamente abreviado "TREF") conforme descrito, por exemplo, em Wild et al., *Journal of Polymer Science, Poly.Phys.Ed.*, Vol.20, p.441 (1982) em US 4.798.081 (Hazlitt et al) ou em US 5.089.321 (Chum et al.), cujas descrições foram aqui incorporadas por referência. A fração de peso correspondendo ao pico de temperatura mais alta é designado como fração de alta densidade, já que contém pouca ou nenhuma ramificação de cadeia curta. A fração restante é, portanto, designada como fração de ramificação de cadeia curta (SCB), já que representa a fração que contém quase toda ramificação de cadeia curta inerente ao polímero. Essa fração é também a fração de baixa densidade.

[0211] Na análise de fracionamento por eluição e elevação de temperatura analítica (conforme descrito em US 4.798.081 e abreviado "ATREF"), a composição a ser analisada é dissolvida num solvente quente apropriado (por exemplo, 1,2,4-triclorobenzeno) e deixada cristalizar numa coluna contendo um suporte inerte (por exemplo granalha de aço inoxidável) reduzindo-se lentamente a temperatura. A coluna é equipada tanto com um detector infravermelho como com um detector de viscosímetro diferencial (DV). Uma curva cromatográfica ATREF-DV é então gerada eluindo-se a amostra de polímero cristalizado da coluna aumentando-se lentamente a temperatura do solvente em eluição (1,2,4-triclorobenzeno). O método ATREF-DV é descrito com maiores detalhes em WO 99/14271, cuja descrição foi aqui incorporada por referência. WO 99/14271

também descreve uma técnica de deconvulação apropriada para composição de mistura polimérica multicomponente. A curva ATREF é também frequentemente denominada distribuição de ramificação de cadeia curta (SCBD), já que indica quão uniformemente o comonômero (por exemplo, hexeno) é distribuído por toda a amostra, sendo que à medida que a temperatura de eluição diminui, o teor de comonômero aumenta. O detector de índice de refração provê as informações sobre distribuição de cadeia curta e o detector viscosímetro diferencial provê uma estimativa sobre o peso molecular médio da viscosidade. Uma discussão sobre o anteriormente citado pode ser encontrada em L.G.Hazlitt, *J.Appl.Polym.Sci.:Appl.Poly.Symp.*, 45, 25-37 (1990), aqui incorporado por referência.

Intumescimento

[0212] O intumescimento da resina foi medido através do método de Intumescimento Dow Lab Swell que consiste em medir o tempo para que um filamento de polímero extrudado para percorra uma distância predeterminada de 230 mm. O Reógrafo Göttfert 2003 com cilindro de 12mm e equipado com uma matriz de capilaridade 10 L/D foi usado para a medição. A medição foi realizada a 190°C, a duas taxas de cisalhamento fixas, 300 s⁻¹ e 1.000 s⁻¹, respectivamente. Quanto mais a resina intumescia, mais lentamente a extremidade livre do filamento trafegava, e mas tempo levava para cobrir os 230mm. O intumescimento é reportado como valores t₃₀₀ e t₁₀₀₀(s).

Reologia

[0213] A amostra foi moldada por compressão num disco para medição de reologia. Os discos foram preparados comprimindo-se as amostras em placas com 0,071" (1,8mm) de espessura e

foram posteriormente cortadas em discos de 1" (25,4mm). O procedimento de moldagem por compressão foi o seguinte: 365°F (185°C) durante 5 minutos a 100 psi (689 kPa); 365°F (185°C) durante 3 minutos a 1500 psi (10,3 MPa); resfriamento a 27°F (15°C/min) à temperatura ambiente (cerca de 23°C).

[0214] A reologia da resina foi medida no Reômetro ARES I (Sistema de Expansão Reométrica Avançado). O ARES é um reômetro de deformação controlada. Um atuador giratório (servomotor) aplica deformação de cisalhamento na forma de deformação numa amostra. Em resposta, a amostra gera torque, que é medido através do transdutor. Deformação e torque são usados para calcular as propriedades mecânicas dinâmicas, tal como módulo e viscosidade. As propriedades viscoelásticas da amostra foram medidas no fundido utilizando uma instalação de placa paralela, a uma deformação constante (5%) e temperatura (190°C) e como função de frequência variável (0,01 a 500s⁻¹). O módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G''), tan delta, e viscosidade complexa (η^*) da resina foram determinados utilizando um software Rheometrics Oschestrator (v.6.5.8).

[0215] A caracterização reológica de baixo cisalhamento foi conduzida num instrumento Rheometrics SR5000 no modo de tensão controlada, utilizando um dispositivo de placas paralelas de 25mm. Esse tipo de geometria era o preferido para cone e placa, pois exige somente fluxo de compressão mínimo durante carga da amostra, reduzindo assim as tensões residuais.

Propriedades de Módulo de Flexão e Secante

[0216] A rigidez da resina foi caracterizada medindo-se o

Módulo de Flexão a 5% de deformação e os Módulos Secantes a 1% e 2% de deformação, e uma velocidade de teste de 0,5"/min(13mm/min) de acordo com o Método B de ASTM D790-99. Os corpos de prova foram moldados por compressão de acordo com o Anexo I de ASTM D-4703-00 com um período de aquecimento inicial de 5 min a cerca de 190°C e uma taxa de resfriamento de 15° C/min de acordo com o procedimento C. O corpo de prova foi resfriado até 45° C na prensa com resfriamento contínuo até que se tornasse "frio ao toque".

Propriedades de Tração

[0217] A resistência à tração no escoamento e alongamento na ruptura foram medidos de acordo com ASTM D-638-03. Ambas medições foram conduzidas a 23°C em corpos de prova rígidos do tipo IV que foram moldados por compressão de acordo com o Anexo A-1 de ASTM D 4703-00 com um período de aquecimento inicial de 5 minutos a cerca de 190°C e uma taxa de resfriamento de 15° C/min de acordo com o Procedimento C. O corpo de prova foi resfriado até 45°C na prensa com resfriamento contínuo até que se tornasse "frio ao toque".

Resistência ao Fissuramento sob Tensão Ambiental (ESCR)

[0218] A resistência ao fissuramento sob tensão ambiental (ESCR) da resina foi medida de acordo com o Método B de ASTM-D 1693-01. Os corpos de prova foram moldados de acordo com o Anexo A de ASTM D 4703-00 com um período de aquecimento inicial de 5 min a cerca de 190°C e a uma taxa de resfriamento de 15°C/min de acordo com o Procedimento C. O corpo de prova foi resfriado até 45°C na prensa com resfriamento contínuo até que se tornasse "frio ao toque".

[0219] Neste teste, a suscetibilidade de uma resina à falha mecânica por fissuramento é medida sob condições de

tensão constante e na presença de um agente acelerador de fissuramento tais como sabões, agentes umectantes, etc. As medições foram conduzidas em corpos de prova com entalhe numa solução aquosa Igepal CO-630 de 100% em volume (fornecedor Rhone-Poulec NJ), mantida a 50° C. Dez corpos de prova foram avaliados por medição. O valor de ESCR da resina é relatado como F_{50} , o tempo de falha calculado de 50% do gráfico de probabilidades.

Resistência ao Impacto

[0220] A resistência ao impacto Izod (pés/libra/pol) foi determinado para placas com entalhe moldadas por compressão a 23°C e 40°C de acordo com o Método A de ASTM D 256-03 utilizando um dispositivo de Impacto Izod Manual Tinius Olsen com um pêndulo com capacidade de 200 polegadas-libra.

[0221] As placas moldadas por compressão Izod foram preparadas de acordo com o Anexo A de ASTM D4703-00 com um período de aquecimento inicial de 5 min a cerca de 190°C e uma taxa de resfriamento de 15°C/min de acordo com o Procedimento C. O corpo de prova foi resfriado até cerca de 45°C na prensa com resfriamento contínuo até que se tornasse "frio ao toque".

Modificação de Propriedade de Impacto HDPE

[0222] Os componentes utilizados para produzir misturas de polietileno de alta densidade modificado por impacto (HDPE) estão relacionados na Tabela A.

Tabela A - Componentes de Mistura

Material	Descrição	Fonte	Densidade (g/cm ³)	Índice de fusão I _{2.16} (dg/min)	Índice de fluxo I _{21.6} (dg/min)
UNIVAL* DMDA 6230	Polietileno de alta densidade	Polímero commercial da The Dow Chemical Company (TDCC)	0.949	0.3	25
UNIVAL* DMDH 6400	Polietileno de alta densidade	Polímero commercial da The Dow Chemical Company (TDCC)	0.961	0.8	57
Exemplo A	Polímero em multibloco modificador de impacto	TDCC	0.930	0.5	--
Exemplo B	Polímero em multibloco modificador de impacto	TDCC	0.909	0.5	--
Exemplo C	Polímero modificador de impacto	TDCC	0.922	0.5	--
Exemplo D	Polímero modificador de impacto	TDCC	0.913	0.5	--
IRGANOX 1010	Aditivo p/estabilização polímero	Ciba	--	--	--
IRGAPOS 168	Aditivo p/estabilização polímero	Ciba	--	--	--

Condições de Polimerização

[0223] As condições do processo de polimerização utilizadas para produzir as amostras da invenção e comparativas são descritas abaixo.

Exemplo A - Condições de Produção de Polímero em Multibloco

[0224] As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificado (ISOPARTM da Exxon Mobil Chemical Company), etileno a 2,70 libras/hora (1,22 kg/hora), 1-octeno, e hidrogênio (se utilizado) são supridos para um reator de 3,8L equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de jato para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador 1 e para o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de válvulas de controle ou através de ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno e hidrogênio (quando utilizado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para liberar hidrogênio para o reator quando necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada mediante o uso de um trocador de calor antes de ingresso no reator. A corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componente de catalisador são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa e são combinadas com o solvente de lavagem de catalisador e

introduzidas pelo fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 500 psig (3,45 MPa) com agitação vigorosa. O produto é removido pelas linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são rastreadas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida mediante adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando-se a mistura por um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida mediante passagem por um trocador de calor antes da desvolatização. O produto polimérico é recuperado através de extrusão utilizando-se uma extrusora desvolatizante e peletizador refrigerado a água. Detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela B.

Condições de Produção de Polímero em Multibloco do Exemplo B

[0225] As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator autoclave controlado por computador equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificados (ISOPAR™ da Exxon Mobil Chemical Company), etileno a 5,96 libras/hora (2,7 kg/hora), 1-octeno, e hidrogênio (se utilizado) são supridos para um reator de 5,0L equipado com uma camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de jato para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador 1 e para o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de válvulas de controle ou através de ajuste manual

de válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno e hidrogênio (quando utilizado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para liberar hidrogênio para o reator quando necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada mediante o uso de um trocador de calor antes de ingresso no reator. A corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componente de catalisador são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa e são combinadas com o solvente de lavagem de catalisador e introduzidas pelo fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 406 psig (2,8 MPa) com agitação vigorosa. O produto é removido pelas linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são rastreadas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida mediante adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando-se a mistura por um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida através de dois trocadores de calor, passando por dois desvolatizadores em série antes de ser resfriado a água. Detalhes e resultados do processo estão contidos na Tabela B.

Tabela B

Condições de processo	Unidades	Polímero em Multibloco Exemplo A	Polímero em Multibloco Exemplo B
C_2H_4	kg/h(lb/h)	1.85 (4.08)	2.75
C_8H_{16}	kg/h(lb/h)	0.43 (0.95)	1.65
Solv.	kg/h(lb/h)	15.87 (34.99)	23
H_2	Sccm	11.4	2
T	°C	135.1	125
Conc. Cat A1 ²	Ppm	95.2	115.9
Fluxo Cat A1	kg/h(lb/h)	0.075 (0.165)	0.245
Conc. Cat B2 ³	Ppm	41.8	59.2
Fluxo Cat B2	kg/h(lb/h)	0.145 (0.319)	0.21
Conc DEZ	Ppm	4055	5000
Fluxo DEZ	kg/h(lb/h)	0.149 (0.328)	0.272
Conc. Cocat	Ppm	1215.5	1665.6
Fluxo Cocat	kg/h(lb/h)	0.112 (0.248)	0.16
Zn4 em polímero	ppm	347.1	802.6
Taxa polímero ⁵	kg/h(lb/h)	1.736 (3.827)	3
Conversão C_2H_4 ⁶	%	90	90
Sólidos	%	9.564	11.538
Eficiência ⁷		132	73

¹ padrão cm³/min

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

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

⁴ ppm no produto final calculado por balanço de massa

⁵ taxa de produção de polímero

⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno em reator

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

[0226] Os Exemplos C e o Exemplo D são feitos de acordo com a patente americana USP 5.272.236 e USP 5.278.272, ajustados quanto ao peso molecular e densidade.

Preparação de Mistura

[0227] Uma série de misturas de polietileno de alta densidade a) DMDF 6230 + polímero modificador de impacto

(polímero da invenção e comparativo) e b) misturas de DMDH 6400 + polímero modificador de impacto (polímero da invenção e comparativo) são preparadas misturando-se sob fusão diversas concentrações dos dois componentes (Tabela C). Para fins de comparação, as amostras de HDPE são submetidas ao mesmo histórico de extrusão térmica que as amostras de mistura de HDPE modificado por impacto. A concentração do polímero comparativo na mistura é ajustada para produzir a mesma densidade total de mistura das misturas de HDPE da invenção.

[0228] Antes do processamento das misturas, um pacote de antioxidante em pó é adicionado à mistura física dos dois componentes num saco lacrado. O pacote consiste de 200 ppm IRGANOX 1010 e 400 ppm IRGAFOS 168. A mistura polimérica física é misturada em tambor rotativo para dispersar o antioxidante por toda a amostra de resina. Cada mistura física é purgada com nitrogênio para ajudar a remover qualquer oxigênio residual do saco.

Tabela C - Composição de mistura

Amostra	Polímero modificador de impacto	Concentração DMDH6400 na mistura	Conc. polímero modificador de impacto na mistura	Densidade calculada da mistura
Unidades	--	% em peso	% em peso	G/cm ³
Unival DMDA 6230 (HDI)	Nenhum	100	0	--
Mistura da invenção HDIA1 _I	Amostra A	95	5	0.948
Mistura da invenção HDIA2 _I	Amostra A	90	10	0.9471
Mistura da invenção HDIA3 _I	Amostra A	80	20	0.9451
Unival DMDH 6400H (HD2)	Nenhum	100	0	--
Mistura da invenção HDIA1 _I	Amostra A	95	5	0.9594
Mistura da invenção HD2A2 _I	Amostra A	90	10	0.9578
Mistura comparativa HD2C1 _c	AMOSTRA C	90	10	0.9575
Mistura da invenção HD2A3 _I	Amostra A	80	20	0.9546
Mistura comparativa HD2C2 _c	Amostra C	84	16	0.9546
Mistura comparativa HD2C3 _c	Amostra C	78	22	0.9526
Mistura da invenção HD2B1 _I	Amostra B	88	12	0.9544
Mistura comparativa HD2D1 _c	Amostra D	87	13	0.9545
Mistura de invenção HD2B2 _I	Amostra B	85	15	0.9528
Mistura comparativa HD2D2 _c	Amostra D	83	17	0.9526

[0229] A combinação do pacote de mistura polimérica física + aditivo é processada num sistema Haake fornecido com uma extrusora de dupla rosca de 18mm Leistritz (L/D=30), um

alimentador auger de dupla rosca K-TRON K2VT20 equipado com roscas para pó de passo longo, dois tanques de resfriamento por circulação de água refrigerada, e um cortador de filamento Berlyn PELL-24. Um circulador de água é ligado à camisa do gargalo de alimentação da extrusora e ajustado em 20°C para impedir que o polímero fundisse e estagnasse o fluxo na garganta de alimentação. As temperaturas nas zonas de extrusora foram ajustadas em 150, 180, 200, 215 e 215°C. A matriz da extrusora foi ajustada em 215°C. Antes da extrusão, uma tampa suprida com uma linha de nitrogênio foi colocada no topo do funil de alimentação. A área de transição desde a descarga do alimentador até o cone do gargalo de alimentação da extrusora é lacrada com folha de alumínio pesado. A extrusora é pré-aquecida, calibrada e operada em vazio com nitrogênio fluindo pelo sistema para purgá-la de nitrogênio.

[0230] A mistura física de polímero/antioxidante é colocada no funil de alimentação da extrusora com a tampa fornecida com a linha de nitrogênio no lugar. A mistura física é alimentada à extrusora, misturada por fusão e extrudada. O extrudado é passado pelos dois tanques de resfriamento rápido para solidificar o fundido num filamento polimérico. O filamento é passado por uma faca de ar para remoção de água, e posteriormente cortado em pelotas com um cortador de filamento Berlyn. As pelotas são coletadas de um conduto de descarga para um saco etiquetado.

[0231] A densidade da mistura é calculada utilizando a relação:

$$\frac{1}{\rho_b} = \frac{w_1}{\rho_1} + \frac{1-w_1}{\rho_2}$$

onde ρ_b é a densidade da mistura, w_1 a fração em peso do

componente de mistura 1, ρ_1 a densidade do componente 1, e ρ_2 a densidade do componente de mistura 2.

Propriedades da Mistura de HDPE

[0232] O polímero HDPE DMDH 6400 puro e as amostras de mistura são caracterizados por diversos métodos analíticos.

[0233] A sobreposição DSC das misturas de HDPE DMDH 6400 e DMDH 6400 + polímero em multibloco modificador de impacto da invenção Exemplo A são mostrados na Tabela 8. Um pico DSC simples é observado indicando a compatibilidade dos dois componentes. A comparação de resistência de fundido é mostrada na Figura 10.

As propriedades medidas constam da Tabela D.

Tabela D - Propriedades Físicas de Mistura de HDPE-Polímero Modificador de Impacto

Amostra	Polímero modificador impacto	Conc. em mistura de polímero modificador impacto	Densidade calculada de mistura	Densidade	Índice de fusão $I_{2.16}$	Índice de fluxo $I_{21.6}$	Relação Fluxo fundido $I_{21.6}/I_{2.16}$
		% em peso	g/cm³	g/cm³	dg/min	dg/min	
Unival DMDA 6230 (HDI)	Nenhum	0	0	0.9501	0.26	28.0	108
Mistura de invenção HDIA1 _I	Amostra A	5	0.948	0.9486	0.24	26.5	109
Mistura de invenção HDIA2 _I	Amostra A	10	0.9471	0.9474	0.26	25.2	96
Mistura de invenção HDIA3 _I	Amostra A	20	0.9451	0.9449	0.30	20.0	67
Unival DMDH 6400H	Nenhum	0	--	0.9617	0.88	67.9	77
Mistura de invenção HDIA1 _I	Amostra A	5	0.9594	0.9597	0.83	97.1	117
Mistura de invenção HD2A2 _I	Amostra A	10	0.9578	0.9582	0.77	50.8	66
Mistura comparativa HD2C1 _c	AMOSTRA C	10	0.9575	0.9579	0.78	49.5	63
Mistura de invenção HD2A3 _I	Amostra A	20	0.9546	0.9545	0.71	37.9	53
Mistura comparativa HD2C2 _c	Amostra C	16	0.9546	0.9536	0.71	40.8	57
Mistura comparativa HD2C2 _c	Amostra C	22	0.9526	0.9521	0.73	35.7	49
Mistura de invenção HD2B1 _I	Amostra B	12	0.9544	0.9555	0.79	48.5	61
Mistura comparativa HD2D1 _c	Amostra D	13	0.9545	0.9546	0.74	43.8	59
Mistura de invenção HD2B2 _I	Amostra B	15	0.9528	0.9536	0.73	45	62
Mistura comparativa HD2D2 _c	Amostra D	17	0.9526	0.9518	0.69	40	58

[0234] A comparação DSC das amostras da invenção e comparativas é mostrada na Figura 11 e a comparação ATREF na Figura 12.

[0235] As propriedades mecânicas (rigidez-dureza) das misturas da invenção e comparativas constam da Tabela E.

Tabela E

Amostra	Polímero modifi- cador impacto	Conc. mistura polímero modif. impacto	Densi- dade	Módulo secante médio 2%	Módulo flexão médio	Tensão Defor- mação por tração	Along. ruptura por tração	Impacto IZOD 23 graus celsius	Impacto IZOD 20 graus celsius	ESCR 100% Igpal, 50oC, F50
		% em peso	g/cm ³	kpsi (GPa)	Kpsi (GPa)	Kpsi (GPa)	%	pé/libra/pol (Nm/m)	pé/libra/pol (Nm/m)	h
Unival DMDA 6230 (HDI)	Nenhum	0	0.9501	122.8 (0.846)	185.2 (1.276)			2.53 (135)	1.62 (87)	111
Mistura de invenção HDIA1 _I	Amostra A	5	0.9486	123.9 (0.854)	182.7 (1.260)			3.18 (169)	1.97 (105)	207
Mistura de invenção HDIA2 _I	Amostra A	10	0.9474	118.7 (0.818)	173.7 (1.120)			3.89 (208)	2.28 (121)	368
Mistura de invenção HDIA3 _I	Amostra A	20	0.9449	112.4 (0.775)	162.4 (1.120)			7.37 (393)	2.86 (153)	>800
Unival* DMDH 6400H	Nenhum	0	0.9617	178.3 (1.229)	244.1 (1.683)	-	-	2.23 (119)	2.19 (117)	17
Mistura de invenção HD2A1 _I	Amostra A	5	0.9597	168.4 (1.161)	245.7 (1.694)	-	-	3.36 (179)	2.49 (133)	24
Mistura de invenção HD2A2 _I	Amostra A	10	0.9582	163.2 (1.125)	245.1 (1.690)	-	-	5.17 (276)	2.77 (1.48)	31
Mistura comparativa HD2C1 _c	AMOSTRA C	10	0.9579	158.0 (1.089)	241.3 (1.663)	-	-	4.15 (222)	2.69 (144)	27
Mistura de invenção HD2A3 _I	Amostra A	20	0.9545	150.4 (1.037)	233.5 (1.610)	4.01 (0.028)	1098	11.8 (631)	5.31 (284)	38
Mistura comparativa HD2C2 _c	Amostra C	16	0.9536	154.6 (1.066)	233.6 (1.610)	3.82 (0.026)	837	5.41 (289)	3.07 (164)	51

Mistura comparativa HD2C3 _c	Amostra C	22	0.9521	139.1 (0.959)	206.3 (1.422)	-	-	6.72 (359)	3.44 (184)	107
Mistura de invenção HD2B1 _I	Amostra B	12	0.9555	153.4 (1.057)	234.9 (1.620)	-	-	10.87 (581)	2.96 (158)	26
Mistura comparativa HD2D1 _c	Amostra D	13	0.9546	150.2 (1.035)	228.7 (1.576)	-	-	10.46 (559)	3.89 (208)	52
Mistura de invenção HD2B2 _I	Amostra B	15	0.9536	146.4 (1.010)	221.4 (1.527)	3.63 (0.025)	883	13 (694)	4.18 (223)	29
Mistura comparativa HD2D2 _c	Amostra D	17	0.9518	145.8 (1.005)	216.8 (1.495)	3.62 (0.025)	831	12.1 (646)	4.41 (236)	123

[0236] O aumento da concentração do polímero em multibloco, Exemplo A, de 0% em peso a 10% em peso na série de mistura HD2, é acompanhado de uma melhora gradual nas propriedades de resistência ao fissuramento sob tensão ambiental e ao impacto da mistura (Tabela E). A rigidez da mistura, caracterizada pelo módulo de densidade e de flexão, fica basicamente inalterada. Porém, ao aumentar a concentração de polímero no Exemplo A para 20%, observa-se uma melhora significativa no desempenho da mistura em relação ao impacto Izod à temperatura ambiente e a baixa temperatura da mistura (mistura da invenção HD2A3₁) (Tabela E). O desempenho da mistura (DMDH 6400 HD2+Exemplo A) foi comparado com o das misturas poliméricas (DMDH 6400 HD2 + Exemplo C). Para minimizar as variáveis é feita uma comparação entre as misturas de densidade e índice de fusão totais similares. As misturas de DMDH 6400 HD2 + Exemplo A mostram um balanço superior de propriedades de rigidez e impacto em comparação com as misturas DMDH 6400 HD2 + Exemplo C. As propriedades de tração são também superiores (Tabela E). A segunda série de misturas da invenção (DMDH 6400 HD2 + Exemplo B) também possui um bom balanço de módulo de flexão e resistência a impacto (Tabela E). Neste caso, o desempenho é similar ao das misturas comparativas.

Modificação de Propriedade de Impacto TPO

[0237] As matérias primas utilizadas na preparação das amostras combinadas são mostradas na Tabela F. Os materiais foram usados na condição "conforme recebido" exceto em relação à amostra de copolímero de polipropileno impacto ICP. Essa amostra foi triturada antes do uso.

Tabela F - Matérias Primas

Material	Descrição	Fonte
ICP	Copolímero polipropileno impacto (35 MFR, 17% EPR)	Polímero comercial da The Dow Chemical Company
Amostra E	Copolímero de etileno-octeno em multibloco modificador de impacto	The Dow Chemical Company
Amostra F	Copolímero de etileno-buteno em multibloco modificador de impacto	The Dow Chemical Company
AFFINITY®EG* 8150 (Amostra G)	Copolímero de etileno-octeno modificador impacto (0.868 densidade/0.5 MI)	Polímero comercial da The Dow Chemical Company
Talco Jetfil 700C	Talco compactado (tamanho médio de partícula 1,5µm)	Luzenac
IRGANOX B225	IRGANOX 1010+IRGAFOS 168 (relação 50:50)	Ciba
Estearato cálcio	Liberação molde (grau NF)	Witco

Condições de Polimerização

[0238] O copolímero de octeno em multibloco Amostra E foi produzido utilizando o processo descrito imediatamente abaixo.

[0239] As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator de autoclave computadorizado equipado com um agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificados (ISOPAR™E da ExxonMobil Chemical Company), etileno a 2,70 lbs/hora (1,22 kg/h), 1-octeno e hidrogênio (se utilizados) são supridos a um reator de 3,8 L equipado com camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de

velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de lavagem para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador e para o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de válvulas de controle ou através de ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno e hidrogênio (quando utilizado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para liberar hidrogênio para o reator quando necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada mediante o uso de um trocador de calor antes de ingresso no reator. A corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componente de catalisador são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa e são combinadas com o solvente de lavagem de catalisador e introduzidas pelo fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 500 psig (3,45 MPa) com agitação vigorosa. O produto é removido pelas linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são rastreadas com vapor e isoladas. A polimerização é interrompida mediante adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando-se a mistura por um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida mediante passagem por um trocador de calor antes da desvolatização. O produto polimérico é recuperado através de extrusão utilizando-se uma extrusora desvolatizante e peletizador refrigerado a água.

[0240] O copolímero de buteno em multibloco Amostra F foi produzido utilizando-se o processo descrito imediatamente

abaixo.

[0241] As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator bem misturado computadorizado equipado com agitador interno. Solvente de alcanos mistos purificados (ISOPARTME da ExxonMobil Chemical Company), etileno a 5,96 lbs/hora (2,7 kg/h), 1-buteno e hidrogênio (se utilizados) são supridos a um reator de 5,0 L equipado com camisa para controle de temperatura e um termopar interno. A alimentação de solvente ao reator é medida através de um controlador de massa-fluxo. Uma bomba diafragma de velocidade variável controla a taxa de fluxo de solvente e a pressão ao reator. Na descarga da bomba, uma corrente lateral é tomada para prover fluxos de lavagem para as linhas de injeção de catalisador e cocatalisador e para o agitador do reator. Esses fluxos são medidos através de medidores de fluxo de massa Micro-Motion e controlados através de válvulas de controle ou através de ajuste manual de válvulas de agulha. O solvente restante é combinado com 1-octeno, etileno e hidrogênio (quando utilizado) e alimentado ao reator. Um controlador de fluxo de massa é usado para liberar hidrogênio para o reator quando necessário. A temperatura da solução de solvente/monômero é controlada mediante o uso de um trocador de calor antes de ingresso no reator. A corrente entra pelo fundo do reator. As soluções de componente de catalisador são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa e são combinadas com o solvente de lavagem de catalisador e introduzidas pelo fundo do reator. O reator é operado cheio de líquido a 406 psig (2,8 MPa) com agitação vigorosa. O produto é removido pelas linhas de saída no topo do reator. Todas as linhas de saída do reator são rastreadas com vapor e

isoladas. A polimerização é interrompida mediante adição de uma pequena quantidade de água na linha de saída juntamente com quaisquer estabilizantes ou outros aditivos e passando-se a mistura por um misturador estático. A corrente de produto é então aquecida através de trocadores de calor e passa por dois desvolatizadores em série antes de ser refrigerada a água.

Condições de Combinação

[0242] Todas as amostras foram combinadas utilizando uma extrusora de dupla rosca co-giratória de 30 mm W&P com projeto de rosca ZSK30-0097. Utilizou-se vácuo durante a extrusão (18-20 polegadas Hg). As amostras misturadas em tambor rotativo foram alimentadas na garganta de alimentação da extrusora. As condições de combinação são mostradas na Tabela G. Desejou-se alimentar a amostra a uma taxa de forma a manter torque em torno de 80%. As condições da extrusora foram também ajustadas para eliminar gotas de filamento.

Tabela G - Condições de Combinação

Temp. Zona 1 (°C)	Temp. Zona 2 (°C)	Temp. Zona 3 (°C)	Temp. Zona 4 (°C)	Temp. Zona 5 (°C)	Temp. de fusão (°C)	Rosca rpm	Tor- que %	Pressão matriz (psi)
167-190	184-206	197-213	192-207	198-223	198-222	398-411	55-93	90-260

[0243] As amostras foram moldadas por injeção numa Máquina de Moldagem Toyo de 90 tons.

Molde: Barra T não ventilada 1 cavidade ASTM 1/8" e 1 cavidade não ventilada ASTM 4" x disco 1/8"

Condições de Moldagem:

Temperatura do cilindro: 400°F

Temperatura do molde > 140°F

Tempo de preenchimento: 1,6 segundos

Pressão de carga: 700 psi

Tempo retenção : 25 segundos

Tempo resfriamento : 25 segundos

Métodos de Teste:

IZOD - ASTM D256

Propriedades de flexão : ASTM D790, 2mm/min

Propriedades de tração : ASTM D638, 50mm/min

Propriedades da amostra

[0244] A dependência de temperatura da resistência ao impacto Izod com entalhe das amostras de mistura da invenção ICP-E_I e ICP-F_I e amostra comparativa ICP-G_c é mostrada na Tabela H e plotada na Figura 13.

Tabela H

Componente	ICP	Amostra G	Amostra E	Amostra F	Talco Jeftil 700C	Result. teste impacto IZOD c/entalhe				
Amostra #						ASTM RT nIzod	ASTM 14°F nIzod	ASTM 0°F nIzod	ASTM -20°F nIzod	ASTM -20°F nIzod
										Reteste
Mistura comparativa ICP-G _c	63	27	–	–	10	13.84	13.35	10.1	1.753	1.539
Mistura de invenção ICP-G _c	63	–	27	–	10	13.83	13.78	12	10.288	9.447
Mistura de invenção ICP-F _I	63	–	–	27	10	12.25	11.91	9.5	6.735	7.561

[0245] Os exemplos da invenção mostram dureza à baixa temperatura mais alta do que o exemplo comparativo.

[0246] A ductilidade dos materiais é frequentemente medida em termos de temperatura de transição frágil-dúctil, definida como a temperatura abaixo da qual ocorre falha num material de forma frágil. Para essa comparação, a temperatura de transição dúctil-frágil é definida como a temperatura na qual a resistência ao impacto Izod com entalhe atinge cerca de 6 pés/libra/pol. A Figura 13 ilustra que os exemplos da invenção (-20°F para ICPO-F_I, -30°F para ICP-E_I) mostram temperatura de transição dúctil-frágil mais baixa do que o exemplo comparativo (-10°F para ICP-G_C). Dado que o módulo de todos os três exemplos é similar, segue-se que uma quantidade menor do modificador da invenção pode ser adicionada à formulação para aumentar seu módulo ou rigidez. A mistura resultante deveria ainda apresentar dureza à baixa temperatura similar à do exemplo comparativo. Esses dados indicam que misturas modificadas com o polímero da invenção terão um balanço de rigidez-dureza melhor do que o dos modificadores comparativos.

Misturas Adicionais Utilizando OBC77 e REOC

[0247] Os polímeros seguintes foram empregados em diversas composições de mistura.

[0248] O Exemplo da Invenção OBC77 é um copolímero olefínico em bloco de etileno/1-octeno (OBC) tendo um teor de compósito de 1-octeno de 77% em peso, uma densidade de compósito de 0,854 g/cc, um ponto de fusão de pico DSC de 105°C, um nível de segmento duro baseado na medição DSC de 6,8% em peso, uma temperatura de cristalização ATREF de 73°C, uma densidade de segmento duro de 0,915 g/cc, uma densidade

de segmento mole de 0,851 g/cc, um peso molecular médio numérico de 188.254 daltons, um peso molecular médio ponderal de 329.600 daltons, um índice de fusão a 190°C, 2,16 kg de 1,0 dg/min e um índice de fusão a 190°C, 10 kg de 37,0 dg/min.

[0249] O Exemplo Comparativo REOC é um copolímero aleatório de etileno/1-octeno (REOC) tendo uma densidade de 0,87 g/cc, um teor de octeno de 38% em peso, um ponto de fusão de pico de 59,7°C, um peso molecular médio numérico de 59.000 daltons, um peso molecular médio ponderal de 121.300 daltons, um índice de fusão de 1,0 dg/min a 190°C, 2,16 kg e um índice de fusão a 190°C, 10 kg de 7,5 dg/min. O produto é comercializado pela The Dow Chemical Company sob a marca ENGAGE®8100.

[0250] Os polímeros acima foram misturados sob fusão com um homopolímero de polipropileno (PPH) tendo um índice de fluxo de fundido a 230°C, 2,16 kg de 2,0 dg/min e uma densidade de 0,9 g/cc. O produto é comercializado sob a marca Polipropileno Dow H110-02N. Para todas as misturas, 0,2 partes por 100 de polímero total de uma mistura de 1:1 de antioxidante fenólico/fosfito, disponível no comércio sob a marca Irganox B215, foi adicionado para obter estabilidade térmica. Esse aditivo é designado como AO na Tabela I.

[0251] Foi utilizado o seguinte procedimento de mistura. Um misturador em batelada Haake com capacidade para 69cc equipado com lâminas de rolete foi aquecido até 200°C para todas as zonas. A velocidade de rotor do misturador foi ajustada em 30 rpm e carregado com PPH, deixado refluxar por um minuto, sendo então carregado com AO e refluxado por mais dois minutos. O misturador foi então carregado com o Exemplo

da Invenção OBC77, Exemplo Comparativo REOC, ou uma mistura de 1:1 do Exemplo da Invenção OBC77 e Exemplo Comparativo REOC. Após adição do elastômero, a velocidade de rotor do misturador foi aumentada para 60 rpm e deixado misturar por mais 3 minutos. A mistura foi então removida do misturador e comprimida entre folhas Mylar intercaladas entre pratos metálicos e comprimidas numa máquina de moldagem por compressão Carver ajustada para resfriar a 15°C com uma pressão de 20 kpsi. A mistura resfriada foi então moldada por compressão em placas de 2" x 2" x 0,06" através de moldagem por compressão durante 3 minutos a 190°C, pressão de 2 kpsi durante 3 minutos, 190°C, pressão de 20 kpsi durante 3 minutos, e então resfriamento a 15°C, 20 kpsi durante 3 minutos. As misturas preparadas de acordo com o procedimento descrito acima constam da tabela abaixo.

Misturas com PP	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3
Ingrediente	Partes	Partes	partes
PPH	70	70	70
Exemplo da invenção OBC77	30	0	15
Exemplo comparativo REOC	0	30	15
AO	0.2	0.2	0.2

[0252] As placas moldadas por compressão foram aparadas para que as seções pudessem ser coletadas no núcleo. As placas aparadas foram criopolidas antes da coloração removendo-se as seções dos blocos a -60°C para evitar manchas nas fases do elastômero. Os blocos crio-polidos foram corados com a fase de vapor de uma solução aquosa de tetraóxido de rutênio a 2% durante 3 horas à temperatura ambiente. A solução corante foi preparada pesando-se 0,2g de hidrato de cloreto de rutênio (III) ($\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$) num frasco de vidro com uma tampa de rosca e adicionando-se 10 ml de hipoclorito de sódio aquoso a 5,25% ao recipiente. As amostras foram

colocadas num recipiente de vidro utilizando-se uma lâmina de vidro com filme de lateral dupla. A lâmina foi colocada no frasco para suspender os blocos cerca de 1 polegada acima da solução corante. Seções de aproximadamente 100 nanômetros de espessura foram coletadas à temperatura ambiente utilizando faca de diamante num micrótomo EM UC6 Leica e colocadas em grades TEM virgens malha 400 para observação.

[0253] Imagens de campo claro foram coletadas num JEOL JEM 1230 operado a uma tensão de aceleração de 100 kV e coletadas utilizando câmeras digitais Gatan 791 e Gatan 794. As imagens foram pós-processadas utilizando Adobe Photoshop 7.0.

[0254] As Figuras 14, 15 e 16 são micrográficos eletrônicos de transmissão das Misturas 1, 2 e da Mistura 3 acima, respectivamente. Os domínios escuros são os polímeros de etileno/1-octeno corados com RuCl₃ XH₂O. Conforme pode ser observado, os domínios contendo o Exemplo da Invenção OBC77 são muito menores do que o Exemplo Comparativo REOC. Os tamanhos de domínio para o Exemplo da Invenção OBC77 variam de <0,1 a 2 µm, ao passo que os tamanhos de domínio para o Exemplo Comparativo REOC de cerca de 0,2 a mais de 5 µm. A mistura 3 contém uma mistura 1:1 do Exemplo da Invenção OBC77 e do Exemplo Comparativo REOC. Observe que os tamanhos de domínio para a Mistura 3 estão bem abaixo dos da Mistura 2, indicando que o Exemplo da Invenção OBC77 está melhorando a compatibilidade do Exemplo Comparativo REOC com PPH.

[0255] A análise de imagem das Misturas 1, 2 e 3 foi realizada utilizando software Leica Qwin Pro V2.4 em imagens de 5kX TEM. O aumento selecionado para análise da imagem dependeu do número e tamanho de partículas a serem analisadas. Para permitir a geração de imagem binária, foi

feito traçado manual de partículas de elastômero das impressões TEM utilizando um marcador preto Sharpie. As imagens TEM traçadas foram escaneadas utilizando um Scan Jet 4c da Hewlett Packard para gerar imagens digitais. As imagens digitais foram importadas para o programa Leica Qwin Pro V2.4 e convertidas em imagens binárias ajustando-se um limiar de nível cinza para incluir as características de interesse.

[0256] Uma vez geradas as imagens binárias, outras ferramentas de processamento foram utilizadas para editar imagens antes da análise de imagem. Algumas dessas características incluíam remover características de borda, aceitar ou excluir características, e cortar manualmente características que exigiam separação. Uma vez medidas as partículas nas imagens, os dados de dimensionamento foram exportados para uma planilha que foi usada para criar faixas binárias para as partículas de borracha. Os dados de dimensionamento foram colocados em faixas binárias apropriadas e um histograma de comprimentos de partícula (comprimento máximo de partícula) versus frequência percentual foi gerado. Os parâmetros reportados foram tamanho de partícula mínimo, máximo, médio e desvio padrão. A tabela abaixo mostra os resultados de análise da imagem de tamanhos de domínio de misturas.

Número mistura	1	2	3
Contagem (número)	718	254	576
Tamanho máximo domínio (mm)	5.1	15.3	2.9
Tamanho mínimo domínio (mm)	0.3	0.3	0.3
Tamanho médio domínio (mm)	0.8	1.9	0.8
Desvio padrão (mm)	0.5	2.2	0.4

[0257] Os resultados mostram claramente que as duas Misturas 1 e 2 exibem tamanho médio de domínio de elastômero significativamente menor e distribuição de tamanho de domínio

mais estreita. O efeito interfacial benéfico do Exemplo da Invenção I pode ser claramente observado como uma mistura 1:1 com o Exemplo Comparativo A na Mistura 3. O tamanho de partícula médio do domínio resultante e a faixa são quase idênticos na Mistura 1, que contém somente o Exemplo da Invenção 1 como o componente elastomérico.

Procedimento para Preparar o Exemplo da Invenção OBC77

[0258] O procedimento para preparar OBC77 utilizado nas misturas anteriormente citadas é o seguinte: um reator tanque de autoclave simples continuamente agitado com capacidade para 1 galão (CSTR) foi empregado nos testes. O reator opera cheio de líquido a ca.540 psig com fluxo de processo no fundo e no topo. O reator possui camisa de óleo para ajudar a remover algum calor de reação. O controle de temperatura primário é obtido através de dois trocadores de calor na linha de adição solvente/etileno. ISOPAR®E, hidrogênio, etileno, e 1-octeno foram supridos ao reator a taxas de alimentação controladas.

[0259] Componentes catalisadores foram diluídos numa caixa de luvas sem ar. Os dois catalisadores foram alimentados individualmente à relação desejada de diferentes tanques de espera. Para evitar obstrução na linha de alimentação de catalisador, as linhas de catalisador e de cocatalisador foram divididas e alimentadas separadamente no reator. O cocatalisador foi misturado com o agente de translado de cadeia de dietil zinco antes da entrada no reator.

[0260] O produto principal foi coletado sob condições de reator estável após várias amostras de produto não terem demonstrado qualquer alteração substancial no índice de fusão ou densidade. Os produtos foram estabilizados com uma mistura

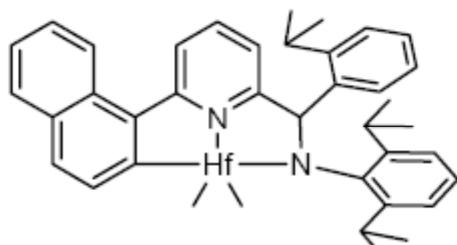
de IRGANOX®1010, IRGANOX®1076 e IRGAFOS®176.

IRGANOX® 1076 e IRGAFOS®176.

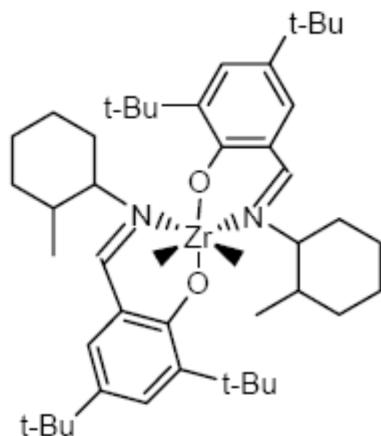
Densi- dade 0.8540	I2 1.05	I10/I2 37.90	Tempera- tura (°C) 120.0	Fluxos C2 (kg/h) 0.600	Fluxo C8 (kg/h) 5.374	Fluxo H2 (sccm) 0.9
Conver- são C2 (%) 89.9	Conver- são C8 (%) 20.263	% sólidos 10.0	Taxa produção polímero (kg/h) 1.63	Eficiência catalisador (kg polímero/g metal total) 287	Fluxo catali- sador A1 (kg/h) 0,043	Concentração catalisador A1 (ppm) 88.099
Fluxo catali- sador A2 (kg/h) 0.196	Concen- tração Catali- sador A2 (ppm) 9.819	Mole% A2 50.039	Fluxo RIBS-2 (kg/h) 0.063	Concentração RIBS-2 (ppm) 1417	Fluxo DEZ (kg/h) 0.159	Concentração DEZ (ppm Zn) 348

Estruturas para Catalisadores A1 e A2 são mostradas abaixo:

Catalisador A1



Catalisador A2



Exemplos de Polímeros Modificados com Anidrido Maleico

[0261] Os polímeros base de interpolímero em multibloco de

etileno-octeno foram preparados conforme descrito no pedido PCT No. PCT/US2005/008917, depositado em 17 de março de 2005, que por sua vez reivindica prioridade do Pedido Provisório Americano No. 60/553.906, depositado em 17 de março de 2004, aqui incorporados por referência.

[0262] Os polímeros base comparativos são copolímeros aleatórios de etileno-octeno preparados utilizando um catalisador de geometria forçada tais como os vendidos com o nome AFFINITY® pela The Dow Chemical Company.

Polímero Base	Densidade (g/cc)	Índice de fusão (I ₂) G/10 min	Tipo copolímero	Tipo bloco
AFFINITY® KC8852	0.875	3.0 g/10	aleatório	NA
AFFINITY® EG8200	0.87	5.0g/10	aleatório	NA
Multi-block R21	0.877	4.7	em bloco	longo
Multi-block R22	0.877	4.6	em bloco	curto

NA = não aplicável

Índice de fusão (I₂): 190°C/2,16 kg

Polimerização em Solução Contínua de Multi-block R21 e Multi-block R22, Catalisador A1/B2 + DEZ

[0263] As polimerizações em solução contínua são conduzidas num reator bem misturado computadorizado. O solvente de alcanos mistos purificados (ISOPAR™E da ExxonMobil Inc), etileno, 1-octeno, e hidrogênio (se utilizado) foram combinados e alimentados a um reator de 102 L. As alimentações ao reator foram medidas por controladores de massa-fluxo. A temperatura da corrente de alimentação foi controlada mediante uso de um trocador de calor refrigerado a glicol antes de ingresso no reator. As soluções de componente catalisador são medidas utilizando-se bombas e medidores de fluxo de massa. O reator foi operado cheio de líquido a uma pressão de aproximadamente 550 psig. Quando da saída do

reator, água e aditivo foram injetados na solução de polímero. A água hidrolisa os catalisadores, e conclui as reações de polimerização. A solução pós-reator foi então aquecida em preparação para uma desvolatização em dois estágios. O solvente e os monômeros não reagidos são removidos durante o processo de desvolatização. O fundido de polímero foi bombeado para uma matriz para corte de pelota submerso. As condições do processo estão resumidas na tabela seguinte.

	Multi-block R21	Multi-block R22
C ₂ H ₄ (lb/h) *	55.53	54.83
C ₈ H ₁₆ (lb/h)	30.97	30.58
Solvente (lb/h)	324.37	326.33
H ₂ (sccm ¹)	550	60
T (°C)	120	120
Cat A1 ² (ppm)	600	600
Fluxo Cat A1(lb/h)	0.216	0.217
Cat B2 ³ (ppm)	200	200
Fluxo cat B2(lb/h)	0.609	0.632
Conc.DEZ % em peso	3.0	3.0
Fluxo DEZ (lb/h)	0.69	1.39
Conc. cocat1(ppm)	4500	4500
Fluxo cocat1(lb/h)	0.61	0.66
Conc.cocat2(ppm)	525	525
Fluxo cocat2(lb/h)	0.33	0.66
[DEZ] ⁴ em polímero (ppm)	246	491
Taxa de polimerização ⁵ (lb/h)	84.13	82.56
Conversão ⁶ (% em peso)	88.9	88.1
Polímero (% em peso)	17.16	17.07
Eficiência ⁷	293	280

* 1 lb/h = 0,45 kg/h

¹ padrão cm³/min

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

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

⁴ ppm no produto final calculado por balanço de massa

⁵ taxa de produção de polímero

⁶ porcentagem em peso de conversão de etileno em reator

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

Maleatação de Fundido - Enxerto de MAH em Interpolímero

Olefínico numa Extrusora de Dupla Rosca

[0264] Resinas enxertadas com MAH foram preparadas num processo de extrusão reativa contínua utilizando uma extrusora de dupla rosca. As resinas utilizadas para esse processo foram AFFINITY®KC8852, AFFINITY®EG8200, Multibloco R21 e Multi-block R22, conforme acima descrito. O aparelho era uma extrusora ZSK-30 de 30 mm com uma relação de comprimento para diâmetro de 35,67. O ponto de ajuste de temperatura na extrusora era de 235°C. A taxa de rotação da rosca era de 300 rpm. As peletas de resina foram alimentadas à extrusora a uma taxa de 10 lb/h. O iniciador de peróxido era o 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano. Uma solução contendo aproximadamente 1,24% em peso de peróxido, 49,38% em peso de MAH, e 49,38% em peso de metil etil cetona, foi alimentada à extrusora a uma taxa de aproximadamente 6,17 g/min. Essa taxa de adição correspondia à adição de 4% em peso de MAH e 1000 ppm de peróxido com base na massa de resina. Uma saída de vácuo foi instalada na extremidade da extrusora para remover metil etil cetona e MAH não enxertado excedente. A resina enxertada saiu da extrusora e foi peletizada e coletada.

[0265] Aproximadamente 2,5g de cada resina enxertada foram dissolvidos em 100 ml de xileno em ebulição, e então precipitados despejando-se a solução em cinco volumes de acetona. Os sólidos foram coletados, secados e titulados para

determinar o nível de MAH enxertado. A resina EO870 continha 1,85% em peso de MAH enxertado. A resina EO875 continha 1,85% em peso de MAH enxertado. A resina Multi-Block R21 continha 1,80% em peso de MAH enxertado. A resina Multi-Block R22 continha 1,49% de MAH. As resinas enxertadas foram misturadas com uma resina de poliamida conforme discutido abaixo.

Misturas de Resina enxertada com MAH/Poliamida

Resinas enxertadas com MAH

[0266] Os dados de índice de fusão nas resinas enxertadas com MAH são mostrados abaixo.

Resina	% peso de MAH enxertado	I_2 G/10 min
1. MAH-g-AFFINITY®EG8200*	1.85	0.0912
2. MAH-g-AFFINITY®KC8852*	1.85	0.049
3. Multi-block R22 enxertada com MAH	1.49	0.2393
4. Multi-block R21 enxertada com MAH	1.80	0.1482

* resinas comparativas

I_2 : 190°C/2,16 kg

Misturas: Procedimento Representativo

[0267] Aproximadamente 454 gramas da resina enxertada com anidrido maleico (MAH-g-EO870, MAG-g-875, MAH-g-Multi-Block R22 ou MAH-g-Multi-Block R21) foi misturada em pelotas com 1816 gramas de uma poliamida (Ultramide®B-3 da BASF) alimentando ambas as resinas numa extrusora de dupla rosca Haake de 25mm a uma taxa instantânea de 2724 gramas por hora. O perfil de temperatura da extrusora foi uma constante de 250°C. A amostra coletada foi posteriormente moldada por injeção para produzir barras de teste ASTM para o teste de IZOD e de módulo de flexão. Os dados sobre Teste Mecânico estão resumidos na tabela abaixo.

Resina	Resist média flexão psi	Mod. médio flexão ksi	Mod. médio secante @ 1% ksi	Izod-temp.amb @B-3833 médio pés-libra/ pol	Izod médio J/m	Cor placas moldadas
1. MAH-g-AFFINITY@EG8200	5873	267	266	7.391	394.6	castanho
2. MAH-g-AFFINITY@KC8852	5799	265	265	10.08	537.9	castanho
3. MAH-g-Multi-block R22	5864	264	264	8.624	460.4	castanho
4. MAH-g-Multi-block R21	5463	246	246	7.346	392.2	castanho

[0268] As resinas Multi-Block de viscosidade mais baixa possuem propriedades mecânicas comparáveis ou ainda melhores, se comparadas com as resinas comparativas de viscosidade mais alta.

[0269] As resinas foram preparadas em placas moldadas por injeção e testadas quanto às propriedades de impacto. Os resultados constam da tabela abaixo.

Resina	Módulo flexão médio (ksi)	Testador impacto (30°C)	Testador impacto (temp.ambiente)	Impacto IZOD médio (J/m)
1. MAH-g-AFFINITY@EG8200	267 com desvio padrão de 6	48.62	56.99	394.6
2. MAH-g-AFFINITY@KC8852	265 com desvio padrão de 4	58.18	56.64	537.9
3. MAH-g-Multi-block R22	264 com desvio padrão de 10	68.17	63.25	460.4
4. MAH-g-Multi-block R21	246 com desvio padrão de 9	63.92	66.25	392.2

Nota: Os polímeros da Invenção (Corrida # 3 e 4) têm resistência ao impacto significativamente mais alta à baixa temperatura vs. amostras comparativas (Corrida # 1 e 2). A amostra #3 possui o melhor balanço entre alto módulo e alto impacto. Esse impacto melhorado é demonstrado tanto à temperatura ambiente como à baixa temperatura. Os corpos de

prova eram placas moldadas por injeção e o teste foi concluído utilizando-se o procedimento descrito em ASTM D 3763 (Peças moldadas por injeção). O módulo de flexão foi feito de acordo com ASTM D-790 e o impacto Izod foi feito de acordo com D-256.

[0270] Embora a invenção tenha sido descrita com respeito a um número limitado de concretizações, as características específicas de uma concretização devem ser atribuídas a outras concretizações da invenção. Nenhuma concretização representa isoladamente todos os aspectos da invenção. Em algumas concretizações, as composições ou métodos incluem numerosos compostos ou etapas não mencionadas na presente invenção. Em outras concretizações, as composições ou métodos não incluem ou são substancialmente isentos de quaisquer compostos ou etapas não enumerados na presente invenção. Há variações e modificações das concretizações descritas. Finalmente, qualquer número aqui descrito deve ser interpretado como significando um número aproximado, independentemente se a palavra "cerca de" ou "aproximadamente" seja ou não utilizada para descrever o número. As reivindicações em anexo pretendem abranger todas essas modificações e variações, incluídas no escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de compreender:
- (A) uma composição polimérica termoplástica; e
- (B) uma quantidade modificadora de impacto de um interpolímero de etileno/α-olefina, sendo que o interpolímero de etileno/α-olefina é um interpolímero em múltiplos blocos compreendendo pelo menos um bloco duro e pelo menos um bloco mole, distribuído aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica e ligados de uma forma linear, o interpolímero de etileno/α-olefina compreendendo pelo menos 50 moles por cento de etileno, e:
- (a) ter um M_w/M_n de 1,8 a 2,2, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:
- $$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2;$$
- (b) ter um M_w/M_n de 1,8 a 2,2, e exibir um calor de fusão de ΔH em J/g, e uma quantidade delta ΔT , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH tem a relação a seguir:
- $$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ maior que zero e até } 130 \text{ J/g,}$$
- $$\Delta T > 48^\circ\text{C} \text{ para } \Delta H \text{ maior que } 130 \text{ J/g,}$$
- onde o pico CRYSTAF é determinado usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo, e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF é de 30°C ;
- (c) exibir uma recuperação elástica, Re , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo, medido com película moldada por compressão do interpolímero de etileno/α-olefina, e ter uma

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

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

(d) ter um teor de comonômero da fração TREF eluindo entre 40°C e 130°C maior que ou igual a quantidade $(-0,2013)T + 21,07$, onde T é o valor numérico da temperatura de eluição de pico de fração TREF, medido em °C.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a composição polimérica termoplástica compreender um ou mais polímeros selecionados do grupo consistindo de poliuretanos, cloretos de polivinila, estirênicos, poliolefinas, policarbonatos, poliéster termoplástico, poliamidas, poliacetais e polissulfonas.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a composição polimérica termoplástica compreender polipropileno.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a composição polimérica termoplástica compreender polietileno de alta densidade.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter um M_w/M_n de 1,8 a 2,2, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação:

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

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/ α -olefina ter um

M_w/M_n de 1,8 a 2,2, e exibir um calor de fusão, ΔH em J/g e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius definida como a diferença de temperatura entre o pico DSC mais alto e o pico CRYSTAF mais alto, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH possuem as seguintes relações:

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

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

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

7. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina exibir uma recuperação elástica, Re , a 300 por cento de deformação e 1 ciclo, medido com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/α-olefina, e ter uma densidade, d , em gramas/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de Re e d satisfazem a seguinte relação quando o interpolímero de etileno/α-olefina é isento de uma fase reticulada:

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

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina ter uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, sua fração tendo um teor de comonômero molar pelo menos 5 por cento mais alto do que aquele do interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o referido interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmos comonômeros e tem um índice de fusão, densidade, e teor de comonômero molar (baseado no polímero total) dentro de 10 por

cento daquele do interpolímero de etileno/α-olefina.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender:

A) a composição polimérica termoplástica compreendendo pelo menos um polímero a base de propileno; e

B) 25 por cento em peso com base na composição total do interpolímero de etileno/α-olefina.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de a resistência ao impacto Izod com entalhe a 20°C ser pelo menos 5% maior se comparada com a mesma composição de polímero de propileno sem o interpolímero de etileno/α-olefina.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de a resistência ao impacto Izod com entalhe a 20°C ser pelo menos 10% maior se comparada com a mesma composição de polímero de propileno sem o interpolímero de etileno/α-olefina.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de a resistência ao impacto Izod com entalhe a 20°C ser pelo menos 15% maior se comparada com a mesma composição de polímero de propileno sem o interpolímero de etileno/α-olefina.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina ter sido preparado utilizando de 50 ppm a 300 ppm de agente de translado de cadeia.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de o agente de translado de cadeia ser dietil zinco.

15. Composição, de acordo com a reivindicação 9,

caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina ter uma densidade de 0,85 a 0,93 g/cm³.

16. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender:

A) uma composição polimérica termoplástica compreendendo um polietileno de alta densidade tendo uma densidade de pelo menos 0,94 g/cm³, e

B) 25 por cento em peso com base na composição total de um interpolímero de etileno/α-olefina.

17. Composição, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de a resistência ao impacto Izod com entalhe a 20°C ser pelo menos 5% maior se comparada com a mesma composição de polietileno de alta densidade sem o interpolímero de etileno/α-olefina.

18. Composição, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de a resistência ao impacto Izod com entalhe a 20°C ser pelo menos 10% maior se comparada com a mesma composição de polietileno de alta densidade sem o interpolímero de etileno/α-olefina.

19. Composição, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de a resistência ao impacto Izod com entalhe a 20°C ser pelo menos 15% maior se comparada com a mesma composição de polietileno de alta densidade sem o interpolímero de etileno/α-olefina.

20. Composição, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina ser preparado utilizando de 50 ppm a 300 ppm de agente de translado de cadeia.

21. Composição, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de o agente de translado de cadeia

ser dietil zinco.

22. Composição, de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de o interpolímero de etileno/α-olefina ter uma densidade de 0,85 a 0,93 g/cm³.

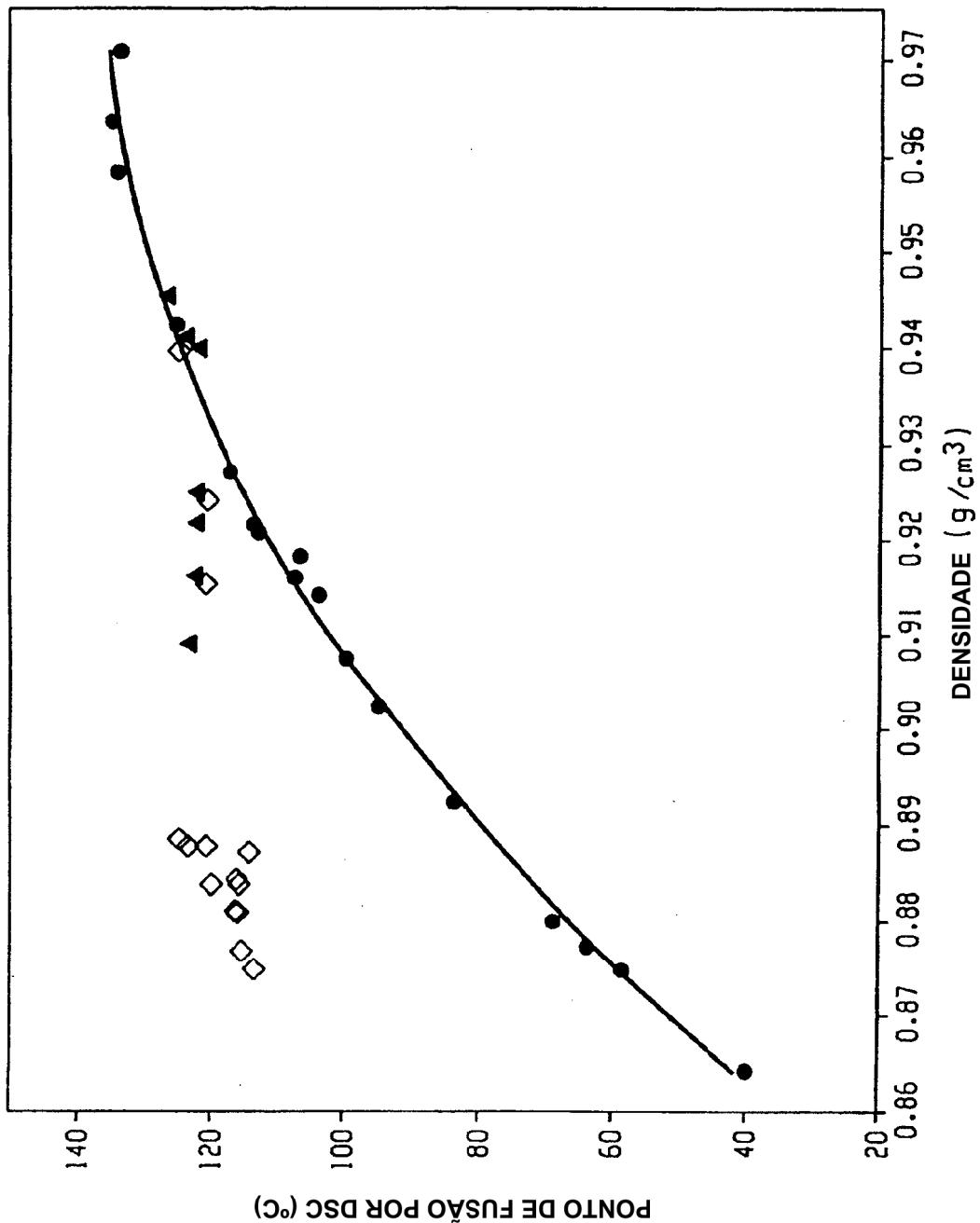
23. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-22, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de antioxidantes, fosfitos, aditivos de adesão, aditivos antiblocos, pigmentos e cargas.

24. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender:

A) a composição polimérica termoplástica, e

B) uma quantidade modificadora de impacto do interpolímero de etileno/α-olefina, sendo que o interpolímero de etileno/α-olefina tem um módulo de armazenamento a 25°C, G'(25°C), e um módulo de armazenamento a 100°C, G'(100°C), sendo que a relação de G'(25°C) para G'(100°C) está na faixa de 1:1 a 9:1.

25. Artigo, caracterizado pelo fato de ser produzido a partir da composição definida em qualquer uma das reivindicações 1-22 ou 24.



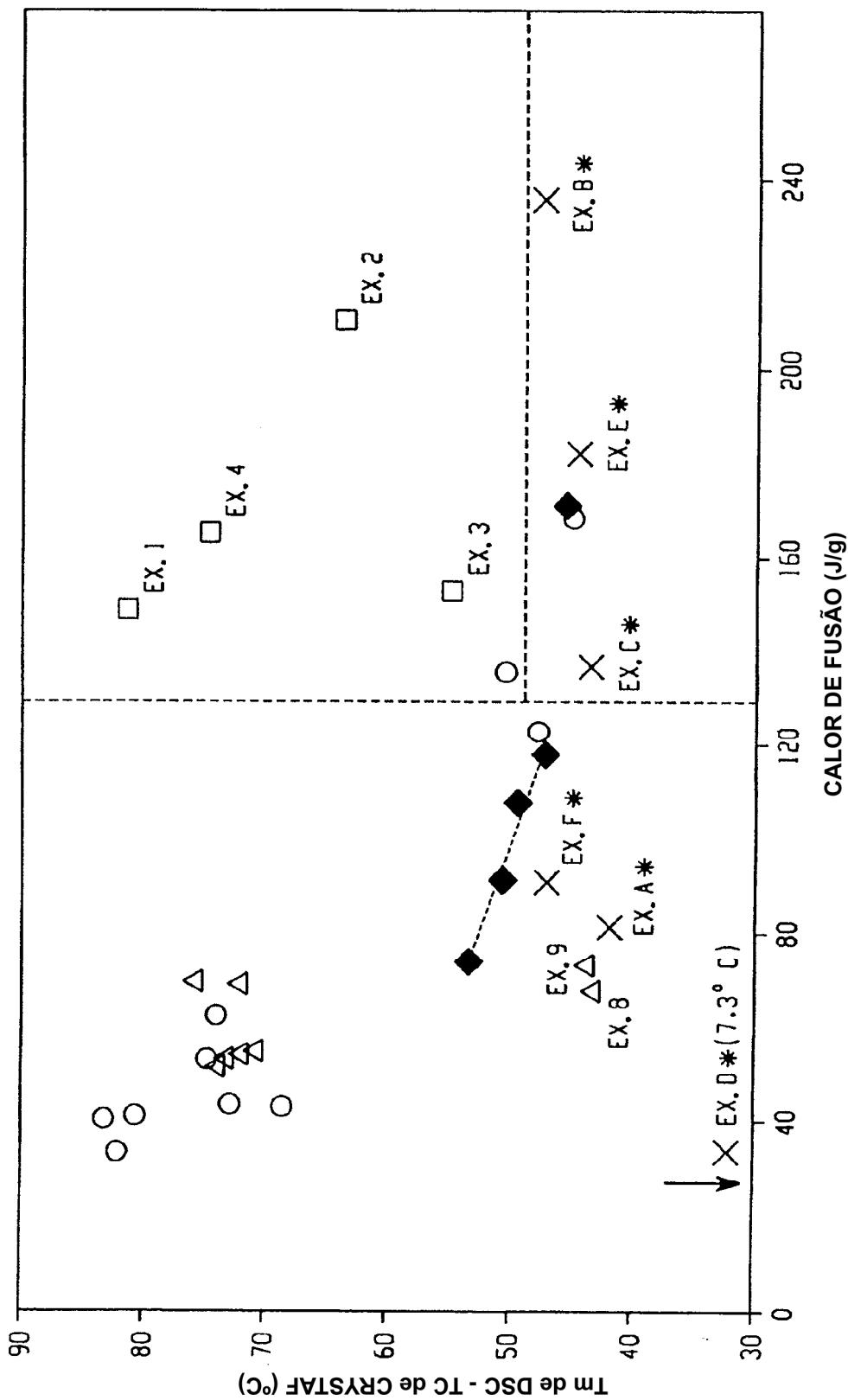


FIG.2

3/16

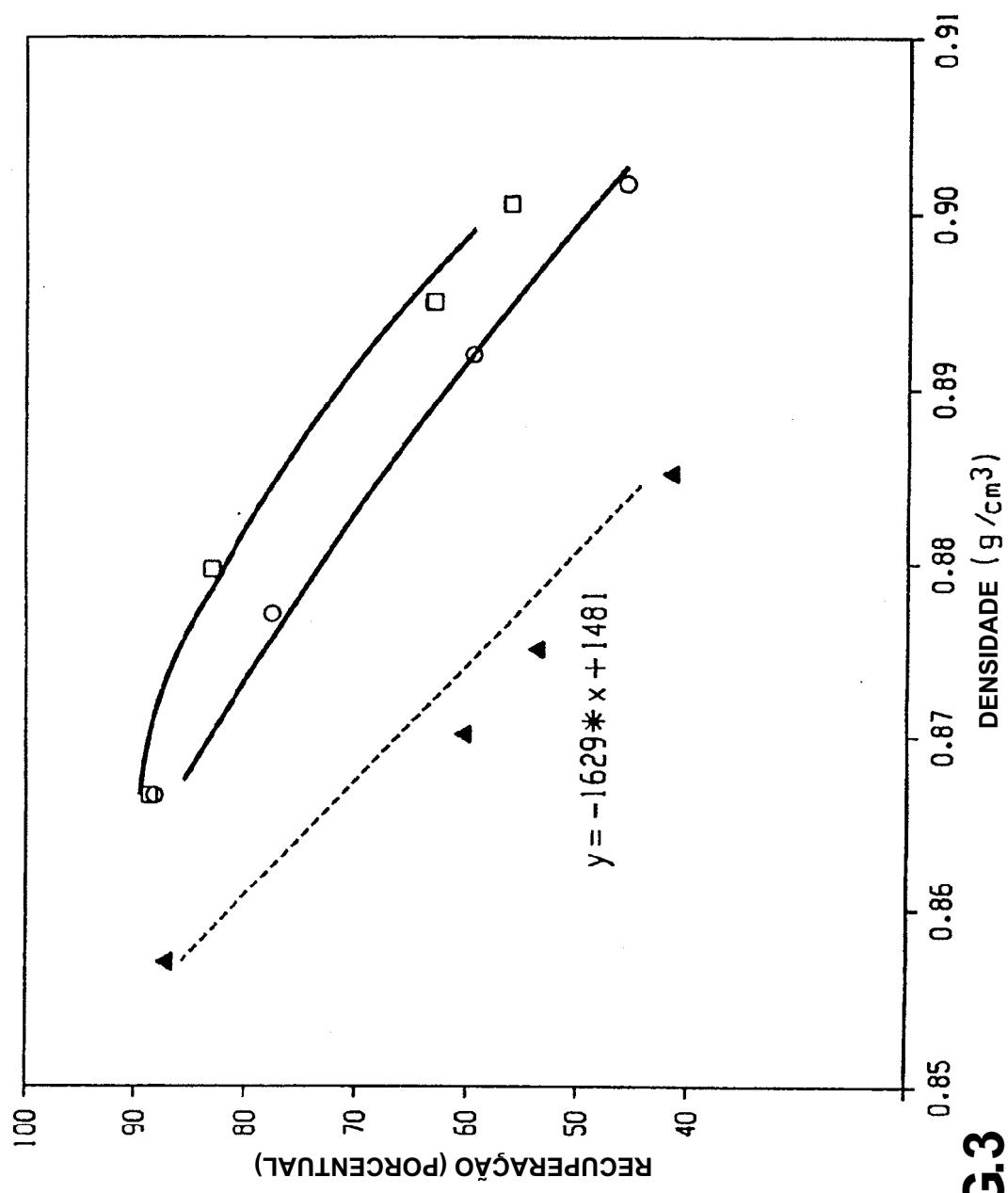


FIG.3

4/16

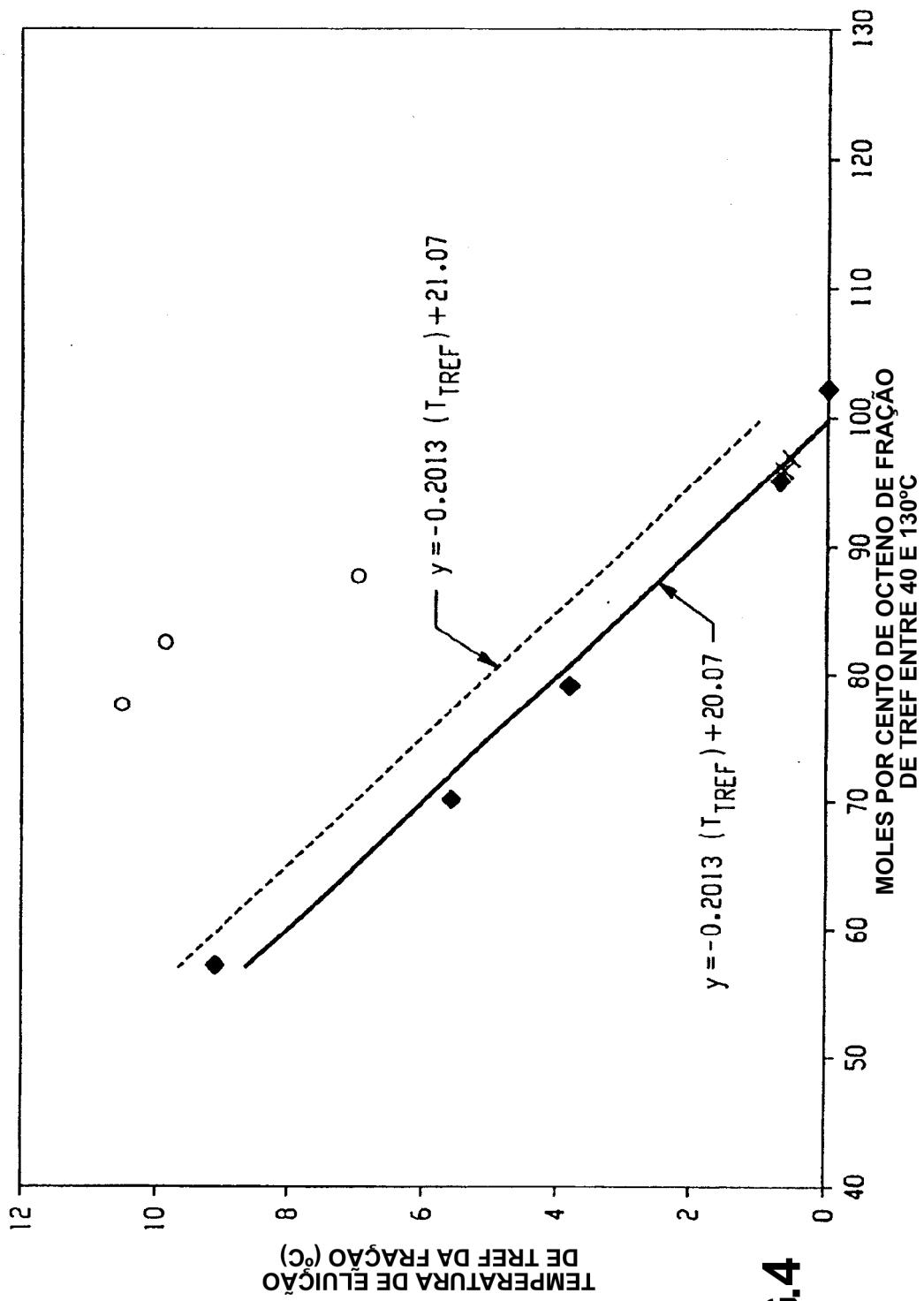


FIG.4

5/16

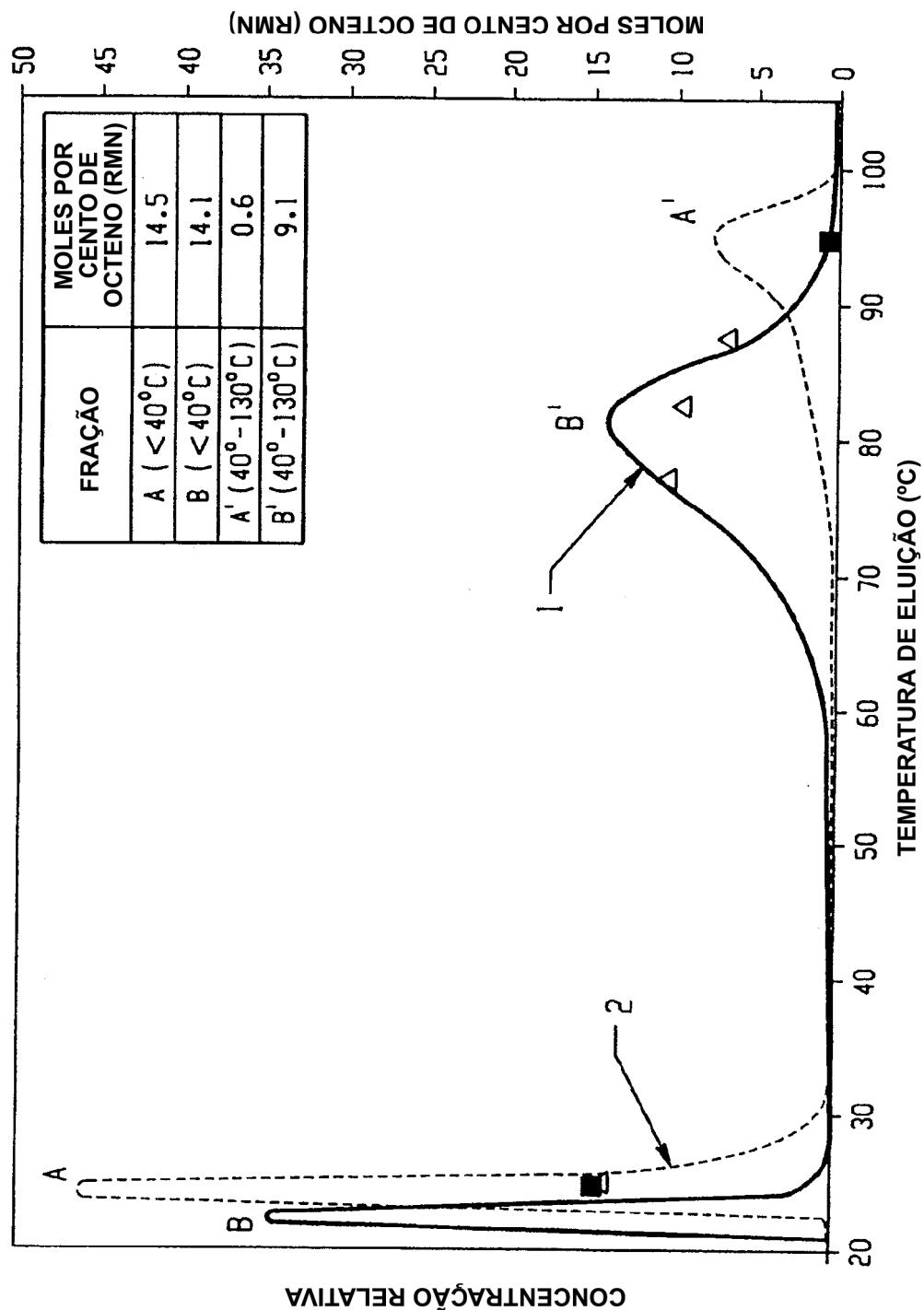


FIG.5

6/16

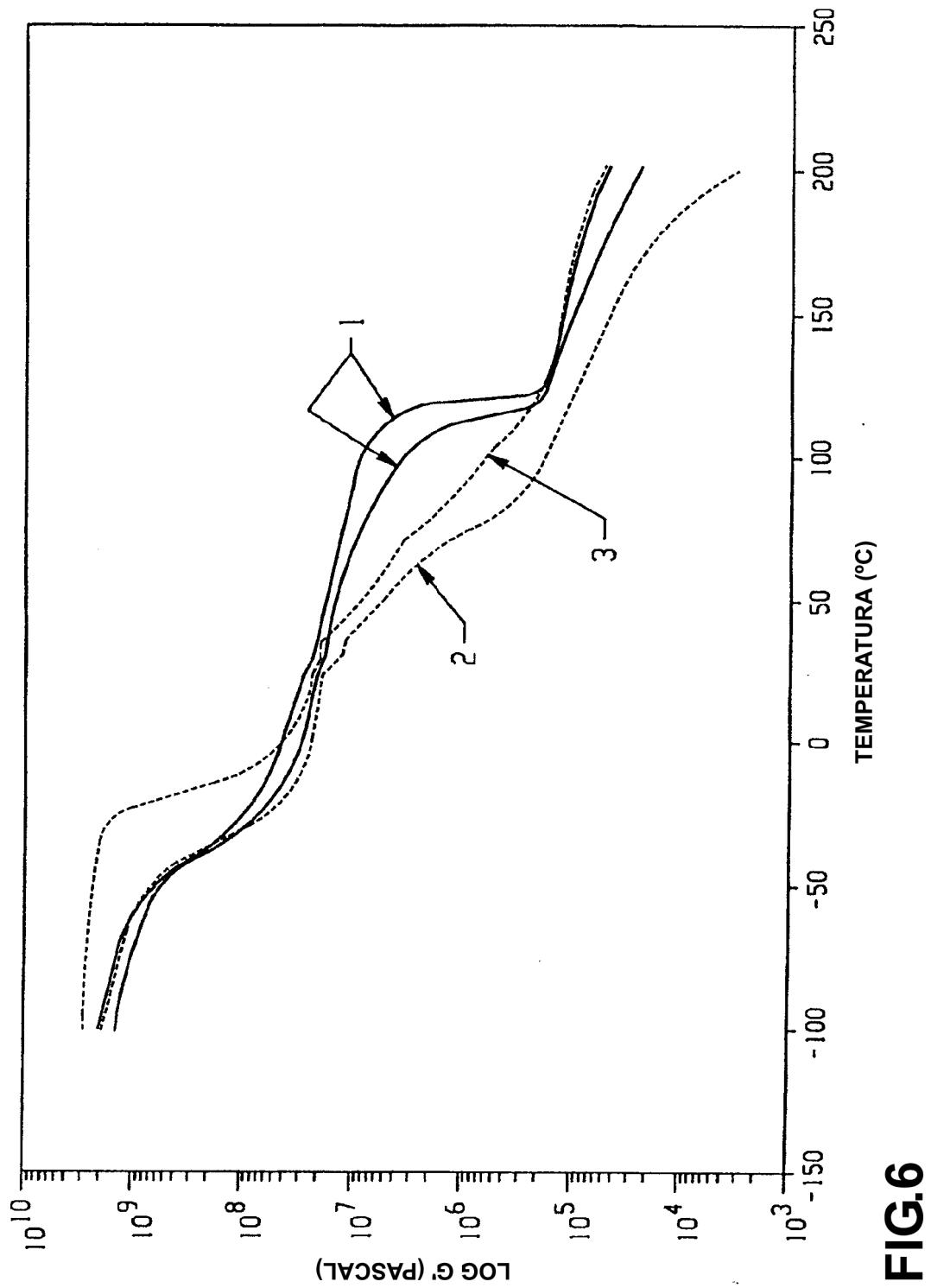
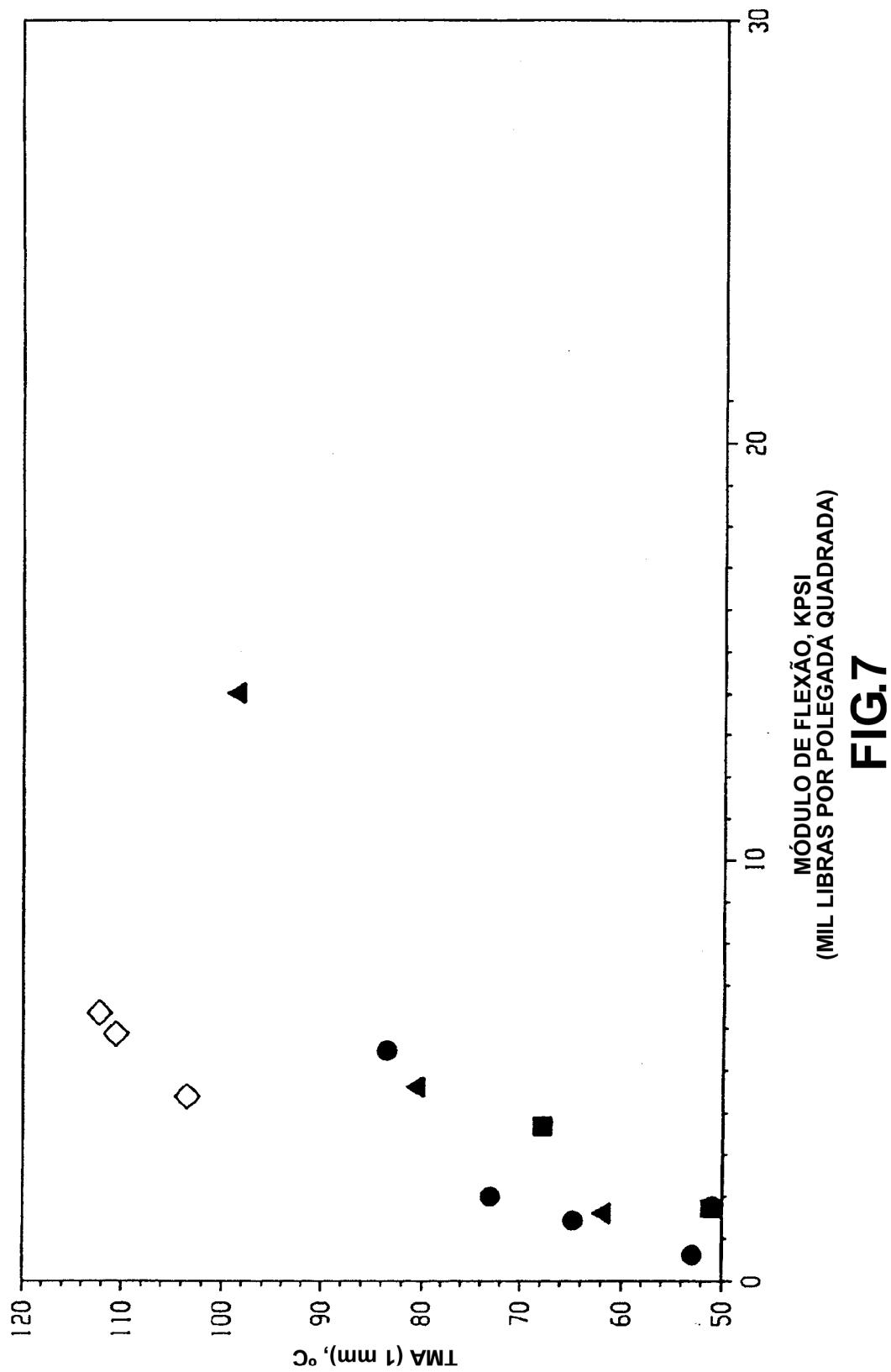


FIG.6

7/16



8/16

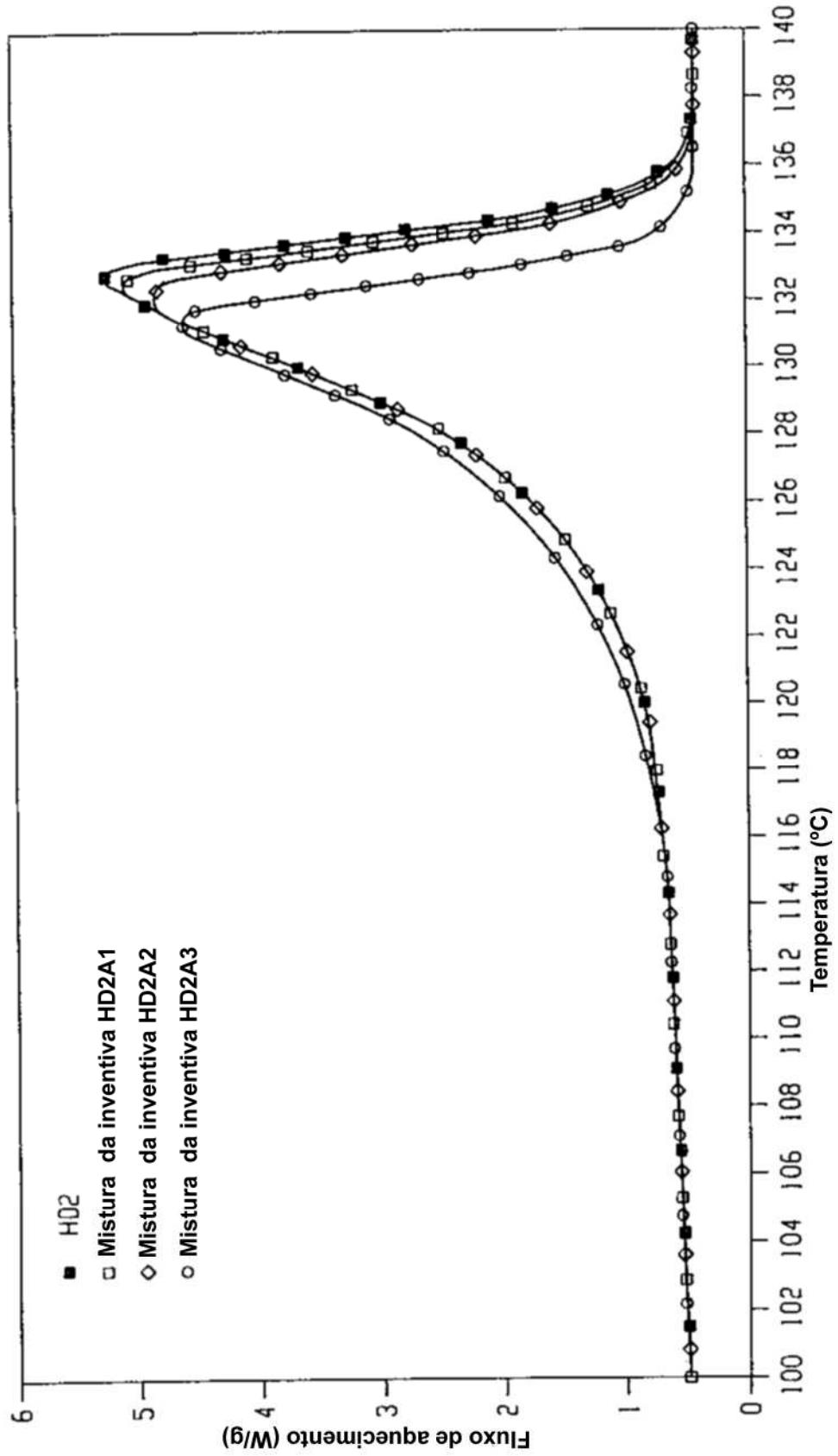


FIG.8A

9/16

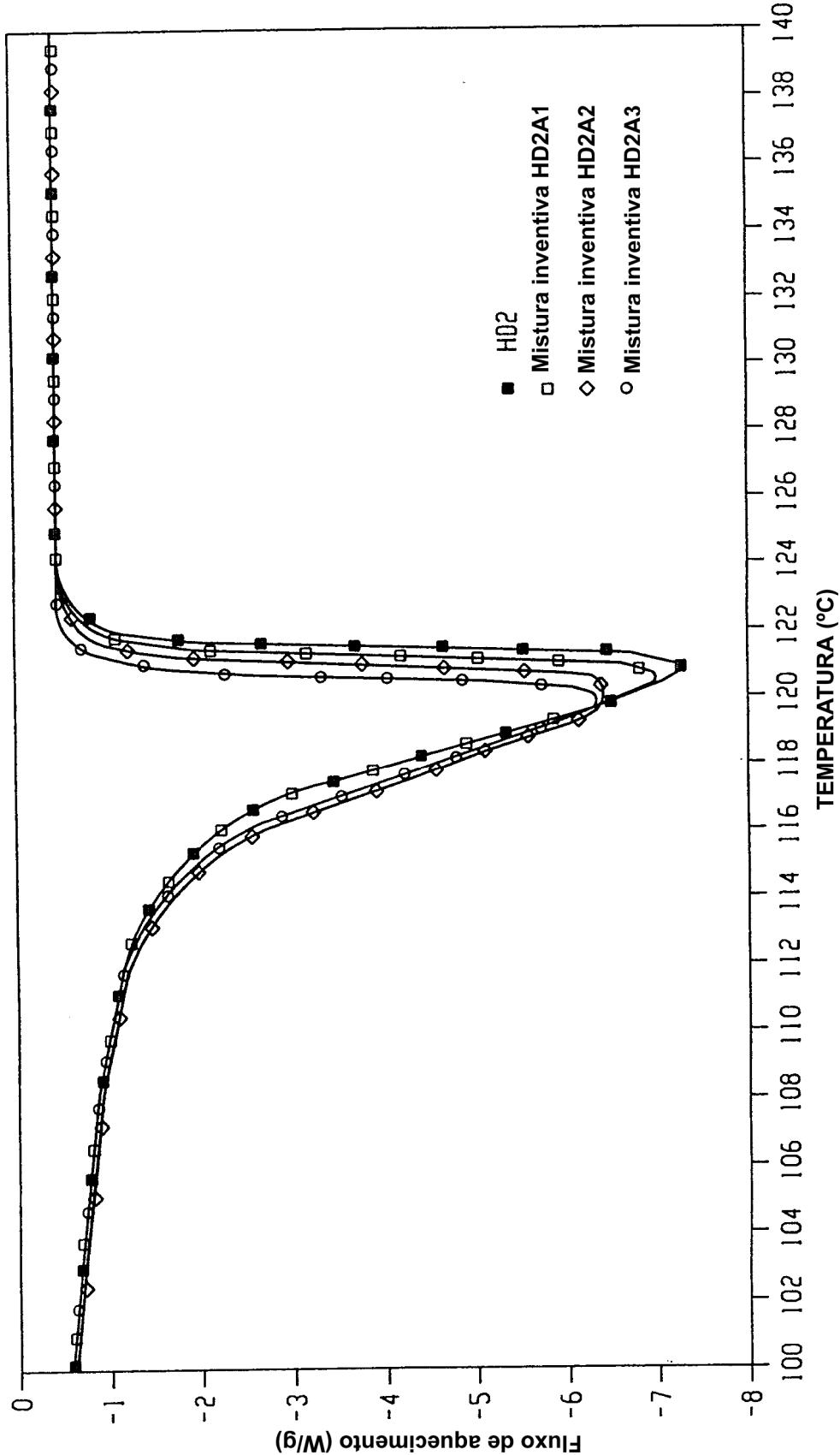


FIG.8b

10/16

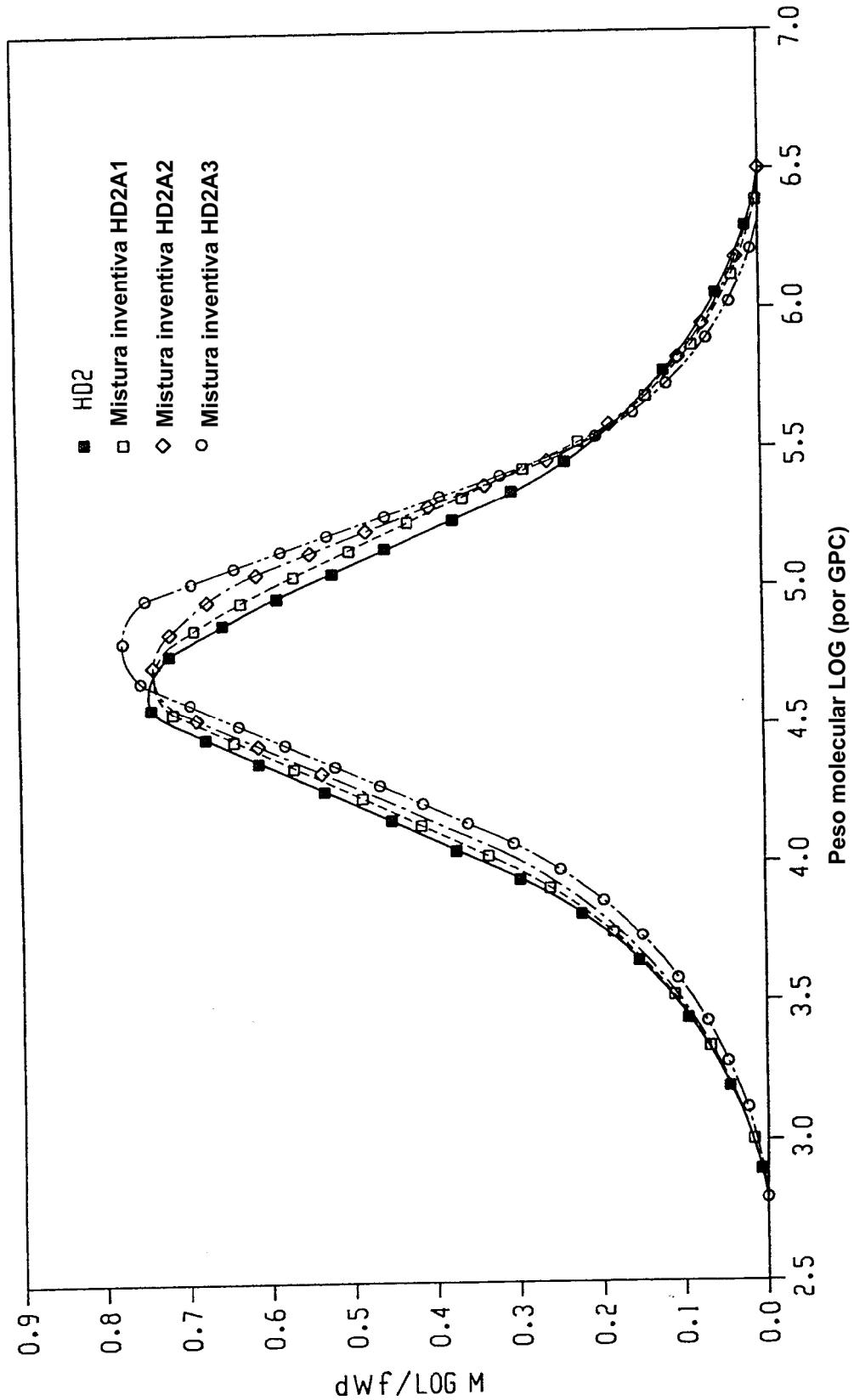


FIG.9

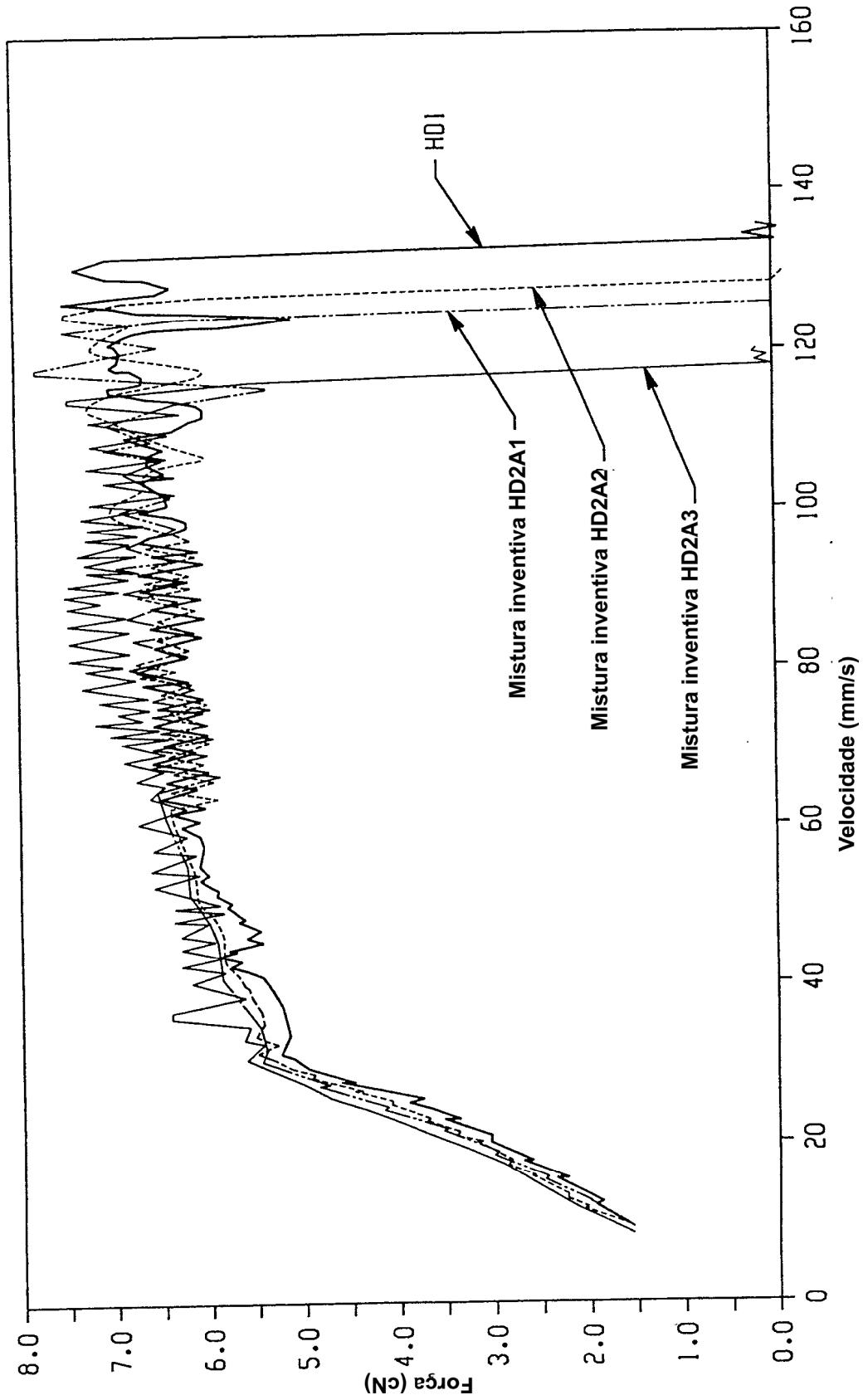


FIG. 10

12/16

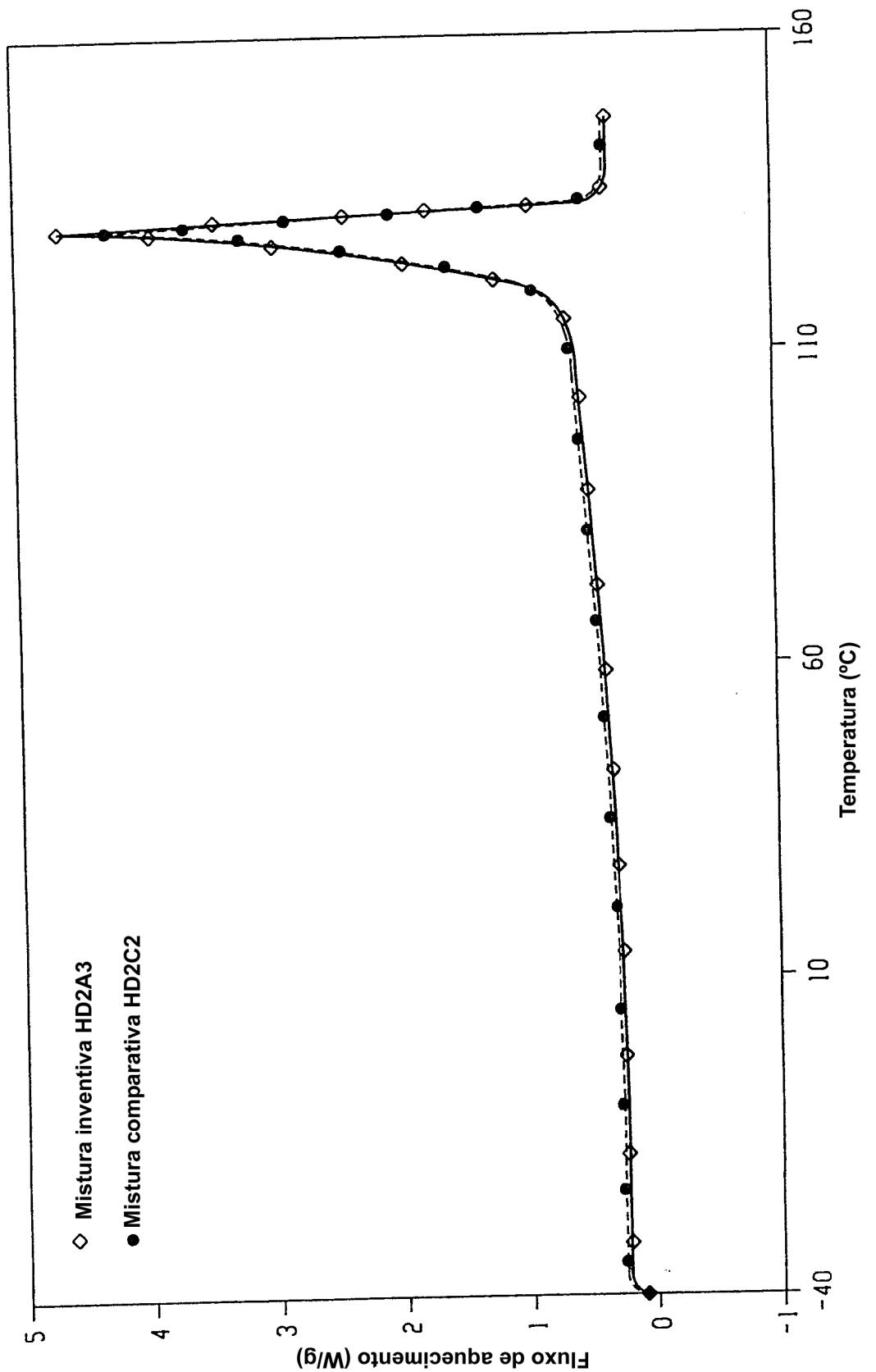


FIG.11

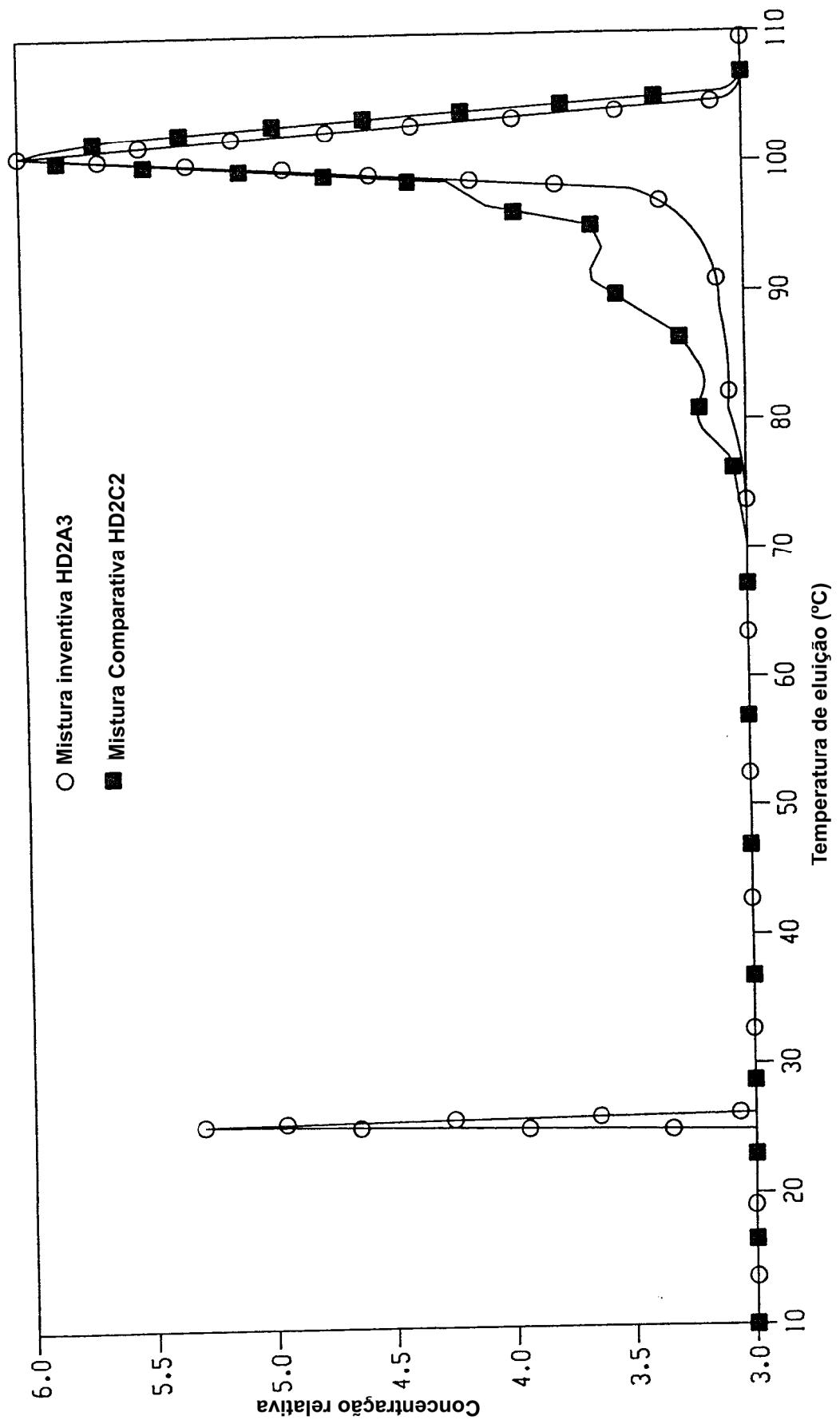
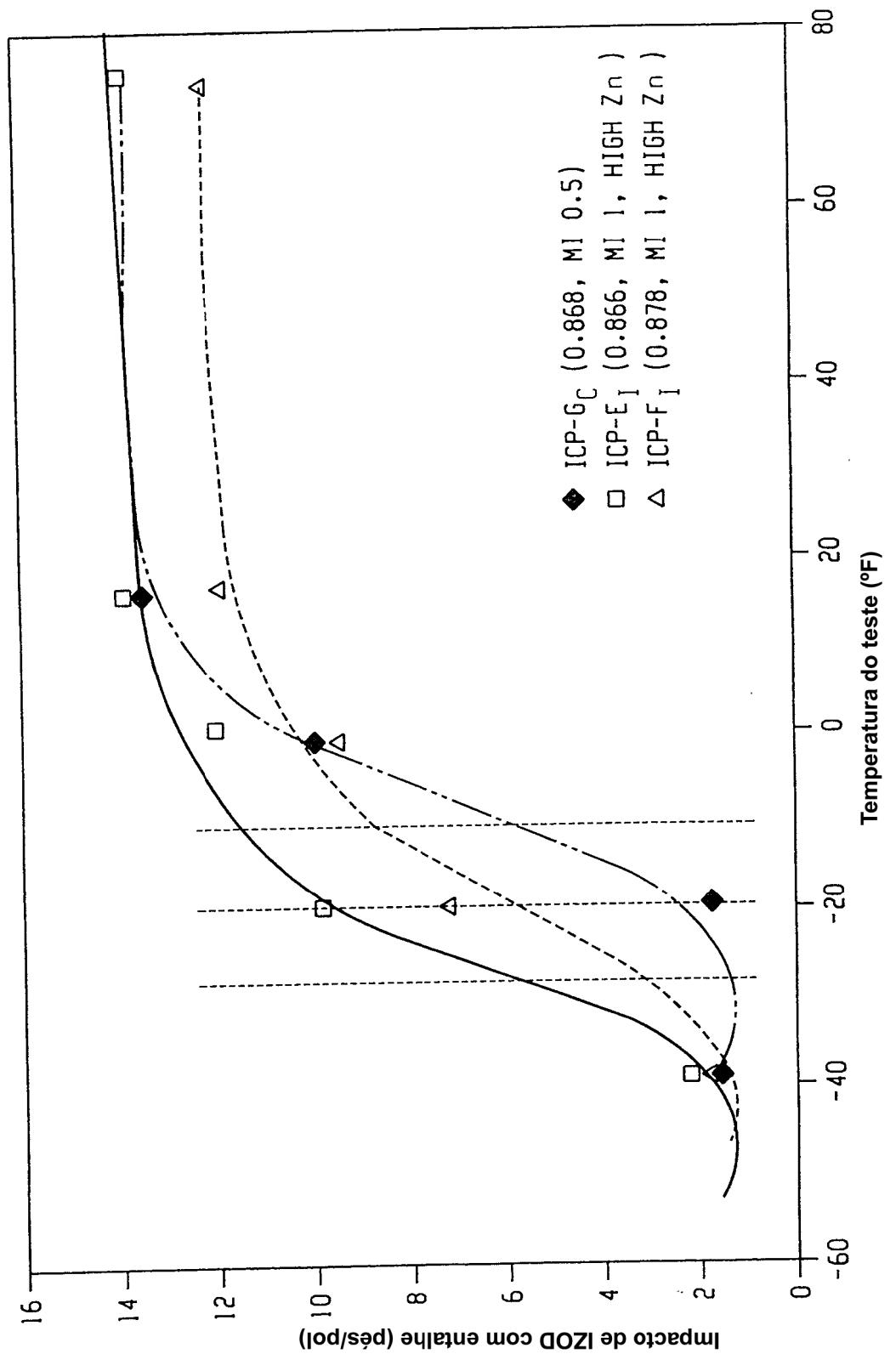


FIG.12



15/16

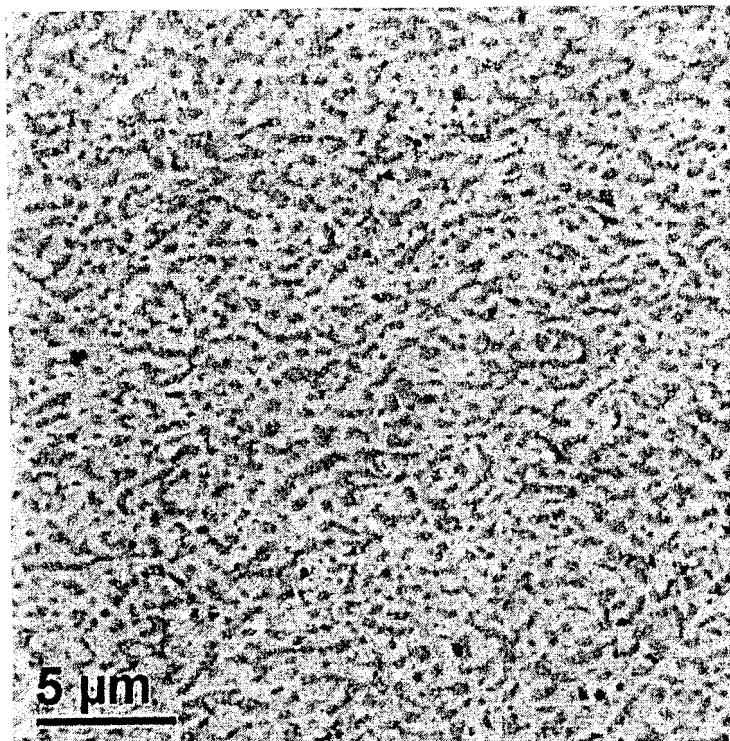


FIG.14

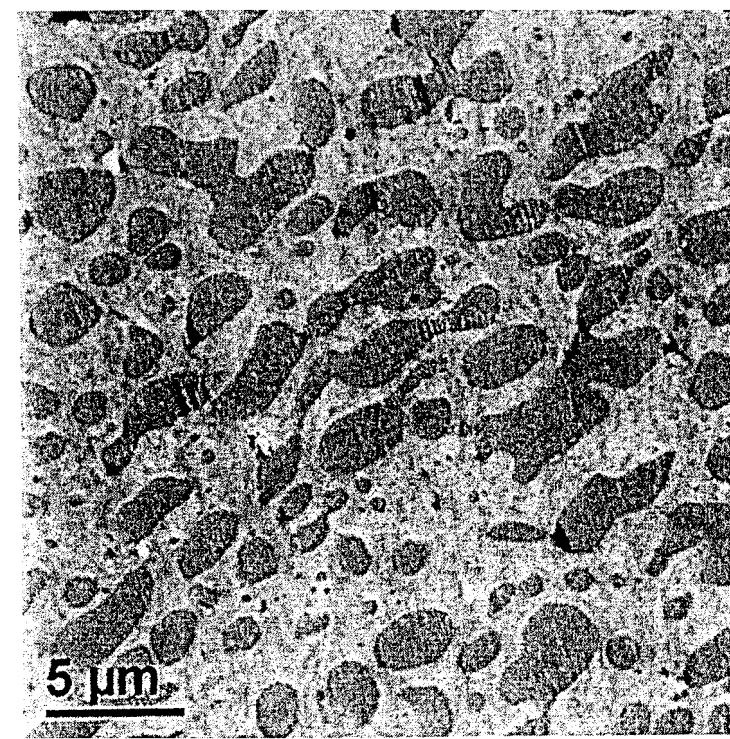


FIG.15

16/16

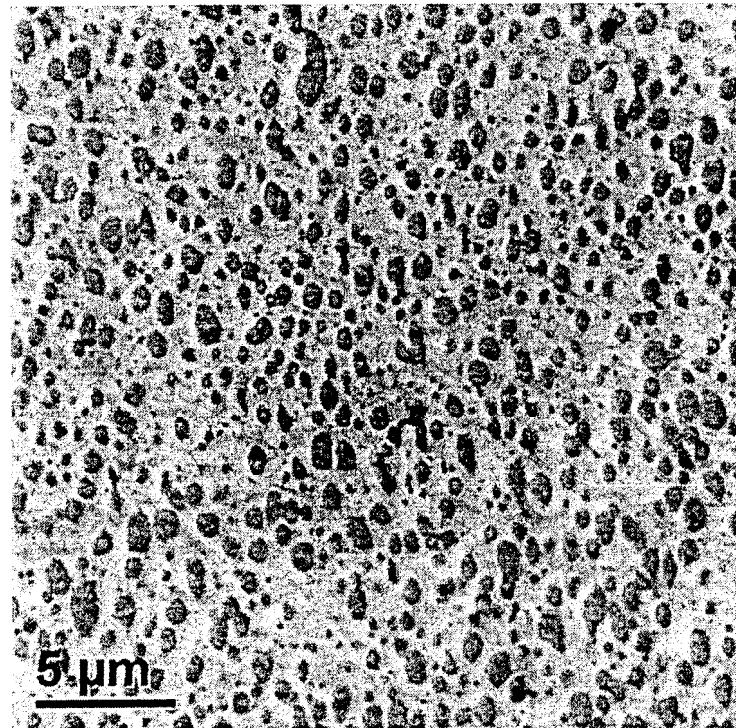


FIG.16